

ESTUDO DA REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM ALTAS  
PRESSÕES EM SOLUÇÃO AQUOSA CONTENDO  $CO_2$

Flávio Vieira Vasques de Sousa

Tese submetida ao corpo docente da coordenação dos programas de pós-graduação de engenharia 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

Orientadores: Prof. Oscar Rosa Mattos, Ph.D

Prof. Oswaldo Esteves Barcia, Ph.D.

Rio de Janeiro  
Novembro de 2020

ESTUDO DA REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM ALTAS  
PRESSÕES EM SOLUÇÃO AQUOSA CONTENDO  $CO_2$

Flávio Vieira Vasques de Sousa

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS  
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA 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

Orientadores: Oscar Rosa Mattos, Ph.D

Oswaldo Esteves Barcia, Ph.D

Aprovada por: Prof. Oscar Rosa Mattos, Ph.D

Prof. Oswaldo Esteves Barcia, Ph.D

Prof. Eduardo Ariel Ponzio, Ph.D

Prof. Adriana da Cunha Rocha, Ph.D

Javier Alejandro Carreño Velasco, Ph.D

Rio de Janeiro

Novembro de 2020

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

NOVEMBRO DE 2020

Sousa, Flávio Vieira Vasques de

Estudo da reação de evolução de hidrogênio em altas pressões em solução aquosa contendo CO<sub>2</sub> / Flávio Vieira Vasques de Sousa - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2020.

XVI, 77 p.: il.; 29,7 cm

Orientadores: Oscar Rosa Mattos

Oswaldo Esteves Barcia

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 66-73.

1. Impedância eletro-hidrodinâmica. 2. CO<sub>2</sub>. 3. Corrosão. I. Mattos, Oscar Rosa *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Dedico este trabalho primeiramente a Deus por todos os momentos que estive ao meu lado me proporcionando mais esta vitória, aos meus Orientadores pelo apoio, paciência e dedicação durante o decorrer deste trabalho, aos meus Pais (Luis Carlos e Wilma) pelo amor, carinho e ajuda demonstrados e ao meu filho Guilherme a quem amo tanto.

## **AGRADECIMENTOS**

A meus orientadores Oscar Rosa Mattos e Oswaldo Esteves Barcia por todos os ensinamentos a mim concedidos e pela grandiosa ajuda e presteza na realização desse trabalho.

A Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos por todos os ensinamentos e confiança a mim prestados durante todos esses anos de trabalhos compartilhados.

A Nathália Almeida Leite da Silva pela amizade e pela grandiosa ajuda na simulação computacional dos resultados.

A Susana Ines Losada Díaz e Ediléa Mendes de Andrade Silva pelo carinho e companheirismo durante todos os anos aqui convividos.

A Rogaciano Maia Moreira e Merlin Cristina Bandeira pela amizade e por todos os momentos em que deram força para realizar este trabalho.

A Pedro Rupf Pereira Viana pela ajuda na realização dos ensaios.

A Tatiana das Chagas Almeida pela amizade e pelas proveitosas discussões a respeito do tema dessa tese.

A todos do laboratório de Ensaios não Destrutivos, Corrosão e Soldagem - LNDC PEMM/COPPE – UFRJ - Felipe, Cleison, Julio, Anderson, Alan, André, Rodrigo e Kioshy - pelo apoio e pelos momentos de descontração durante a realização desse trabalho.

A toda minha família que me deu forças nos momentos mais difíceis da minha vida.

A todos os amigos que não foram aqui mencionados, mas que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização desse trabalho.

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

ESTUDO DA REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM ALTAS  
PRESSÕES EM SOLUÇÃO AQUOSA CONTENDO CO<sub>2</sub>

Flávio Vieira Vasques de Sousa

Novembro/2020

Orientadores: Oscar Rosa Mattos

Oswaldo Esteves Barcia

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho um novo aparato experimental foi desenvolvido para investigar a reação de evolução de hidrogênio (REH) que ocorre sobre um eletrodo de disco rotatório (EDR) de platina em soluções aquosas contendo CO<sub>2</sub> dissolvido em diferentes pressões. O trabalho foi avaliado através de uma técnica estacionária (curvas de polarização potenciodinâmica) e uma não estacionária (impedância eletro hidrodinâmica – IEHD). Um modelo teórico para este sistema foi desenvolvido levando em conta a reação de dissociação do CO<sub>2</sub>, e a simulação dos dados experimentais foi realizada utilizando o método numérico de diferenças finitas (MDF). Neste modelo, considerou-se uma nova reação (redução da água), na faixa de potencial elevado, onde o platô de corrente começa a aumentar e não se considerou qualquer outra reação catódica adicional atribuída ao CO<sub>2</sub>. Por fim, obteve-se uma concordância satisfatória entre os dados experimentais e o modelo teórico proposto.

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

HYDROGEN EVOLUTION REACTION STUDY IN HIGH PRESSURE IN  $CO_2$   
CONTAINING AQUEOUS SOLUTION

Flávio Vieira Vasques de Sousa

November/2020

Advisors: Oscar Rosa Mattos

Oswaldo Esteves Barcia

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In this work, a new experimental apparatus was developed to investigate the hydrogen evolution reaction (REH) that occurs over a platinum rotating disk electrode (RDE) in aqueous solutions containing dissolved  $CO_2$  at different pressures. This work was evaluated using a stationary technique (potentiodynamic polarization curves) and a non-stationary technique (electro-hydrodynamic impedance - EHDI). A theoretical model for this system was developed taking into account the  $CO_2$  dissociation reaction, and the simulation of the experimental data was performed using the finite difference numerical method (FDM). In this model, a new reaction (water reduction) was considered, in the high potential range, where the current plateau begins to increase and no other additional cathodic reaction attributed to  $CO_2$  was considered. Finally, a satisfactory agreement was obtained between the experimental data and the proposed theoretical model.

## Sumário

CAPÍTULO I.....	1
I – INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO II.....	4
II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
<b>II.1 – A Química do <math>CO_2</math> em <math>H_2O</math></b> .....	4
<b>II.2 – Principais Parâmetros que Afetam a Corrosão pelo <math>CO_2</math></b> .....	13
II.2.1 - Efeito do pH.....	13
II.2.2 – Efeito da Temperatura.....	17
II.2.3 – Efeito da Pressão Parcial de $CO_2$ .....	19
II.2.4 – Efeito de Ácidos Orgânicos.....	24
CAPÍTULO III .....	27
III – MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
<b>III.1– Montagem do Sistema de Testes</b> .....	28
<b>III.2– Curvas de polarização e de IEHD</b> .....	30
CAPÍTULO IV .....	32
IV – RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....	32
<b>IV.1– Certificação do Sistema Experimental</b> .....	32
<b>IV.2 – Resultados experimentais estacionários</b> .....	33
IV.2.1 - Sistema Pressurizado Usando $N_2$ .....	33
IV.2.2 - Sistema Pressurizado com $CO_2$ .....	35
CAPÍTULO V.....	39
V – MODELO USADO PARA SIMULAR OS RESULTADOS.....	39
<b>V.1– Região de Baixa Polarização</b> .....	39
<b>V.2– Região de Altas Polarizações</b> .....	43
<b>V.3– Cálculo Teórico da Corrente Limite <math>i_L</math></b> .....	44
<b>V.4– Obtenção da Corrente <math>i_{k2}</math></b> .....	51
<b>V.5– Cálculo da IEHD</b> .....	56
CAPÍTULO VI.....	64
VI – CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	65
CAPÍTULO VII.....	66
VII – TRABALHOS FUTUROS .....	66

CAPÍTULO VIII.....	66
VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66
APENDICE A.....	74

## ÍNDICE DAS FIGURAS

### CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

<b>Figura 1:</b> Diagrama de fases do $CO_2$ .....	4
<b>Figura 2:</b> Efeito do $CO_2$ sobre a corrente limite obtida com eletrodo de cilindro rotatório em pH = 4, 3% NaCl, $pCO_2 = 1$ bar, $t = 20$ °C e aço St52.....	8
<b>Figura 3:</b> Ilustração de curvas de polarização hipotéticas esperadas para um pH constante; linhas catódicas para três concentrações de ácido fraco (vermelha> verde> laranja). Linha azul representa a reação anódica. a) Mecanismo de redução direta [9], b) Mecanismo de efeito tampão [21]	9
<b>Figura 4:</b> Esquema do sistema modelado.....	11
<b>Figura 5:</b> Variação do pH em função da pressão total e da temperatura.....	13
<b>Figura 6:</b> Efeito do pH em solução de 3% de NaCl acidificado com HCl, $pN_2=1$ bar, $T=20$ °C, 1000 rpm.....	15
<b>Figura 7:</b> Efeito do pH em solução de 3% de NaCl acidificado com HCl, $pCO_2=1$ bar, $T=20$ °C, 1000 rpm.....	15
<b>Figura 8:</b> Comparação da corrente de transferência de carga em aço 304 em diferentes pHs, sem $CO_2$ , 25 °C, 3% de NaCl, 1000 rpm.....	16
<b>Figura 9:</b> Comparação da corrente de transferência de carga em aço 304 em diferentes $pCO_2$ , 25 °C, 3% de NaCl, pH = 4, 800 rpm.....	17
<b>Figura 10:</b> Efeito da temperatura sobre a taxa de corrosão por perda de massa para várias pressões parciais de $CO_2$ .....	19
<b>Figura 11:</b> Efeito da pressão parcial de $CO_2$ sobre as taxas de corrosão e precipitação para $T = 50$ °C, pH = 6, $CFe^{2+}=1$ ppm, $V=1$ m/s e diâmetro do tubo = 0,01 m.....	20
<b>Figura 12:</b> Efeito da pressão parcial de $CO_2$ sobre supersaturação superficial e pH superficial para $T = 50$ °C, pH = 6, $CFe^{2+} = 1$ ppm, $V = 1$ m/s e diâmetro do tubo = 0,01 m.....	21
<b>Figura 13:</b> Efeito da pressão parcial de $CO_2$ sobre a taxa de corrosão estabilizada para $pH \leq 5,2$ , 90 °C e 1% NaCl.....	22
<b>Figura 14:</b> Efeito da pressão parcial de $CO_2$ sobre as curvas potenciodinâmica para 1,0 m/s, $T=60$ °C, pH=5,0 e 3-20 bar de $CO_2$ .....	23

<b>Figura 15:</b> Curvas de polarização anódica em 0,1 M NaCl, 0,5 mV/s de velocidade de varredura em aço carbono X65, T = 30 °C, pH = 4,0 e 0-5 bar de CO <sub>2</sub> .....	24
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

### CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

<b>Figura 16:</b> Exemplo de um sistema de eletrodo de disco rotatório.....	27
-----------------------------------------------------------------------------	----

<b>Figura 17:</b> Montagem do sistema de testes. Autoclave completa com entrada e saída de gás, sistema de aquecimento e pressurização.....	29
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<b>Figura 18:</b> Detalhe interno da autoclave mostrando os eletrodos.....	29
----------------------------------------------------------------------------	----

### CAPÍTULO IV – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

<b>Figura 19:</b> Resultados clássicos para a redução do Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> em 1 mol/L de KCl, atestando o novo sistema experimental para 1 ou 40 bar de N <sub>2</sub> . (a) Curvas de polarização, (b) Gráfico de Levich, (c) ângulo de fase vs. frequência adimensional e (d) amplitude normalizada vs. frequência adimensional. Dados teóricos calculados usando F = 96485,33 C/mol, c(∞) = 0,005 mol/L, Sc = 1200, D = 0,765 x 10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> /s, ν = 0,0094 cm <sup>2</sup> /s.....	33
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<b>Figura 20:</b> Curvas de polarização obtidas usando 0,01 mol/L de K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> em duas pressões de N <sub>2</sub> .....	34
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<b>Figura 21:</b> Gráficos da corrente limite catódica de hidrogênio para 1 e 40 bar de N <sub>2</sub> . (pH = 4,0). Dados teóricos calculados usando F = 96.485,33 C/mol, C(∞) = 1,39 x 10 <sup>-4</sup> mol/L, D = 9,3 x 10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> /s, ν = 0,01 cm <sup>2</sup> /s.....	34
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<b>Figura 22:</b> Curvas de polarização para as pressões de 1 bar e 5 bar de CO <sub>2</sub> .....	35
----------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<b>Figura 23:</b> Curvas de polarização para as pressões de 10 bar e 20 bar de CO <sub>2</sub> .....	36
------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<b>Figura 24:</b> Curvas de polarização para as pressões de 30 bar e 40 bar de CO <sub>2</sub> .....	37
------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

## CAPÍTULO V – MODELO PARA SIMULAÇÃO DOS RESULTADOS

<b>Figura 25:</b> Gráfico de Tafel da parte cinética da corrente catódica ( $i_{k1}$ ) em solução saturada de $CO_2$ para pressões de (a) 1 bar e (b) 5 bar.....	40
<b>Figura 26:</b> Gráfico de Tafel da parte cinética da corrente catódica ( $i_{k1}$ ) em solução saturada de $CO_2$ para pressões de (a) 10 bar e (b) 20 bar.....	41
<b>Figura 27:</b> Gráfico de Tafel da parte cinética da corrente catódica ( $i_{k1}$ ) em solução saturada de $CO_2$ para pressões de (a) 30 bar e (b) 40 bar.....	42
<b>Figura 28:</b> Pressão versus o coeficiente angular de $\log i = A.E + B$ ; (b) pressão versus o coeficiente linear de $\log i = A.E + B$ .....	43
<b>Figura 29:</b> Curvas experimentais com os patamares de corrente limite $i_L$ (-----) calculados: (a) 1 bar e (b) 5 bar.....	48
<b>Figura 30:</b> Curvas experimentais com os patamares de corrente limite $i_L$ (-----) calculados: (a) 10 bar e (b) 20 bar.....	49
<b>Figura 31:</b> Curvas experimentais com os patamares de corrente limite $i_L$ (-----) calculados: (a) 30 bar e (b) 40 bar.....	50
<b>Figura 32:</b> (a) $i_L$ versus $\Omega^{1/2}$ em função da pressão e (b) $i_L^{-1}$ versus $\Omega^{-1/2}$ em função da pressão.....	51
<b>Figura 33:</b> (a) pressão versus o coeficiente angular de $\log i = C.E + G$ ; (b) pressão versus o coeficiente linear de $\log i = C.E + G$ .....	53
<b>Figura 34:</b> Curvas de polarização medidas em (a) 1 bar de $CO_2$ e (b) 5 bar de $CO_2$ em diferentes velocidades de rotação. Os símbolos estão representando os dados experimentais e as curvas correspondendo ao modelo desenvolvido são plotados como linha sólida ( $i_{k2}$ ) e pontilhada ( $i_L$ ).....	54
<b>Figura 35:</b> Curvas de polarização medidas em (a) 10 bar de $CO_2$ e (b) 20 bar de $CO_2$ em diferentes velocidades de rotação. Os símbolos estão representando os dados experimentais e as curvas correspondendo ao modelo desenvolvido são plotados como linha sólida ( $i_{k2}$ ) e pontilhada ( $i_L$ ).....	55
<b>Figura 36:</b> Curvas de polarização medidas em (a) 30 bar de $CO_2$ e (b) 40 bar de $CO_2$ em diferentes velocidades de rotação. Os símbolos estão representando os dados experimentais e as curvas correspondendo ao	

<p>modelo desenvolvido são plotados como linha sólida (<math>i_{k2}</math>) e pontilhada (<math>i_L</math>).....</p>	56
<p><b>Figura 37:</b> Comparação entre dados experimentais em função da pressão. Amplitude normalizada vs. Frequência adimensional (esquerda) e ângulo de fase vs. Frequência adimensional (direita) para 120 rpm, 240 rpm e 360 rpm de velocidade de rotação.....</p>	61
<p><b>Figura 38:</b> Comparação entre dados experimentais em função da pressão de <math>CO_2</math>. Amplitude normalizada vs. frequência adimensional (esquerda) e ângulo de fase vs. frequência adimensional (direita) para 1 bar, 10 bar e 40 bar de <math>CO_2</math>. Linhas sólidas = simulação, pontos = dados experimentais.....</p>	62

## ÍNDICE DE TABELAS

### CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

<b>Tabela 1:</b> Reações químicas encontradas no sistema $CO_2-H_2O$ .....	5
----------------------------------------------------------------------------	---

### CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

<b>Tabela 2:</b> pH e concentração de algumas espécies na fase líquida.....	30
-----------------------------------------------------------------------------	----

### CAPÍTULO V – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

<b>Tabela 3:</b> Variação das concentrações (mol/L) e viscosidade (cP) com a pressão	46
<b>Tabela 4:</b> Parâmetros independentes da pressão utilizados na simulação.....	47
<b>Tabela 5:</b> Parâmetros ajustados através das equações V.20 ou V.21	52
<b>Tabela 6:</b> Coeficientes angular e linear de $\log(i_{k2})$ .....	53

## LISTA DE SÍMBOLOS

$b$  – Coeficiente catódico de Tafel (V)

$C_i$  – Concentração da Espécie  $i$ , (mol/cm<sup>3</sup>)

$C_{H^+(z=0)}$  - Concentração do próton na superfície do eletrodo (mol.cm<sup>-3</sup>)

CO<sub>2</sub> – Gás Carbônico

CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> - Íon Carbonato

$D_i$  = Coeficiente de Difusão da Espécie  $i$ , (cm<sup>2</sup>/s)

$E$  – Potencial de Eletrodo versus Eletrodo de Sulfato Saturado, (V)

EDR – Eletrodo de Disco Rotatório

$F$  – Constante de Faraday, 96.485,33 C/equiv.

$H(\xi)$  – Componente Estacionário Adimensional da Velocidade Axial

H<sup>+</sup> - Íon Hidrogênio

H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Ácido Carbônico

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> - Íon Bicarbonato

HCl – Ácido Clorídrico

H<sub>2</sub>O – Água

HAc – Ácido Acético

$HCO_2$  – Constante de Henry

H<sub>2</sub>S – Ácido Sulfídrico

IEHD – Impedância Eletro-hidrodinâmica

$i$  = Densidade de Corrente Calculada, A/cm<sup>2</sup>

$i_L$  = Densidade de Corrente Limite, A/cm<sup>2</sup>

$i_k$  = Corrente de Transporte de Carga

$J_{H^+}$  - Fluxo de prótons na superfície do eletrodo (mol.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>)

$k_{cat}$  – Constante de velocidade catódica (mol<sup>1/2</sup>.cm<sup>-1/2</sup>.s<sup>-1</sup>)

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Sulfato de Potássio

MDF – Método de Diferenças Finitas

NaCl – Cloreto de Sódio

OH<sup>-</sup> - Íon Hidroxila

$p$  – Frequência Adimensional,  $\omega/\Omega$

PCO<sub>2</sub> – Pressão Parcial do CO<sub>2</sub>

REH – Reação de Evolução de Hidrogênio

R – Constante Universal dos Gases, 8,3143 J/mol.K

Sc – Número de Schmidt, ( $= \nu/D$ )

$v_r$  – Componente Radial da Velocidade do Fluido, cm/s

$v_\theta$  – Componente Angular da Velocidade do Fluido, cm/s

$v_z$  – Componente Axial da Velocidade do Fluido, cm/s

z – Distância Axial da Coordenada Cilíndrica, cm

$Z_{EHD}$  – Impedância Eletro-hidrodinâmica,  $\Omega \cdot \text{cm}^2$

$\nu$  – Viscosidade Cinemática do Líquido ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$\Omega$  – velocidade de Rotação Angular do Eletrodo (rad/s)

$\xi$  - Distância Axial Adimensional da Superfície do Eletrodo, ( $= (\Omega/\nu)^{1/2} z$ )

$\partial$  – Símbolo de Derivada Parcial

$\sim$  – Componente não estacionária

## CAPÍTULO I

### I – INTRODUÇÃO

A corrosão na sociedade moderna é um dos principais problemas desafiadores das indústrias. A maioria dos projetos industriais nunca pode ser feito sem levar em consideração o efeito da corrosão na vida útil dos equipamentos. Não considerar este efeito pode resultar em catástrofes imensas, com perdas humanas e ambientais irreparáveis. Em empresas petrolíferas, por exemplo, a corrosão pode provocar o rompimento de gasodutos, com derramamentos de petróleo em grandes proporções, o que resulta em uma poluição ambiental que, muitas vezes, é irreparável, gerando danos ecológicos em grande escala [1].

Na grande maioria dos casos, a corrosão envolvida na indústria de petróleo e gás está relacionada a presença de gás carbônico ( $CO_2$ ) dissolvido no petróleo, mais pronunciadamente em campos offshore. Esse tipo de corrosão é um problema reconhecido desde 1940 e se tornou mais pronunciado após a descoberta de enormes reservas de petróleo e gás na camada do pré-sal [2–4]. Quando este gás entra em contato com água, ele reage formando o ácido carbônico ( $H_2CO_3$ ), sua espécie corrosiva mais bem conhecida. O mecanismo de corrosão do aço pelo  $CO_2$  pode ser considerado como um dos mais estudados em sistemas de corrosão, o que permite que se faça uma previsão de sua corrosividade [5,6].

Verifica-se que um grande número de modelos de previsão para corrosão do aço carbono pelo  $CO_2$  foi desenvolvido nos últimos anos por companhias de petróleo e instituições de pesquisa. Entretanto, resultados muito diferentes podem ser obtidos quando estes modelos são executados, considerando um mesmo caso. Isso ocorre devido às diferentes filosofias utilizadas no desenvolvimento desses modelos. Vários deles são baseados em correlações empíricas com dados laboratoriais. Outros, são baseados em dados de campo. Tem-se também alguns que são baseados em modelagem mecanicista de diferentes reações químicas e de transporte envolvidas na corrosão pelo  $CO_2$  do aço carbono. Estes modelos mecanicistas são geralmente ajustados aos dados laboratoriais, mas isso, até certo ponto, enquanto os modelos de dados de laboratório e de campo costumam ter algumas equações mecanicistas como ponto de partida [7].

Muitos estudos ainda estão sendo realizados, seja para aprimorar os modelos já existentes ou para desenvolver novos modelos de predição da corrosão pelo  $CO_2$ . Os

estudos para o desenvolvimento de modelos mecanicistas envolvem a investigação de reações anódicas e catódicas, sendo realizados por um número enorme de pesquisadores. Estes modelos ainda permanecem pouco entendidos [7-20], entretanto, sabe-se que as reações catódicas e anódicas na superfície do metal são reações definidoras do processo de corrosão como um fenômeno heterogêneo. Apesar das pesquisas de longo prazo serem focadas nas reações eletroquímicas envolvidas na corrosão do  $CO_2$ , os modelos preditivos se baseiam nas melhores hipóteses sobre os mecanismos exatos de reação [5].

Muitas são as dificuldades experimentais encontradas ao tentar se obter resultados confiáveis, que possam ser utilizados em modelos de predição da corrosão. Como na grande maioria dos casos, os sistemas envolvidos na corrosão pelo  $CO_2$  estão submetidos a altos valores de pressão, é de grande interesse realizar testes confiáveis em pressões elevadas, buscando chegar o mais próximo possível da realidade de campo.

Na literatura, além de não ser muito comum encontrar trabalhos envolvendo ensaios de corrosão pelo  $CO_2$  em altas pressões, a grande maioria deles envolve apenas técnicas eletroquímicas estacionárias para avaliação das reações catódicas envolvidas no processo de corrosão [21-26]. Neste atual trabalho, considerou-se apenas o mecanismo catódico da corrosão pelo  $CO_2$ . Este mecanismo foi estudado através de um sistema desenvolvido em laboratório visando trabalhar em altas pressões e utilizando técnicas eletroquímicas estacionárias e não estacionárias para avaliar uma reação específica que ocorre na superfície de um eletrodo. O sistema desenvolvido foi acoplado a uma autoclave e utilizou um par magnético acoplado a um motor DC de baixa inércia para proporcionar a realização de medidas eletroquímicas estacionárias e não estacionárias, como é o caso da impedância eletro-hidrodinâmica (IEHD). Essa técnica foi introduzida há cerca de 50 anos por Albery [27] e Brückenstein [28] para investigar sistemas eletroquímicos especificamente controlados por transporte de massa, sendo mais tarde aprimorada por Deslouis e Tribollet [29], os quais forneceram uma maneira quantitativa de usar esta técnica. A partir daí outros pesquisadores [30-33] começaram a utilizar esta técnica em vários outros campos de aplicações. Ela foi aplicada, por exemplo, para determinar experimentalmente as funções de transferência de microeletrodos para medidas hidrodinâmicas onde a abordagem não se limitou apenas ao uso de EDR mas também a eletrodos hemisféricos. Desenvolvimentos teóricos anteriores para estudo de camada porosa ou eletrodos parcialmente bloqueados foram aplicados para diferentes situações tais como eletrodissolução, corrosão e proteção da corrosão, eletrocristalização e caracterização de depósitos calcários [34-37]. A IEHD foi também calculada

analiticamente para um mecanismo químico-eletrquímico (do inglês CE mechanism) ou para uma reação de mediação conduzida em um eletrodo modificado com polímero condutor [38]. Assim, o uso da IEHD para avaliação das reações que ocorrem sobre a superfície de um eletrodo é de grande importância e, neste trabalho, foi utilizada pela primeira vez em altas pressões.

Dessa maneira, os objetivos do presente trabalho podem ser divididos em:

1- Objetivo Geral

Desenvolver um mecanismo de corrosão para a redução catódica do  $CO_2$  em meio ácido.

2- Objetivos Específicos

- Apresentar o desenvolvimento de um novo aparato experimental que permite trabalhar com um Eletrodo de Disco Rotatório (EDR) de baixa inércia adaptado em uma autoclave;
- Estudar o comportamento eletroquímico do  $CO_2$  sob controle da sobretensão de concentração numa ampla faixa de pressões;
- Obter curvas de polarização em função da velocidade de rotação e da pressão de  $CO_2$ ;
- Obter diagramas de IEHD em função da pressão de  $CO_2$  utilizando o dispositivo de baixa inércia adaptado;
- Propor um mecanismo reacional de redução catódica do  $CO_2$  que permita simular os resultados estacionários obtidos com o EDR;
- Simular os dados estacionários das curvas de polarização obtidas em todas as pressões estudadas.

No capítulo II é apresentada uma revisão bibliográfica caracterizando detalhadamente o sistema  $CO_2-H_2O$ . Os materiais utilizados e a metodologia experimental adotada são descritos no capítulo III. No capítulo IV são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos nesta tese. No capítulo V é detalhado o modelo usado na simulação dos dados experimentais. No capítulo VI são apresentadas algumas motivações para a continuidade do trabalho e, finalmente no capítulo VII, apresenta-se as referências bibliográficas utilizadas no desenvolvimento desta tese.

## CAPÍTULO II

### II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presente revisão foi conduzida dando enfoque aos principais mecanismos de corrosão pelo  $CO_2$  encontrados na literatura. Ela reflete o entendimento atual sobre os mecanismos de corrosão propostos e sua elaboração foi crucial na identificação das lacunas de conhecimentos que podem ser preenchidas com o estudo abordado neste trabalho.

#### II.1 – A Química do $CO_2$ em $H_2O$

O  $CO_2$  é um gás incolor, inodoro e não inflamável que está presente em nossa atmosfera em concentrações de aproximadamente 0,039% por volume. Ele apresenta um ponto de fusão de  $-56,5^\circ C$  a 5,1 bar (ponto triplo) e um ponto de ebulição de  $-78,5^\circ C$  a pressão atmosférica. Na Figura 1 tem-se o diagrama de fases desse gás puro e, verifica-se que além do ponto triplo, ou seja, ponto no qual há a coexistência de três fases (sólido, líquido e gás), existe também uma região onde esse gás encontra-se como fluido supercrítico. Os estados mais eficientes de transporte de  $CO_2$  em dutos são na forma líquida ou como fluido supercrítico de 70 a 200 bar na faixa de temperatura de 4 a  $45^\circ C$ . Contudo, quando o transporte é feito por navios, é usual deixá-lo na forma líquida.

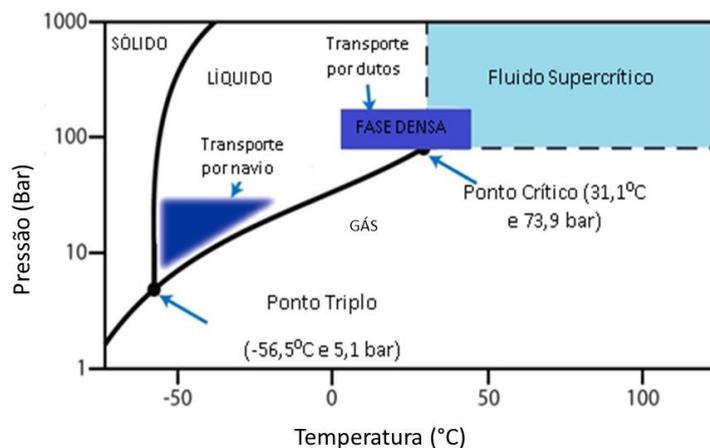


Figura 1: Diagrama de fases do  $CO_2$ . Adaptado de [39].

Na literatura utiliza-se o termo “fase densa” para indicar que o  $CO_2$  pode estar tanto na fase líquida quanto na fase supercrítica [39]. A fim de evitar um regime de transporte em duas fases e aumentar a densidade do  $CO_2$ , esse gás é comumente comprimido ao estado supercrítico onde sua temperatura e pressão são respectivamente  $31,1^\circ C$  e  $73,9$  bar, o que torna mais fácil e menos custoso o transporte [40]. Porém, em muitos casos, o  $CO_2$  é transportado em alta pressão em tubos de aço carbono e dessa maneira é importante que o  $CO_2$  esteja seco para eliminar o risco de corrosão [41]. Contudo, quando esse transporte é realizado em larga escala, é difícil evitar o contato do mesmo com água líquida. Quando há presença no duto de água livre, ocorre saturação da mesma com o  $CO_2$  e a consequente formação de ácido carbônico ( $H_2CO_3$ ), que torna a taxa de corrosão significativa. As equações químicas que descrevem os equilíbrios físico-químicos do sistema  $CO_2$ - $H_2O$  podem ser observadas na Tabela 1, com as respectivas constantes de equilíbrio.

Tabela 1: Reações químicas encontradas no sistema  $CO_2$ - $H_2O$

	Reações	Constante de Equilíbrio
Dissolução do $CO_2$	$CO_{2(g)} \xrightleftharpoons{K_{sol}} CO_{2(aq)}$	$K_{sol} = C_{CO_2} / P_{CO_2}$
Dissociação da $H_2O$	$H_2O_{(l)} \xrightleftharpoons{K_w} H_{(aq)}^+ + OH_{(aq)}^-$	$K_w = C_{H^+} \cdot C_{OH^-}$
Hidratação do $CO_2$	$CO_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \xrightleftharpoons[\frac{K_d}{K_h}]{} H_2CO_{3(aq)}$	$K_h = C_{H_2CO_3} / C_{CO_2}$
Dissociação do $H_2CO_3$	$H_2CO_{3(aq)} \xrightleftharpoons[\frac{K_{-1}}{K_1}]{} H_{(aq)}^+ + HCO_{3(aq)}^-$	$K_1 = C_{H^+} \cdot C_{HCO_3^-} / C_{H_2CO_3}$
Dissociação do $HCO_3^-$	$HCO_{3(aq)}^- \xrightleftharpoons[\frac{K_{-2}}{K_2}]{} H_{(aq)}^+ + CO_{3(aq)}^{-2}$	$K_2 = C_{H^+} \cdot C_{CO_3^{-2}} / C_{HCO_3^-}$

Fonte: Adaptado de [13]

Quando está dissolvido em água, o  $CO_2$  é hidratado (II.1) gerando o ácido carbônico ( $H_2CO_3$ ) que pode se dissociar em duas etapas (dependendo do pH), segundo as reações II.2 e II.3.



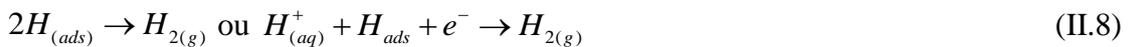
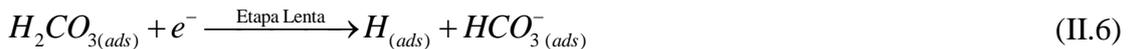
Segundo alguns autores [9, 10, 20, 42, 43], um ambiente contendo  $CO_2$  pode ser mais corrosivo do que um ambiente contendo um ácido completamente dissociado no mesmo pH, visto que a presença do  $H_2CO_3$  pode aumentar a taxa de corrosão de duas maneiras, sendo a primeira delas, pelo mecanismo da redução direta. Nesse mecanismo, proposto por alguns autores, sugere-se que a taxa de corrosão pode ser aumentada devido a uma redução direta do  $H_2CO_3$ , segundo a equação II.4 [9, 20, 42, 44].



Na segunda maneira, mecanismo do efeito tampão, sugere-se que de acordo com as equações II.2 e II.3, o  $H_2CO_3$  atua como uma fonte adicional de íons  $H^+$ , cuja redução ocorre de acordo com a equação II.5 [10, 14, 43]. Devido a isso, considerou-se necessário efetuar estudos para avaliar esses dois mecanismos de redução catódica do  $CO_2$  sugeridos na literatura para verificar qual deles era responsável pelos aumentos de correntes verificados em soluções aquosas contendo  $CO_2$ .

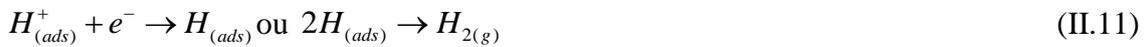


O mecanismo da redução direta foi primeiramente sugerido por C. de Waard e Milliams [9] em 1975 onde foi assumido que após uma adsorção sobre a superfície metálica, uma molécula de  $H_2CO_3$  não dissociada é diretamente reduzida segundo a equação II.4. Sugeriu-se também que a combinação subsequente (seja ela química ou eletroquímica) de átomos H para gerar  $H_2$  era provavelmente muito mais rápida e dessa forma, não seria a etapa lenta do processo. O mecanismo puramente eletroquímico proposto por C. de Waard e Milliams [9] pode ser observado abaixo (II.6-II.8).



Em 1977, Schmitt e Rothmann [42] propuseram outro mecanismo eletroquímico, porém, considerando a etapa lenta como sendo a reação química de hidratação do  $CO_2$

antes da redução direta do  $H_2CO_3$ . Estes autores, baseados em dados cinéticos conhecidos, mostraram que a taxa de difusão do  $CO_2$  é maior que sua taxa de hidratação por um fator de quase 100, o que torna a hidratação do  $CO_2$  a etapa lenta da reação. Eles também propuseram que ocorre uma considerável contribuição de uma reação química sobre a corrente catódica. Neste trabalho utilizou-se um eletrodo de disco rotatório (EDR) que permitia que se fizesse o controle do transporte de massa do sistema. O mecanismo de Schmitt e Rothmann [42] pode ser observado a seguir (II.9-II.11).



Os trabalhos de C. de Waard e Milliams [9] (1975) e de Schmitt e Rothmann [42] (1977) inspiraram outros estudos com outras proposições sendo consideradas. Em 1983, por exemplo, Wieckowski *et al.* [44] publicaram um trabalho sobre a utilização de técnicas de voltametria cíclica em solução de NaCl 0,25 mol/L, na presença de  $CO_2$  e na ausência de  $CO_2$ , com adição de  $HCl$  para ajustar o pH em 3,85. Estes autores propuseram um mecanismo catódico onde supunham a “adsorção” de espécies carbônicas sobre a superfície do metal. Neste trabalho observou-se que as reações se passam na superfície do metal, porém, as espécies presentes estão na forma aquosa e não na forma adsorvida. Este mecanismo sugere que há espécies não eletroativas na reação química que regeneram cataliticamente as espécies reduzidas na etapa eletroquímica. O mecanismo proposto está apresentado a seguir:



onde  $A = H_2CO_3$  ou  $HCO_3^-$  e  $B = HCO_3^-$  ou  $CO_3^{2-}$ . Neste mesmo ano (1983), estes mesmos autores, utilizando uma técnica que utiliza carbono radioativo (*Radiotracer*) como marcador de espécies carbônicas, excluíram a possibilidade de que estivesse ocorrendo uma forte adsorção de espécies carbônicas sobre a superfície do ferro livre nos experimentos realizados [45].

Diferentemente do trabalho proposto por Schmitt e Rothmann [42], que considera estado adsorvido do  $CO_2$ , Gray *et al.* (1989) [20] e Netic *et al.* (1996 e 2003) [11,14-16] assumiram que a hidratação do  $CO_2$  ocorre em condições homogêneas, o que é um fator de extrema importância do ponto de vista do transporte de massa [10]. O mecanismo proposto por Gray *et al.* [20] em 1989, foi baseado em análises quantitativas detalhadas e em modelagem eletroquímica. Neste trabalho demonstrou-se que os dados obtidos através de curvas de polarização eram consistentes com uma cinética homogênea de hidratação do  $CO_2$  ao invés de heterogênea como proposta por Schmitt e Rothmann em 1977. Além disso, os autores consideraram o conceito de camada de reação proposto por Levich para obter uma expressão analítica mista da corrente limite química e de transporte de massa correspondente a redução do  $H_2CO_3$  [10].

Em 1996, Netic *et al.* [11] propuseram um modelo a partir do qual verificaram que uma solução contendo  $CO_2$  produz correntes maiores que uma solução de  $HCl$  no mesmo pH. Estes autores atribuíram este aumento a reação de redução direta do  $H_2CO_3$ . Segundo eles, o intervalo obtido entre as duas curvas, que pode ser visto na Figura 2, confirma a hipótese de Schmitt e Rothmann [42] de que há uma componente da corrente limite que independe do fluxo na solução de  $CO_2$ , mesmo em condições estagnadas, e que é provavelmente controlada por uma etapa química: a hidratação do  $CO_2$ .

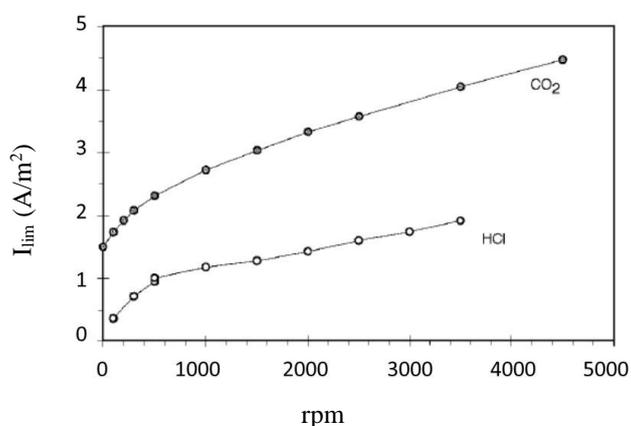


Figura 2: Efeito do  $CO_2$  sobre a corrente limite obtida com eletrodo de cilindro rotatório em pH = 4, 3% NaCl,  $p_{CO_2} = 1$  bar,  $t = 20$  °C e aço St52. Adaptado de [11].

Alguns dos trabalhos analisados, mais especificamente as referências [9, 11, 14-16, 20, 42, 44, 45], possuem como fator comum a redução direta do  $H_2CO_3$  ou  $HCO_3^-$ . Contudo, em 1999, Linter e Burstein [43] apresentaram argumentos mostrando que a reação de redução direta dessas espécies carbônicas não ocorre sobre a superfície do aço durante a reação de evolução de hidrogênio (REH). Além disso, eles mostraram que em soluções tamponadas, a corrente limite devido a redução do próton depende do pH e da concentração das espécies tamponantes. Dessa maneira, o aumento na taxa da REH na presença de  $CO_2$  dissolvido foi atribuída a um simples efeito tampão, o fator responsável pelo aumento da taxa da REH observada nas soluções contendo  $CO_2$  [43].

Em 2015, Tran *et al.* [21], apresentaram resultados de um estudo experimental feito com objetivo de determinar o mecanismo correto de evolução de hidrogênio em meio de  $CO_2$ . Eles estudaram a sensibilidade das correntes catódicas controladas puramente por transporte de carga para uma determinada concentração de ácido não dissociado. Essa abordagem já havia sido realizada por Hurlen *et al.* [46] e Tran *et al.* [47] para estudos com ácido acético. No trabalho de Tran *et al.* [21] foi apresentada uma comparação de dois mecanismos reacionais usando voltamogramas hipotéticos de reação. Estes mecanismos podem ser vistos nas Figuras 3a e 3b.

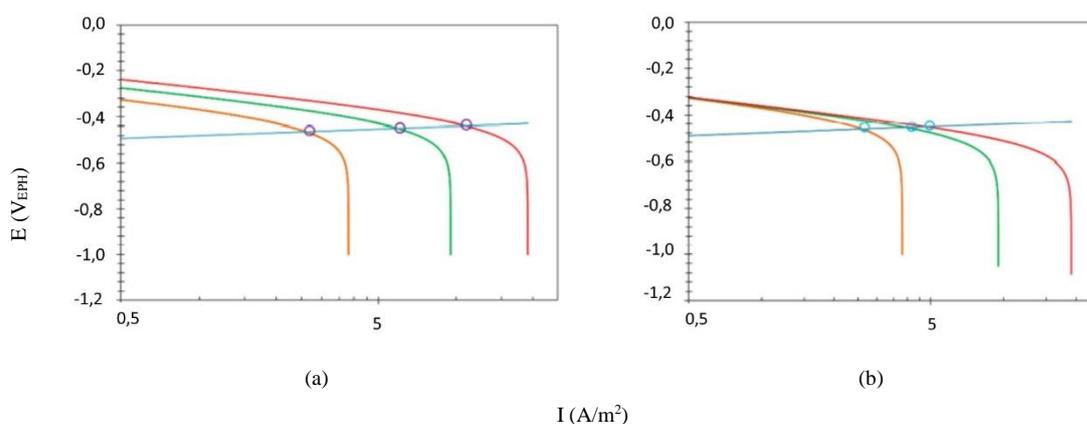


Figura 3: Ilustração de curvas de polarização hipotéticas esperadas para um pH constante; linhas catódicas para três concentrações de ácido fraco (vermelha > verde > laranja). Linha azul representa a reação anódica. a) Mecanismo de redução direta [9], b) Mecanismo de efeito tampão [21]. Adaptado de [48]

A Figura 3a apresenta o mecanismo de redução direta, onde a corrente catódica líquida é a soma das correntes de ambas as reações de redução (íon hidrogênio e  $H_2CO_3$  não dissociado). O comportamento esperado para o mecanismo do efeito tampão onde as correntes catódicas são apenas definidas pela redução do íon hidrogênio está apresentado

na Figura 3b. Nesse caso, o ácido fraco ( $H_2CO_3$ ) atua apenas como uma fonte adicional de íons hidrogênio. Verifica-se que estes dois mecanismos apresentam um comportamento semelhante em termos da corrente limite, conforme se aumenta a concentração de  $H_2CO_3$ . Porém, para o caso da Figura 3a supõe-se que a corrente limite é uma superposição da corrente limite de transporte de massa dos íons hidrogênio com a corrente limite da reação química de hidratação do  $CO_2$ . Entretanto, observa-se que não é possível distinguir a reação eletroquímica mais rápida na faixa de potencial governada pela corrente limite.

No mecanismo de redução direta, apresentado na Figura 3a, tanto os íons hidrogênio como o  $H_2CO_3$  são reativos. Porém, para um pH constante verifica-se que a corrente líquida aumenta devido a um aumento na concentração de ácido fraco. Para o mecanismo do efeito tampão (Figura 3b), observa-se que a corrente limite controlada por transferência de carga permanece inalterada na região onde não ocorre redução do ácido fraco não dissociado [6].

Procurando verificar o mecanismo proposto por Linter e Burstein [43], Remita *et al.* estudaram a taxa da REH através de ensaios com EDR em solução 0,01 mol/L de  $K_2SO_4$  em meio de  $N_2$  (pH=3,85) e em meio de  $CO_2$  (pH=3,95) e uma boa relação entre as medidas experimentais e o modelo proposto foi observada, sugerindo assim um motivo para o aumento da corrente na REH observada na presença de  $CO_2$  [10]. Segundo estes autores, se o efeito tampão induzido pelo  $CO_2$  dissolvido for levado em conta, não há necessidade de se considerar a redução direta das espécies carbônicas no modelo. Além disso, o modelo proposto prevê que o efeito tampão induzido pela presença do  $CO_2$  dissolvido leva a uma diminuição do pH interfacial durante a polarização catódica do aço em comparação com a solução purgada com  $N_2$ . Assim, de maneira a modelar o sistema, assume-se a existência do esquema apresentado na Figura 4, que consiste em um EDR imerso em uma solução saturada com  $CO_2$ . Além disso, neste modelo considera-se que o estado estacionário é alcançado, negligencia-se o processo de migração das espécies, considera-se que o eletrodo está sempre polarizado no domínio catódico e as espécies a serem consideradas no modelo são  $CO_{2(aq)}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $H^+$  e  $OH^-$ .

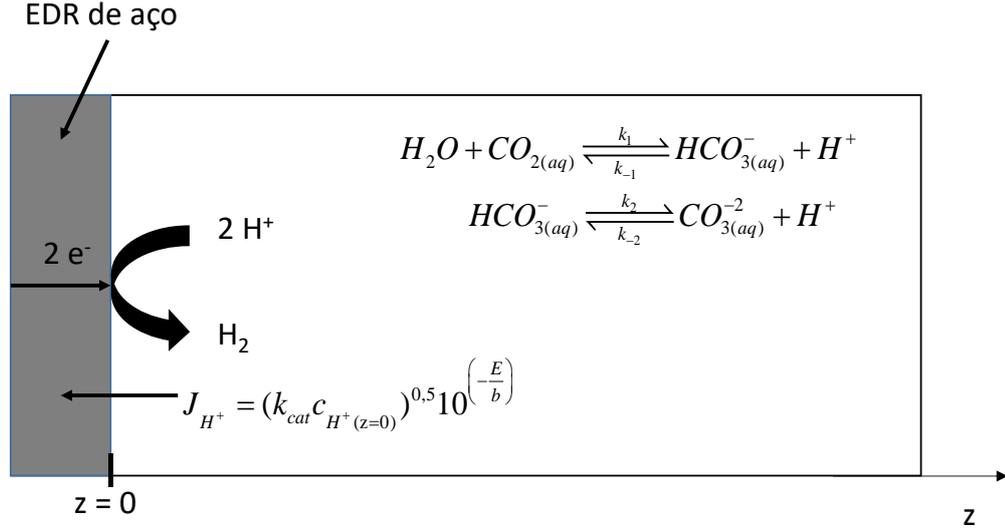


Figura 4: Esquema do sistema modelado. Adaptado de [10].

Dessa maneira, baseando-se no trabalho de Linter e Burstein [43], Remita *et al.* assumem que a única reação catódica a ser considerada é a evolução de hidrogênio da redução do próton (equação II.5) [10]. Para o desenvolvimento do modelo proposto por Remita *et al.* assumiu-se que de acordo com os trabalhos de Nordsveen [14, 15] o fluxo de prótons envolvido na reação II.5 é dado na superfície do eletrodo pela equação II.16, como segue abaixo.

$$J_{H^+} = k_{cat} (c_{H^+(z=0)})^{0.5} 10^{\left(\frac{-E}{b}\right)} \quad (II.16)$$

onde  $J_{H^+}$  é o fluxo de prótons na superfície do eletrodo ( $\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ),  $k_{cat}$  é a constante de velocidade catódica ( $\text{mol}^{1/2}.\text{cm}^{-1/2}.\text{s}^{-1}$ ),  $c_{H^+(z=0)}$  é a concentração do próton na superfície do eletrodo ( $\text{mol.cm}^{-3}$ ),  $b$  é o coeficiente catódico de Tafel (V) e  $E$  (V) é o potencial de eletrodo versus eletrodo de sulfato saturado (ESS). Também foram consideradas que algumas condições de contorno devem ser assumidas. No seio da solução, a concentração do  $CO_2$  dissolvido foi calculada através da lei de Henry (equação II.17) [14], assumindo que o equilíbrio termodinâmico foi alcançado. Assim tem-se:

$$c_{CO_{2(aq)seio}} = H_{CO_2} P_{CO_2} \quad (II.17)$$

onde  $H_{CO_2}$  é a constante de Henry para o  $CO_2$  ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{bar}^{-1}$ ),  $C_{CO_2(aq)seio}$  é a concentração do  $CO_2$  dissolvido no seio da solução ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) e  $P_{CO_2}$  é a pressão parcial do  $CO_2$  na fase gás (bar). Para obtenção da eletro-neutralidade do sistema é necessário considerar a relação das espécies carregadas dada pela equação II.18.

$$c_{H^+} = c_{HCO_3^-} + c_{OH^-} + 2c_{CO_3^{2-}} \quad (\text{II.18})$$

Além disso, o fluxo de espécies não eletroativas na superfície do eletrodo é necessariamente igual a zero, o que matematicamente equivale a equação II.19:

$$0 = \frac{\partial c_{CO_2(aq)}}{\partial z} = \frac{\partial c_{HCO_3^-}}{\partial z} = \frac{\partial c_{CO_3^{2-}}}{\partial z} = \frac{\partial c_{OH^-}}{\partial z} \quad (\text{II.19})$$

Além das equações apresentadas acima, relacionadas ao balanço de cargas, Remita *et al.* também levaram em consideração as equações que governam o sistema de balanço de massa, as quais podem ser escritas segundo a equação II.20 para cada espécie  $i$  do modelo [10].

$$-D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + V_z \frac{\partial c_i}{\partial z} = R_i \quad (\text{II.20})$$

onde  $D_i$  é o coeficiente de difusão da espécie  $i$  ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $C_i$  é a concentração da espécie  $i$  ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),  $V_z$  é a taxa de transporte convectiva seguindo a normal da superfície do eletrodo ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) e  $R_i$  é a produção homogênea da espécie  $i$  ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ). De acordo com Levich [49], o termo de convecção  $V_z$  na equação II.20 pode ser expressado nas vizinhanças do EDR de acordo com a expressão dada na equação II.21:

$$V_z = -0,510\nu^{-1/2}\Omega^{3/2}z^2 \quad \text{ou} \quad V_z = (\nu\Omega)^{1/2}H(\xi) \quad (\text{II.21})$$

onde  $\nu$  é a viscosidade cinemática do líquido ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $\Omega$  é a velocidade de rotação angular do eletrodo ( $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $z$  é a coordenada normal considerada (a origem é tomada na

superfície do eletrodo, vide Figura 4) e  $H(\xi)$  é a componente estacionária adimensional da velocidade axial, com  $\xi = (\Omega/\nu)^{1/2} z$ .

## II.2 – Principais Parâmetros que Afetam a Corrosão pelo $CO_2$

Dentre os fatores mais importantes que são necessários para o entendimento da corrosão pelo  $CO_2$  estão: o efeito do pH, a temperatura, a pressão parcial do  $CO_2$ , o efeito de ácidos orgânicos, o efeito de filmes de corrosão protetores e o efeito do  $H_2S$ . Tomando como base alguns trabalhos da literatura, alguns desses fatores serão discutidos a seguir.

### II.2.1 – Efeito do pH

Um dos aspectos mais importantes na avaliação da corrosão de poços de óleo e gás e dutos de transporte está relacionado ao efeito do pH sobre a velocidade de corrosão do aço. Na indústria de petróleo e gás, é comum encontrar níveis de pH bastante ácidos devido principalmente a presença de gases ácidos dissolvidos no petróleo, como é o caso do  $CO_2$  e do  $H_2S$ . Almeida (2018) apresentou resultados de simulação no software OLI 9.5 mostrando que o pH de uma solução contendo  $CO_2$  dissolvido varia em função da pressão total e da temperatura [50]. Isso pode ser observado na Figura 5, onde verifica-se que para uma mesma temperatura o pH diminui com aumento da pressão.

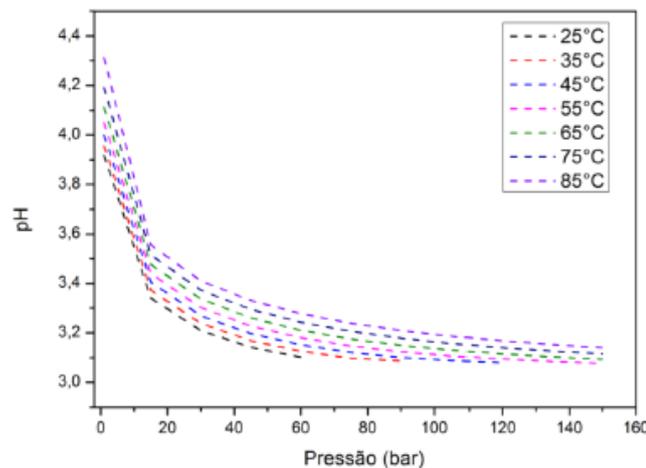


Figura 5: Variação do pH em função da pressão total e da temperatura. Adaptado de [50].

Sob certas condições, a presença de alguns constituintes na solução pode provocar a precipitação de produtos de corrosão. Essa precipitação leva a uma diminuição da taxa de corrosão provocando o tamponamento do pH da solução [51, 52]. Kermani e Morshed (2003) observaram em seus experimentos que um aumento no pH de 4 para 5 leva a uma diminuição da solubilidade do  $Fe^{++}$  em torno de cinco vezes. Essa redução passa para 100 vezes quando o pH aumenta de 5 para 6 [53]. Essa baixa solubilidade pode corresponder a uma supersaturação maior, que acelera o processo de precipitação do filme de  $FeCO_3$ . Em 2006, Schmitt e Hörstemeier mostraram que para temperaturas baixas, os filmes protetores são formados apenas quando o pH é aumentado para valores de pelo menos 6, enquanto que acima de 80 °C, filmes protetores são facilmente formados [54].

Em 1990, Gray *et al.* avaliaram a influência do pH (de 2 a 11), em ambiente contendo  $CO_2$ , usando uma célula eletroquímica de vidro equipada com eletrodo cilíndrico estacionário [55]. Segundo estes autores, o comportamento da corrente limite observado para a faixa de pH de 2 a 4 é dominado pela espécie eletroativa  $H_2CO_{3(aq)}$  e essa espécie, aumenta a corrosão do aço através de uma reação de redução controlada quimicamente. Para pH de 8 a 10, foi verificado que a espécie eletroativa dominante na região controlada por transporte de carga era o  $HCO_3^-$  (aq). Para pH = 6, as concentrações de  $CO_2$  (aq) e  $HCO_3^-$  (aq) observadas foram iguais e identificou-se um comportamento intermediário onde a curva catódica apresentou um pequeno patamar. Por fim, para um valor de pH igual a 11, observou-se que o efeito do  $CO_2$  sobre a corrente catódica era muito reduzido já que a espécie dominante era o  $CO_3^{2-}$  (aq), que não pode ser reduzido. Verificou-se ainda que as constantes de Tafel para a reação catódica diminuem com aumento do pH e tipicamente se encontram na faixa de 120 a 170 mV/década.

Em 1996, Nesic *et al.* avaliaram o efeito do pH em solução salina na ausência e na presença de  $CO_2$  usando o aço St52 como eletrodo de trabalho [11]. Neste trabalho estes autores verificaram que para a solução purgada com  $N_2$  o valor da corrente limite foi proporcionalmente reduzido com a diminuição da concentração de  $H^+$  (Figura 6). Verificou-se também que a posição da linha de Tafel para a redução da água permaneceu aproximadamente a mesma em toda a faixa de pH, com um coeficiente angular de aproximadamente 120 mV/década. Estes resultados estão de acordo com a teoria e com os resultados obtidos em 1990 por Gray *et al.* [55].

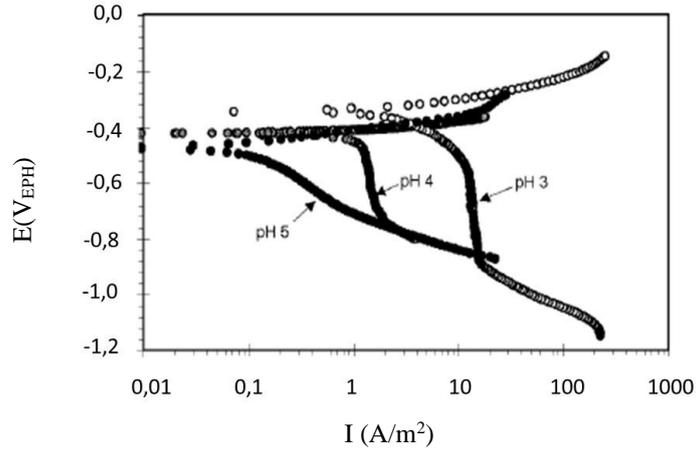


Figura 6: Efeito do pH em solução de 3% de NaCl acidificado com HCl,  $p_{N_2}=1$  bar,  $T=20$  °C, 1000 rpm. Adaptado de [11].

Para a solução contendo  $CO_2$  Nesic *et al.* (1996) mostraram que uma mudança no pH de 4 para 5 diminui a corrente limite em três vezes (Figura 7), enquanto que para o sistema sem  $CO_2$  (Figura 6), essa redução é de dez vezes, o que é esperado mediante a redução da concentração de  $H^+$  em dez vezes [11]. A partir da análise dos resultados estes autores sugeriram que a razão para a diminuição observada na corrente limite é a presença de um componente limitado por uma reação química, além da corrente limite do  $H^+$ . Segundo estes autores, a concentração de  $H_2CO_3$  não variou com o pH, enquanto que a corrente limite para a redução de  $H^+$  é proporcional à concentração de  $H^+$  no seio da solução.

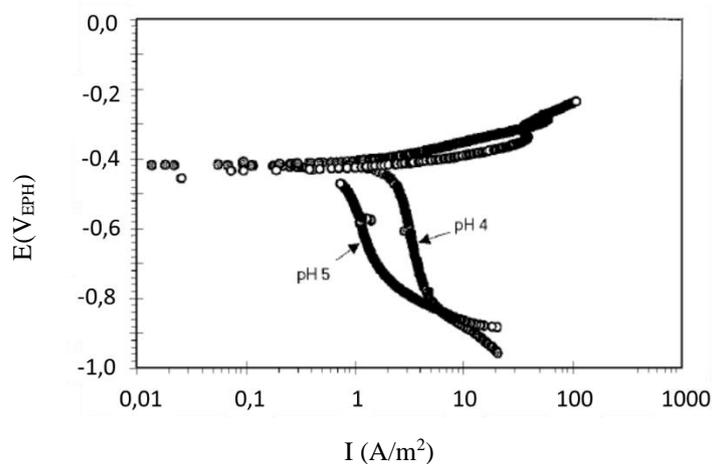


Figura 7: Efeito do pH em solução de 3% de NaCl acidificado com HCl,  $p_{CO_2}=1$  bar,  $T=20$  °C, 1000 rpm. Adaptado de [11].

Dugstad *et al.* (1994) e Nesic *et al.* (2003) mostraram, experimentalmente [56] e computacionalmente [15] respectivamente, que o pH tem forte influência sobre a taxa de corrosão. Segundo Nesic *et al.* pHs na faixa de 6 a 6,8 contribuem para a formação de filme protetor com conseqüente diminuição da taxa de corrosão e aumento da taxa de precipitação de carbonato de ferro [15].

Em 2015, Tran *et al.* [21] realizaram um trabalho experimental utilizando um eletrodo de cilindro rotatório (ECR) e experimentos pressurizados em autoclave com solução de 3% de *NaCl*, e eletrodos de trabalho de aço carbono e de aço inoxidável UNS S30400. De acordo com estes autores, se o mecanismo de redução direta do  $H_2CO_3$  for válido, a taxa de corrosão deve aumentar constantemente com a pressão parcial de  $CO_2$ , independente da etapa de controle (transporte de massa ou transferência de carga). Por outro lado, se a reação catódica dominante for a redução de íons hidrogênio e o mecanismo do efeito tampão for válido, um aumento na pressão parcial de  $CO_2$  afetaria a taxa de corrosão apenas quando o processo for controlado pelo transporte de massa. Então, através de medidas de polarização potenciodinâmica, verificou-se que a corrente de transferência de carga aumentava com a diminuição do pH de 5 para 4 (Figura 8) e que essa corrente não modificava quando se aumentava a pressão parcial de  $CO_2$  para um mesmo valor de pH. Este resultado pode ser observado na Figura 9.

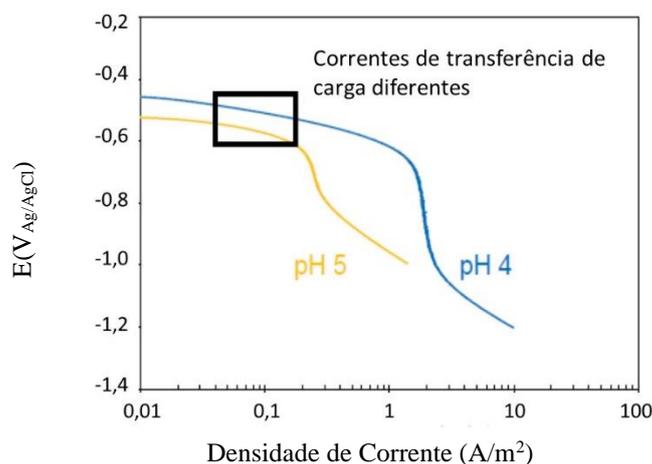


Figura 8: Comparação da corrente de transferência de carga em aço 304 em diferentes pHs, sem  $CO_2$ , 25°C, 3% de *NaCl*, 1000 rpm. Adaptado de [21].

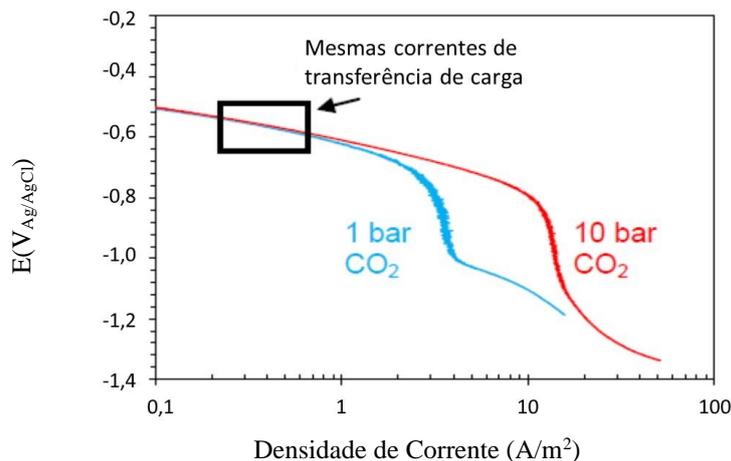


Figura 9: Comparação da corrente de transferência de carga em aço 304 em diferentes  $pCO_2$ , 25°C, 3% de  $NaCl$ , pH = 4, 800 rpm. Adaptado de [21].

Contudo, Tran *et al.* (2015) verificaram um aumento da corrente limite, tanto para a diminuição do pH quanto para o aumento da pressão parcial de  $CO_2$  [21]. Dessa maneira, concluiu-se que o mecanismo de reação catódica dominante na redução do ácido carbônico sobre o aço é o efeito tampão, ou seja, a principal reação catódica é a reação de redução de íons hidrogênio e não a redução direta do  $H_2CO_3$ .

## II.2.2 – Efeito da Temperatura

Normalmente os processos eletroquímicos que ocorrem sob temperaturas elevadas apresentam taxas de corrosão mais acentuadas. Este fato é visto principalmente para valores de pH baixos quando a precipitação de carbonato de ferro ou outro filme protetor não ocorre. Contudo, quando a solubilidade do carbonato de ferro (ou outro sal) é excedida, tipicamente para valores de pH maiores esta situação muda. Devido a alta temperatura, a cinética de precipitação do filme protetor é aumentada e a taxa de corrosão é diminuída [16, 53, 54, 57].

Em 1978, Schmitt e Rothmann [42] estudaram a dependência do potencial na dissolução anódica do ferro em solução de sulfato de sódio 0,5 mol/L saturada com  $CO_2$  na faixa de temperatura de 25 °C a 75 °C usando eletrodo de disco rotatório nas velocidades de 50 rpm, 125 rpm e 250 rpm. Eles concluíram que a concentração de  $CO_2$  dissolvido diminuiu drasticamente com aumento da temperatura, porém a densidade de corrente de corrosão aumentou cerca de 30 vezes quando se aumentou a temperatura de

25 °C para 50 °C ou de 25 °C para 75 °C. Devido a isso eles sugeriram que a dissolução ativa do ferro nesta faixa de temperatura segue o mecanismo não catalisado de Bockris. Resultados semelhantes foram encontrados em 1989 por Gray *et al.* [20] através de curvas de polarização obtidas em solução de 0,15 mol/L de NaCl contendo várias concentrações de CO<sub>2</sub> dissolvido a 25 °C e 100 °C. A comparação desses resultados mostrou que o principal efeito do aumento da temperatura foi o aumento dos níveis de corrente total das curvas com pequena mudança no formato das mesmas.

Em 1997, Mishra *et al.* [18] usaram a relação de Arrhenius que correlaciona a corrente de corrosão  $i_c$  em mm/ano com a temperatura absoluta em °K para propor um modelo de corrosão controlado por ativação em soluções contendo CO<sub>2</sub>. Segundo eles o efeito da temperatura sobre a taxa de corrosão do aço em solução contendo CO<sub>2</sub> é complexo porque a temperatura afeta a solubilidade do CO<sub>2</sub> e o tipo de produto de corrosão que é formado. A relação utilizada está mostrada na equação II.22. De acordo com os autores, abaixo de 60 °C o produto de corrosão é não protetor e consiste principalmente de FeCO<sub>3</sub>. De 60 °C a 100 °C entra-se numa faixa de transição onde o filme forma-se mais aderentemente e acima de 100 °C um filme aderente e compacto é formado sobre a superfície do metal.

$$\log i_c = 7,58 - \frac{10700}{2,3RT} \quad (\text{II.22})$$

onde 10700 é a energia de ativação ( $Q$ ) em cal/mol e  $R$  a constante universal dos gases.

Nesic *et al.* [16] mostraram que a cinética de formação de filme é muito mais rápida a 80 °C do que a 55 °C e 65 °C e que a 50 °C a cinética foi tão lenta que apenas um filme muito poroso pôde ser detectado. Segundo eles essa pequena diferença de 5 °C pode levar a condições diferentes de corrosão. Esses dados foram analisados utilizando modelos teóricos que mostraram que uma alta supersaturação é obtida para todas as temperaturas, porém é muito menor para 50 °C.

Em 2015, Tran *et al.* [21] mostraram através de estudos com agitação da solução que a redução dos íons hidrogênio foi acelerada quando se aumentou a temperatura de 25 °C para 80 °C. Segundo eles, mesmo a 80 °C a corrente de transferência de carga aumenta apenas levemente enquanto que a pressão parcial de CO<sub>2</sub> aumenta dez vezes, o que sugere que qualquer contribuição do mecanismo de redução direta do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é negligenciada nesta condição.

Também em 2015, Elgaddafi *et al.* [22] apresentaram resultados experimentais e teóricos através de testes de perda de massa e polarização linear em solução de  $NaCl$  2% saturada com misturas de  $CO_2/N_2$  para avaliar a taxa de corrosão do aço AISI C1045. Através da Figura 10, que apresenta a taxa de corrosão obtida por perda de massa para várias temperaturas e pressões parciais de  $CO_2$ , eles verificaram que a taxa de corrosão foi aumentada quando a temperatura aumentou de 26 °C para 43 °C na presença de  $CO_2$ . Contudo para temperaturas acima de 43 °C, verificou-se que a taxa de corrosão diminuiu com aumento da temperatura independentemente da pressão parcial de  $CO_2$ . Esta redução foi atribuída a efeitos da temperatura sobre a solubilidade do  $CO_2$ , ionização do  $H_2CO_3$ , reações eletroquímicas e produtos de corrosão.

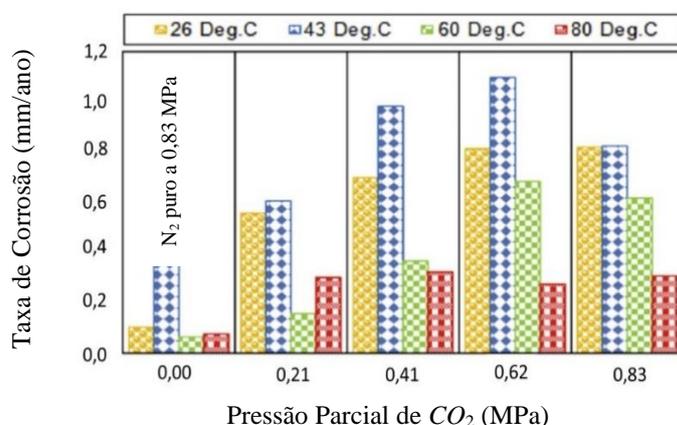


Figura 10: Efeito da temperatura sobre a taxa de corrosão por perda de massa para várias pressões parciais de  $CO_2$ . Adaptado de [22].

A taxa de corrosão máxima foi observada para 43 °C e está de acordo com as medidas realizadas por Yin *et al.* [58] e Dapeng *et al.* [59] para condições comparáveis, contudo foi verificado nos estudos de Ikeda *et al.* [60], Dugstad [61] e Zhao *et al.* [62] em pressões parciais de  $CO_2$  menores, que essa temperatura crítica foi de 85 °C. Dessa maneira verificou-se que essa temperatura varia com outros parâmetros, tais como pressão, concentração salina e tipo de material.

### II.2.3 – Efeito da Pressão Parcial de $CO_2$

Uma relação entre a pressão parcial de  $CO_2$  e a taxa de corrosão foi estabelecida por vários autores em muitas publicações [19, 54, 56, 57, 63]. Tanto em condições que

formam filme protetor, quanto naquelas em que o filme formado é pouco aderente e não protege o substrato, a pressão parcial do  $CO_2$  tem uma função muito importante na corrosão pelo  $CO_2$ . Contudo, altas pressões parciais não necessariamente significam altas taxas de corrosão. Geralmente, em condições de filme não protetor, altas pressões parciais de  $CO_2$  resultam em altas taxas de corrosão. A explicação mais aceita para este fato é que com aumento da pressão parcial de  $CO_2$  a concentração de  $H_2CO_3$  aumenta e acelera a reação catódica e conseqüentemente a taxa de corrosão. Dessa maneira, em condições em que a formação de filme protetor é favorável, altas pressões parciais de  $CO_2$  podem também reduzir a corrosão devido a baixa disponibilidade de sítios catódicos [16, 54, 57].

Em 2003, Nesic *et al.* [15] apresentaram dados obtidos por simulação numérica para o efeito do aumento da pressão parcial de  $CO_2$  sobre a formação de filme para  $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $C_{Fe^{2+}} = 1\text{ ppm}$ ,  $V = 1\text{ m/s}$  e diâmetro do tubo =  $0,01\text{ m}$ . Através da Figura 11 é possível observar que para pressões parciais de  $CO_2$  menor ou igual a 1 bar a precipitação resultante não é suficiente para formar filmes protetores. Porém acima de 2 bar a supersaturação da superfície aumenta levando a uma rápida precipitação e formação de filme protetor. Verificou-se também que quando a pressão parcial de  $CO_2$  é aumentada o pH da superfície inicialmente aumenta devido a corrosão e liberação de íons  $Fe^{+2}$ , e então diminui devido a rápida precipitação como mostrado na Figura 12.

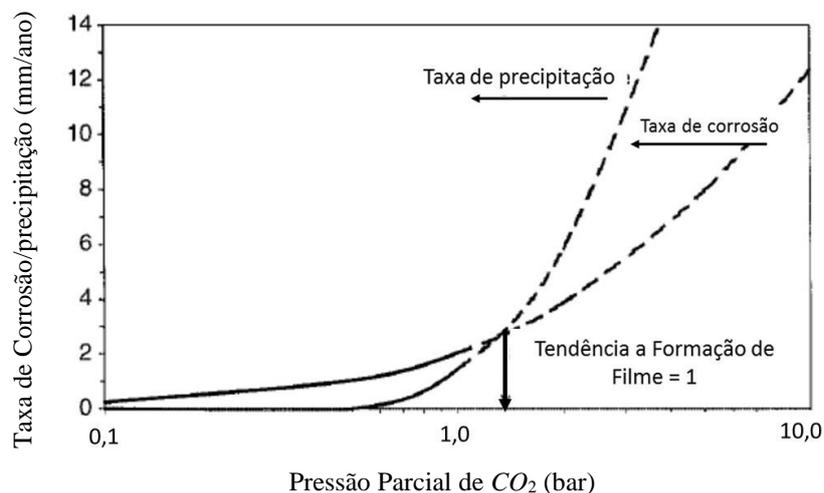


Figura 11: Efeito da pressão parcial de  $CO_2$  sobre as taxas de corrosão e precipitação para  $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $C_{Fe^{2+}} = 1\text{ ppm}$ ,  $V = 1\text{ m/s}$  e diâmetro do tubo =  $0,01\text{ m}$ . Adaptado de [15].

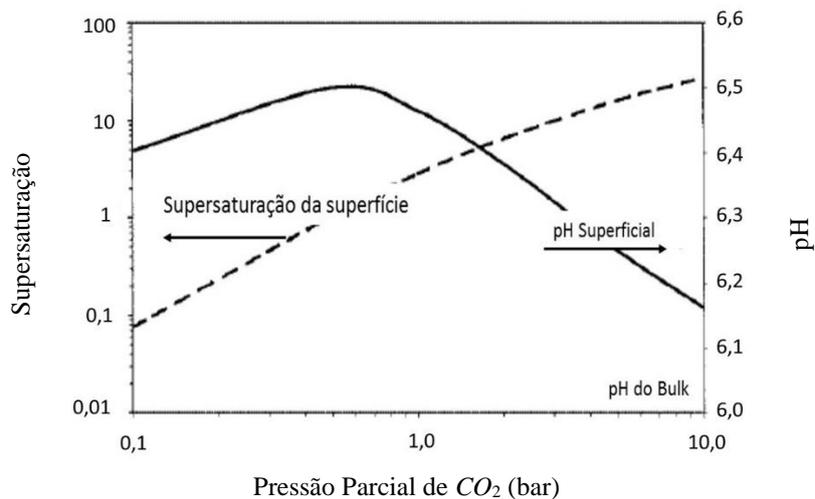


Figura 12: Efeito da pressão parcial de  $CO_2$  sobre supersaturação superficial e pH superficial para  $T = 50$   $^{\circ}C$ ,  $pH = 6$ ,  $C_{Fe^{2+}} = 1$  ppm,  $V = 1$  m/s e diâmetro do tubo = 0,01 m. Adaptado de [15].

Dessa maneira, a simulação realizada pelos autores mostrou que a taxa de precipitação do carbonato de ferro pode aumentar mais rápido que a taxa de corrosão com aumento da pressão parcial de  $CO_2$ , para um pH constante. Concluiu-se que filmes de carbonato de ferro protetores se formam mais facilmente em altas pressões parciais de  $CO_2$ , resultando em uma redução da taxa de corrosão.

Em 2004, Sun *et al.* [63] mostraram que aumentando a pressão parcial de  $CO_2$  de 4 para 18 bar, sob condição livre de filme protetor em um fluxo de gás úmido horizontal, houve um aumento da taxa de corrosão de 3 para 8 mm/ano. Por outro lado, um aumento da pressão parcial de  $CO_2$  no mesmo sistema de fluxo de 3,8 para 10,6 bar levou a uma diminuição da taxa de corrosão de 15 para 0,2 mm/ano sob condições onde um filme semiprotetor foi formado. Esses resultados estão apresentados na Figura 13.

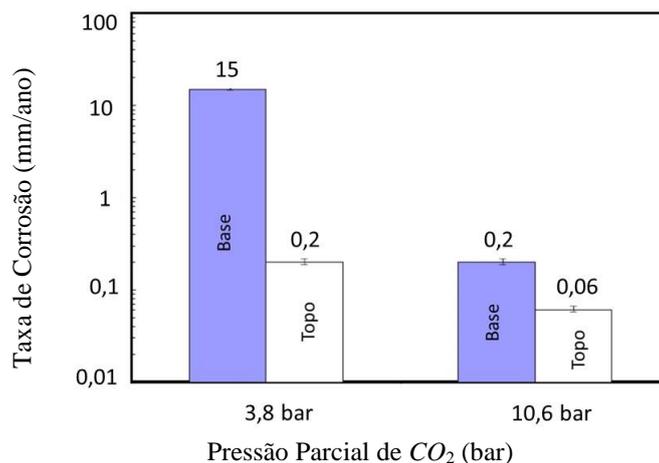


Figura 13: Efeito da pressão parcial de  $CO_2$  sobre a taxa de corrosão estabilizada para  $pH \leq 5,2$ ,  $90^\circ C$  e 1%  $NaCl$ . Adaptado de [63].

Em 2004, Wang *et al.* [23] realizaram experimentos em loop de fluxo multifásico utilizando solução de  $NaCl$  1% em três pressões parciais de  $CO_2$  (3 bar, 10 bar e 20 bar),  $pH = 5$ ,  $T = 60^\circ C$  e velocidade do fluido de 0,2, 1,0 e 2,0 m/s. Através das técnicas de impedância eletroquímica, resistência a polarização linear e varredura potenciodinâmica eles avaliaram a taxa de corrosão e mecanismos de corrosão pelo  $CO_2$  para o aço carbono. Através do teste de impedância eletroquímica eles verificaram que as taxas de corrosão foram alteradas com o aumento da pressão parcial de  $CO_2$ , contudo, a forma dos diagramas de impedância continuou muito parecida, quando se comparou esses testes realizados para as três velocidades de fluxo, sugerindo um mecanismo de corrosão similar. Os autores também verificaram que a reação anódica não foi afetada pela mudança na pressão parcial de  $CO_2$ , porém houve uma grande variação na corrente catódica limite quando a pressão parcial de  $CO_2$  foi aumentada, como apresentado na Figura 14.

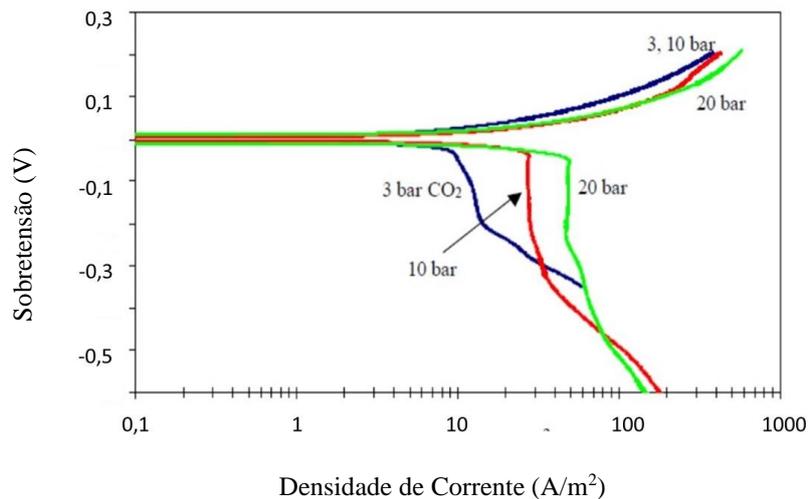


Figura 14: Efeito da pressão parcial de  $CO_2$  sobre as curvas potenciodinâmica para 1,0 m/s,  $T=60^\circ C$ ,  $pH=5,0$  e 3-20 bar de  $CO_2$ . Adaptado de [23].

Esse fato já havia sido verificado por Gray *et al.* [20] em 1989 quando propuseram um mecanismo para corrosão do aço carbono usando EDR em solução de 0,15 mol/L de  $NaCl$  contendo quatro diferentes pressões parciais de  $CO_2$ . Contudo, Kahyarian *et al.* [64] apresentaram resultados controversos no que diz respeito ao ramo anódico da curva de polarização. Os autores verificaram um efeito significativo da pressão parcial de  $CO_2$  nas correntes anódicas ao longo de toda a curva de polarização, isto é, regiões de dissolução ativa, transição e pré-passivação. Na faixa de dissolução ativa, a presença de  $CO_2$  (1 bar) diminuiu a inclinação da reta de Tafel, enquanto um ligeiro aumento da pressão de  $CO_2$  não magnificou esse efeito. As densidades de corrente na faixa de pré-passivação mostraram uma inclinação da reta de Tafel de aproximadamente 120 mV/década e uma dependência significativa com a pressão parcial de  $CO_2$ . A Figura 15 aborda um dos resultados apresentados pelos autores.

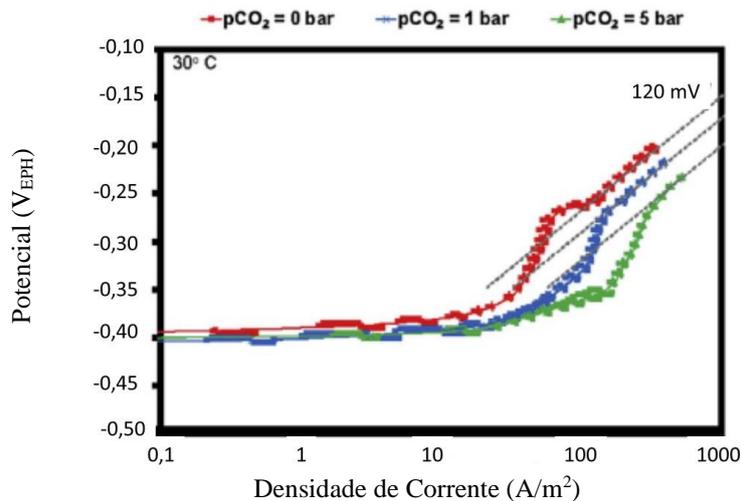


Figura 15: Curvas de polarização anódica em 0,1 M NaCl, 0,5 mV/s de velocidade de varredura em aço carbono X65, T = 30°C, pH = 4,0 e 0-5 bar de CO<sub>2</sub>. Adaptado de [64].

Todavia, o trabalho supracitado foi contestado no ano seguinte por Almeida *et al.* [65] onde os autores apresentaram resultados bastante contundentes e controversos aos resultados apresentados por Kahyarian *et al.* [64]. Kahyarian *et al.* encontraram resultados na presença de CO<sub>2</sub> onde a inclinação da reta de Tafel na faixa de dissolução ativa diminuiu de 28mV para 22 mV aproximadamente, e atribuíram essa diferença, de apenas 6 mV para propor que o CO<sub>2</sub> tem uma função direta no mecanismo de dissolução do ferro. Contudo, Almeida *et al.* [65] através de simulações com circuito elétrico e medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que um mesmo coeficiente de Tafel pode estar ligado a dois modelos completamente distintos, mas que também dois valores de coeficiente de Tafel diferentes podem estar vinculados ao mesmo mecanismo. Os resultados apresentados por Almeida *et al.* [65] mostram a importância do estudo sistemático dos processos para que mais artigos confiáveis sejam produzidos com exclusão de alguns outros com menos embasamentos teóricos.

#### II.2.4 – Efeito de Ácidos Orgânicos

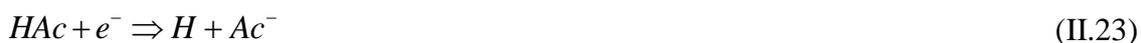
A presença de ácidos orgânicos encontrados na água produzida e na água condensada é um grande problema para a indústria de óleo e gás. Concentrações típicas em campo da ordem de 100 ppm a 3000 ppm já foram relatadas em alguns estudos. Dentre os ácidos orgânicos mais prejudiciais na corrosão do aço carbono, o ácido acético (HAc) é o mais bem conhecido e dessa maneira um grande número de estudos foram dedicados

a investigar o efeito desse ácido sobre a corrosão do aço carbono em meios contendo  $CO_2$  [47, 66, 67, 68].

Em 1999, Crolet, *et al.* [68] descreveram como baixas concentrações de  $HAc$ , de 6 a 60 ppm, afetavam a taxa de corrosão do aço carbono. Segundo eles, a taxa de corrosão na presença de  $HAc$  aumenta devido a uma “inversão” na razão acetato/bicarbonato e neste ponto de inversão, o  $HAc$  é o ácido predominante comparado ao  $H_2CO_3$  e é assim, a principal fonte de acidez.

Ainda em 1999, Hedges and McVeigh [69] realizaram experimentos com ECR usando  $HAc$  e acetato de sódio como fonte de íons acetato em meio de  $NaCl$  3% e água de formação sintética,  $T = 60\ ^\circ C$  e 0,8 bar de  $CO_2$ . Foi verificado que a taxa de corrosão aumentou com aumento da concentração de  $HAc$ . Contudo, o pH não foi ajustado e a solução não foi recirculada durante o teste. Isso levou a uma diminuição da taxa de corrosão com o tempo já que o  $HAc$  foi consumido pela corrosão. Porém, a taxa de corrosão voltou a aumentar quando  $HAc$  voltou a ser adicionado ao teste. Eles verificaram também que a adição de acetato ao sistema contendo  $CO_2$  leva a um aumento da taxa de corrosão mesmo se o pH aumentar. Verificou-se que isso ocorre porque o acetato é convertido em  $HAc$  pela acidificação do meio com o  $CO_2$ . Foi também apontado que o acetato pode ser contabilizado como  $HCO_3^-$  em análises de rotina, levando a estimativas de pH extremamente altas e assim subestimando a corrosividade.

Garsany, *et al.* [70-72] estudaram o efeito do íon acetato sobre a taxa e o mecanismo de corrosão pela técnica de voltametria cíclica usando EDR na ausência de formação de filme protetor. Os voltamogramas mostraram duas ondas que foram atribuídas a redução do íon hidrogênio e redução direta do  $HAc$  sobre a superfície do aço. Eles argumentaram que a dissociação do  $HAc$  pode ocorrer muito rapidamente e, dessa maneira, não seria possível distinguir a redução dos íons hidrogênio (reação II.5) da reação de redução direta do  $HAc$  (reação II.23) na superfície do eletrodo [67].



Eles também insinuaram que as reações químicas entre o  $HAc$  e o filme de corrosão levam a um “afinamento” do filme, o que leva a um aumento da taxa de corrosão.

Em 2003, George [73] investigou os efeitos do *HAc* sobre as reações anódicas e catódicas da corrosão pelo  $CO_2$  usando resistência a polarização linear, espectroscopia de impedância eletroquímica e varredura potenciodinâmica. Segundo o autor o *HAc* não afetou o mecanismo de transferência de carga da reação catódica mas alterou a corrente limite. Ele também verificou que na presença de íons acetato a taxa de corrosão pode aumentar mesmo quando o pH da solução aumenta.

Em 2006, Gulbrandsen and Bilkova [74] estudaram o comportamento do aço carbono X65 em soluções contendo  $CO_2$ , *HAc* e 0,1-0,3% de *NaCl* através de ECR com velocidade de rotação de 1900 rpm em uma célula de vidro. Eles variaram a concentração de *HAc* entre 0 ppm a 600 ppm (0-10 mM) e circularam continuamente a solução de teste. Através de medidas eletroquímicas e de perda de massa eles mostraram que para 25 °C o material sofreu corrosão localizada e a profundidade dos pites aumentou com aumento da concentração de *HAc*. A taxa de corrosão obtida por perda de massa diminuiu com o aumento da concentração de *HAc* acima de 60 ppm devido a inibição da reação anódica. A 80 °C a corrosão foi uniforme e a taxa de corrosão média aumentou com o aumento da concentração de *HAc* chegando a alcançar 45 mm/ano para 600 ppm de *HAc*. Além disso, eles mostraram que os filmes de corrosão formados na superfície da amostra a 80 °C e em solução saturada a 25 °C foram pouco protetores e que testes de longa duração são essenciais para identificar qualquer ataque localizado, em particular para baixas temperaturas onde o fenômeno de inibição anódica leva a taxas de corrosão generalizada reduzida na presença de *HAc*.

Em 2007, Okafor e Nesic [75] estudaram o efeito do *HAc* sobre o comportamento da corrosão dos aços carbono X65 e C1018 em fluxo estratificado de duas fases para 1,54 bar de pressão parcial de  $CO_2$ , pH = 5,5, T = 80 °C utilizando um loop de fluxo multifásico capaz de realizar medidas eletroquímicas e de perda de massa. A fase líquida foi composta de 1% de *NaCl* contendo diferentes concentrações de *HAc* (500 ppm a 5000 ppm) e a fase gasosa foi constituída de uma mistura de vapor de água,  $CO_2$  e *HAc*. Foram utilizados corpos de prova posicionados na base e no topo do loop para avaliação da corrosão nessas duas posições. Segundo os autores, aumentar a concentração do *HAc* não dissociado fez aumentar a taxa de corrosão generalizada de ambos os aços, tanto na base quanto no topo do loop, devido a um aumento na contribuição do *HAc* no processo de redução de hidrogênio na reação catódica e além disso, a natureza da corrosão no topo depende do tipo, tamanho e tempo de retenção das gotas condensadas.

## CAPÍTULO III

### III – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será descrito a montagem do sistema experimental e o detalhamento de como os experimentos foram realizados. O sistema experimental apresentado nesse trabalho é totalmente novo no que diz respeito a obtenção de medidas de IEHD, principalmente as medidas obtidas em altas pressões, as quais nunca haviam sido realizadas, até o presente momento. A Figura 16 ilustra o funcionamento básico do sistema de EDR o qual foi introduzido por Levich em 1947 e é extensamente utilizado e estudado até hoje [76]. Devido à facilidade de limpeza da superfície do eletrodo, da facilidade de se alterar os parâmetros de ensaio e das simplificações advindas dos aspectos geométricos do sistema, o investigador em eletroquímica ou em fenômenos de transporte tem um controle preciso das condições experimentais e desvios da teoria são relativamente fáceis de se observar.

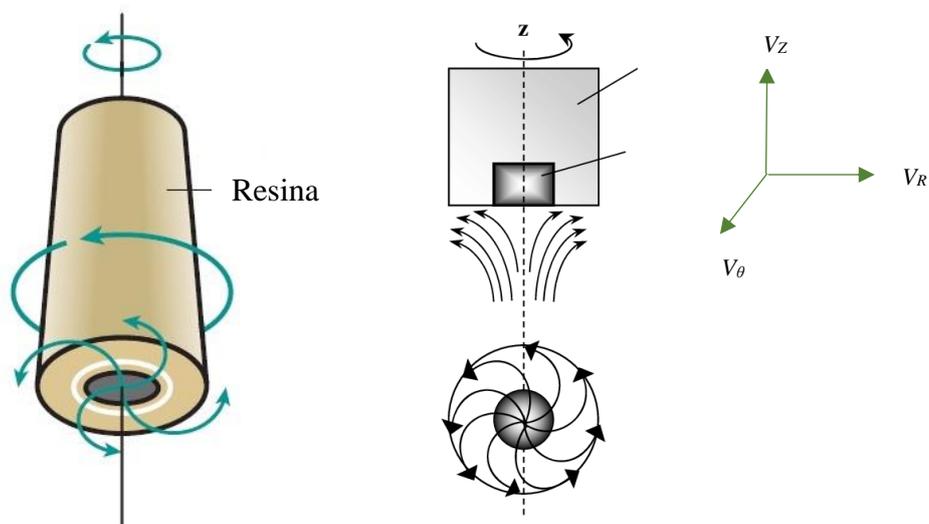


Figura 16: Exemplo de um sistema de eletrodo de disco rotatório

Um eletrodo cilíndrico é revestido por um material inerte e isolante (por exemplo, resina), tendo apenas sua seção transversal exposta à solução. Submetido a uma velocidade de rotação, o eletrodo cria um fluxo rumo à sua superfície. Isto permite renovação constante da solução em contato com o eletrodo e também rápida eliminação

dos produtos. Mais importante, esta geometria permite a obtenção de perfis estacionários tanto de velocidade quanto de concentração.

Através da Figura 16 é observado que ocorre um movimento de rotação do líquido com uma velocidade angular ( $V_{\theta}$ ) devido a condição de estagnação na parede do filme. Essa velocidade aumenta à medida que o fluido se aproxima da superfície do disco adquirindo uma certa velocidade de rotação. Dentro da camada limite é verificado o surgimento de uma velocidade na direção radial ( $V_r$ ) devido a força centrífuga associada a este movimento. Verifica-se também a existência da velocidade axial ( $V_z$ ) do fluido, que assim como a velocidade radial, é nula na superfície do disco.

### III.1– Montagem do Sistema de Testes

O aparato experimental apresentado é um avanço significativo para a obtenção de medidas em altas pressões. Foi realizada uma adaptação em uma autoclave de Hastelloy<sup>®</sup> da CORTEST, com capacidade de 2,2 litros de solução, equipada com linhas de entrada e saída de gás, manta térmica para aquecimento, entradas para eletrodos de trabalho, de referência e auxiliar e termopar para monitoramento da temperatura do eletrólito. Como novo componente, um EDR para medidas em altas pressões e temperaturas foi integrado a essa autoclave. Ao invés do uso de abordagens anteriores [77] baseadas em hastes rotatórias seladas na parede da autoclave, uma solução alternativa foi utilizada via acoplamento magnético. O acoplamento magnético é girado pelo lado de fora da autoclave através de um motor *dc* de baixa inércia. Dentro da autoclave um segundo magneto foi fixado ao eletrodo de trabalho, o qual foi girado pelo campo magnético gerado pelo magneto externo. O contato elétrico entre a haste do EDR e o eletrodo de trabalho foi feito através de um bastão de prata-carbono, o qual forneceu resistência elétrica do EDR abaixo de  $0,5\Omega$ . A Figura 17 apresenta a montagem da autoclave e a Figura 18 apresenta em mais detalhes o desenvolvimento do aparato experimental.

Com esse sistema foi possível obter as curvas de polarização potenciodinâmica e curvas de IEHD na região de evolução de hidrogênio. Cabe enfatizar que medidas de IEHD são inéditas nas pressões aqui estudadas e só se tornaram possíveis através do desenvolvimento desse sistema.



Figura 17: Montagem do sistema de testes. Autoclave completa com entrada e saída de gás, sistema de aquecimento e pressurização.

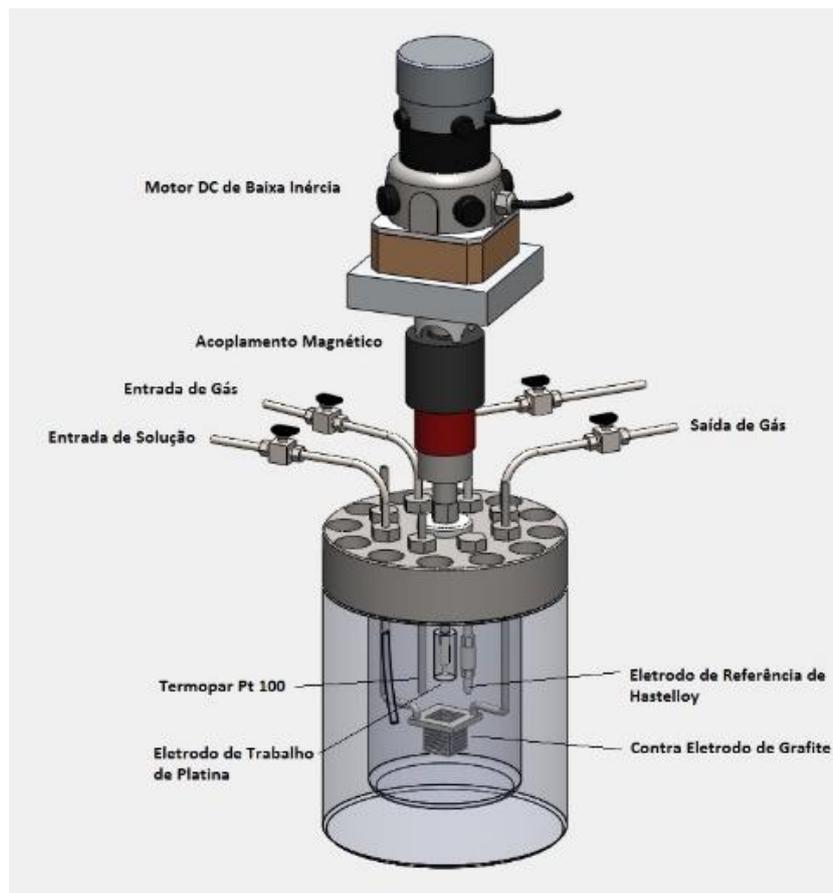


Figura 18: Detalhe interno da autoclave mostrando os eletrodos.

### III.2– Curvas de polarização e de IEHD

Todos os experimentos foram realizados usando como eletrólito suporte uma solução de  $K_2SO_4$  0,01 mol/L preparada com reagentes de grau analítico e água bidestilada. O EDR foi fabricado em platina embutido em PEEK (polyetheretherketone) e apresenta área geométrica superficial de 0,07 cm<sup>2</sup>. Esse eletrodo foi polido em lixa #1500 e foi utilizado como eletrodo de trabalho (ET) após ser lavado com água destilada e desengordurado com acetona. Um fio de Hastelloy<sup>®</sup> (E=0,030 mV versus eletrodo de sulfato saturado (ESS)) e uma tela de grafite com área grande foram usados como eletrodos de referência (ER) e auxiliar (EA), respectivamente. Todos os potenciais embora medidos contra o Hastelloy<sup>®</sup>, para os testes em pressões elevadas, foram convertidos para ESS.

A solução de teste foi desaerada com  $CO_2$  por um período de pelo menos 3 horas antes de ser transferida para a autoclave, a qual foi previamente desaerada, também com  $CO_2$ , pelo mesmo tempo. Após um período de estabilização do potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) de cerca de 20 min, curvas potenciodinâmicas na direção catódica, foram realizadas com velocidade de varredura de 1 mV/s partindo-se do  $E_{ca}$  até em torno de -1,7  $V_{ESS}$ , usando um potenciostato Reference 600 da Gamry Instruments. Essas curvas foram realizadas em várias velocidades de rotação do eletrodo e em pressões de  $CO_2$  de 1 bar, 5 bar, 10 bar, 20 bar, 30 bar e 40 bar. A fim de comparar os resultados, curvas de polarização utilizando o gás  $N_2$ , também foram realizadas nas pressões de 1 bar e 40 bar. Os pHs para as soluções saturadas com  $CO_2$ , assim como a concentração de algumas espécies, foram calculados usando o software OLI 9.5 e estão apresentados na tabela 2. Todos os ensaios foram realizados na temperatura de  $25 \pm 1$  °C.

Tabela 2: pH e concentração de algumas espécies na fase líquida.

Pressão Total de $CO_2$ (Bar)	$[CO_2]$ na fase líquida (mol/L)	$[HCO_3^-]$ na fase líquida (mol/L)	$[H^+]$ na fase líquida (mol/L)	Viscosidade Absoluta (cP)	Viscosidade Relativa (cP/cP $H_2O$ )	pH
1	0,0320	1,72E-4	1,19E-4	0,893662	1,00330	3,998
5	0,1592	3,82E-4	2,65E-4	0,893718	1,00337	3,647
10	0,3073	5,30E-4	3,69E-4	0,893756	1,00341	3,501
20	0,3978	6,05E-4	4,23E-4	0,893800	1,00346	3,441
30	0,3979	6,08E-4	4,26E-4	0,893827	1,00349	3,438
40	0,3980	6,11E-4	4,29E-4	0,893846	1,00351	3,435

Para as soluções desaeradas com  $N_2$ , o pH foi ajustado em 4,0 através do uso de  $H_2SO_4$  0,1 mol/L para o teste a 1 bar e ajustado em 3,435 para o teste a 40 bar, para comparações com a solução saturada com  $CO_2$ .

Curvas de IEHD foram obtidas por modulação senoidal da velocidade angular do EDR que foi girado pelo motor *dc* de baixa inércia. As medidas foram realizadas usando um potenciostato manual Ohmnimtra e um analisador de resposta de frequência Solartron (FRA 1250) controlado por um computador pessoal. A faixa de frequência de realização das medidas foi de 70 Hz a 10 mHz com um incremento de 7 pontos/década e uma amplitude de  $\pm 10\%$  na mesma temperatura e pressões dos testes potenciodinâmicos.

## CAPÍTULO IV

### IV – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

#### IV.1– Certificação do Sistema Experimental

O esquema experimental desenvolvido aqui e apresentado nas Figuras 17 e 18 necessita ser validado através da utilização de um sistema clássico envolvendo uma reação eletroquímica muito bem conhecida. Os resultados apresentados na Figura 19 foram obtidos usando uma solução de ferricianeto/ferrocianeto de potássio (0,005 mol/L) com 1 mol/L de *KCl* como eletrólito suporte e nas pressões de 1 e 40 bar de  $N_2$ . As curvas de polarização foram geradas para as velocidades de rotação do eletrodo de 144 rpm, 196 rpm, 324 rpm, 484 rpm, 625 rpm e 900 rpm e estão apresentadas na Figura 19a. Observa-se um extenso patamar de corrente nessa figura e o valor de potencial, aleatoriamente escolhido nesse patamar, foi de 0,9  $V_{ESS}$  para aquisição das correntes para cada velocidade de rotação e obtenção da Figura 19b, a qual apresenta a corrente limite ( $i_L$ ) versus a raiz quadrada das velocidades de rotação do eletrodo ( $\Omega^{1/2}$ ). As Figuras 19c e 19d apresentam as curvas de IEHD que foram obtidas para três velocidades de rotação diferentes, 120 rpm, 240 rpm e 360 rpm. Em ambos os casos os resultados foram consistentes com a literatura [78] e dessa forma o sistema foi validado para uso em ambiente contendo  $CO_2$ . Apenas os gráficos de 1 bar são apresentados visto serem idênticos aos gráficos de 40 bar, como era de se esperar para esse sistema.

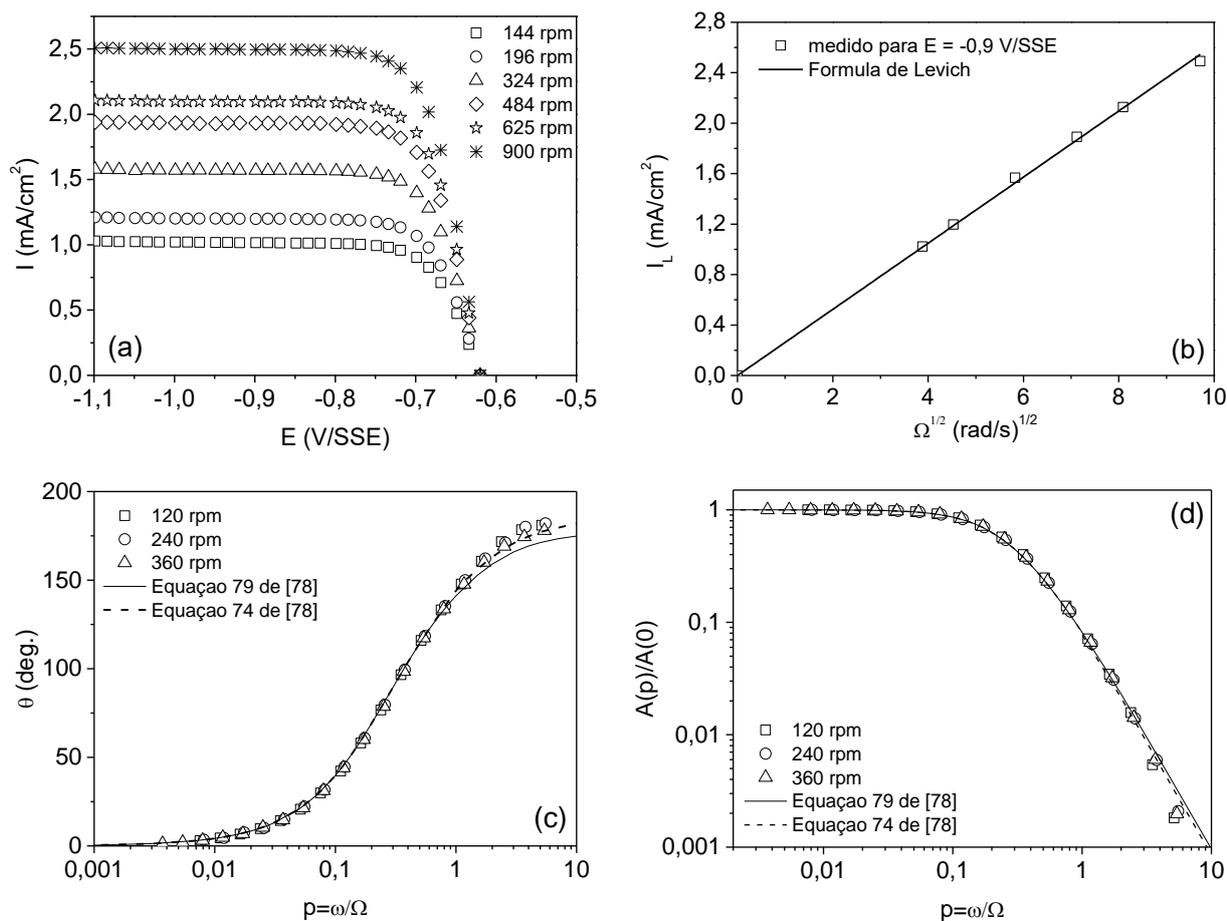


Figura 19: Resultados clássicos para a redução do  $Fe(CN)_6^{3-}$  em 1 mol/L de  $KCl$ , atestando o novo sistema experimental para 1 ou 40 bar de  $N_2$ . (a) Curvas de polarização, (b) Gráfico de Levich, (c) ângulo de fase vs. frequência adimensional e (d) amplitude normalizada vs. frequência adimensional. Dados teóricos calculados usando  $F = 96485,33$  C/mol,  $c_{(\infty)} = 0,005$  mol/L,  $Sc = 1200$ ,  $D = 0,765 \times 10^{-5}$   $cm^2/s$ ,  $\nu = 0,0094$   $cm^2/s$ .

## IV.2 – Resultados experimentais estacionários

### IV.2.1 - Sistema Pressurizado Usando $N_2$

Antes da obtenção de dados com  $CO_2$ , é importante explorar o sistema usando um gás inerte, nesse caso o  $N_2$ . A Figura 20 apresenta as curvas de polarização catódica obtidas em 0,01 mol/L de  $K_2SO_4$  em 1 bar (pH=4,0) e 40 bar (pH=3,435) de  $N_2$ . Como pode ser visto, os resultados não são influenciados pela pressão. Para valores muito baixos de polarização as curvas mostram uma região completamente controlada por transporte de carga. Com o aumento da polarização uma segunda região aparece onde o processo eletroquímico é controlado tanto por transporte de massa quanto por transporte de carga. Finalmente, para altas polarizações um platô de corrente é alcançado. Nesta terceira

região o valor da densidade de corrente ( $i_L$ ) é inteiramente controlado por transporte de massa.

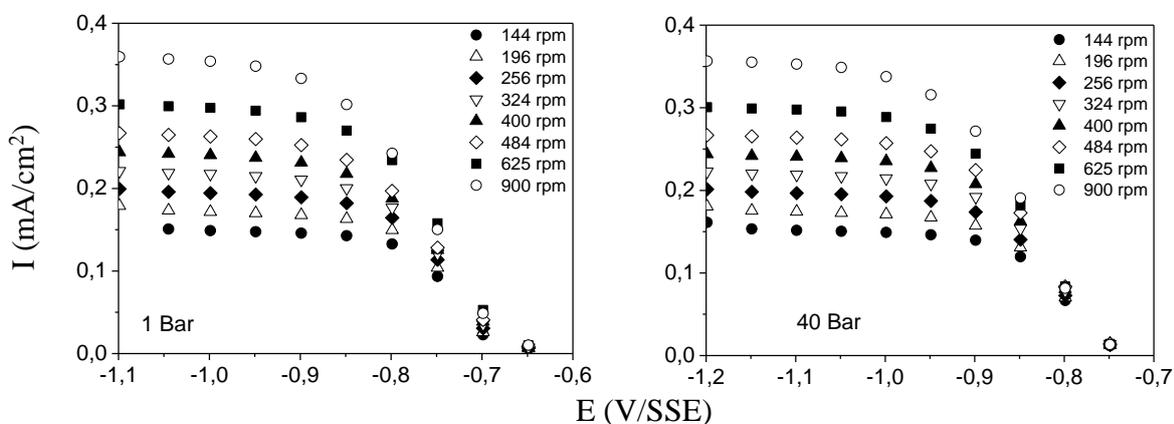


Figura 20: Curvas de polarização obtidas usando 0,01 mol/L de  $K_2SO_4$  em duas pressões de  $N_2$ .

A Figura 21a mostra o gráfico de  $i_L$  vs.  $\Omega^{1/2}$ , onde  $\Omega$  é a velocidade de rotação do EDR. Um comportamento linear passando através da origem é observado enquanto a Figura 21b mostra o gráfico de Koutecky-Levich e, como esperado, um comportamento linear passando através da origem também é visto. A pressão total não influenciou a cinética da reação catódica do hidrogênio e as equações teóricas foram usadas para ajustar os resultados experimentais.

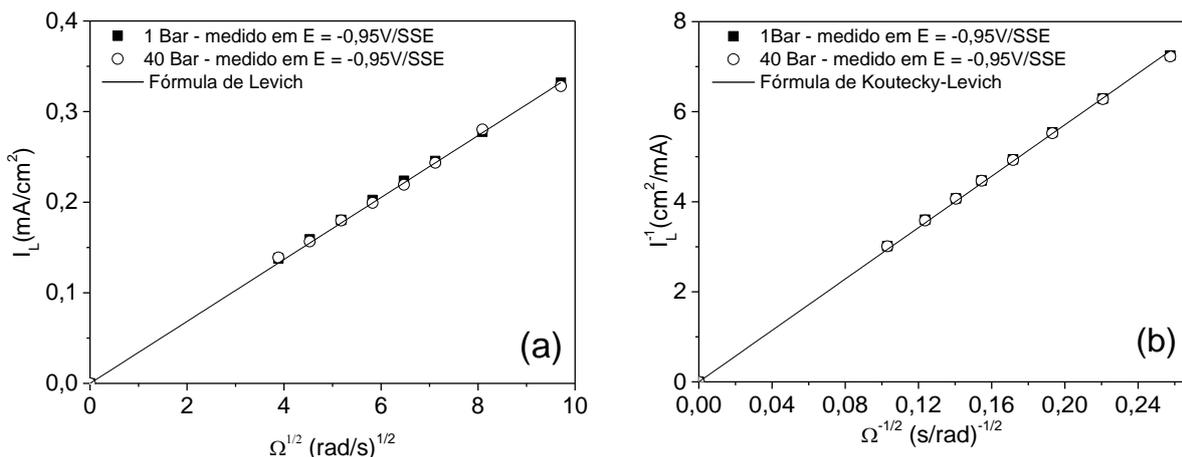


Figura 21: Gráficos da corrente limite catódica de hidrogênio para 1 e 40 bar de  $N_2$ . (pH = 4,0).

Dados teóricos calculados usando  $F = 96.485,33$  C/mol,  $C_{(\infty)} = 1,39 \times 10^{-4}$  mol/L,  $D = 9,3 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s,  $\nu = 0,01$  cm<sup>2</sup>/s.

#### IV.2.2 - Sistema Pressurizado com CO<sub>2</sub>

As Figuras 22, 23 e 24 apresentam as curvas de polarização para as pressões de 1 bar, 5 bar, 10 bar, 20 bar, 30 bar e 40 bar de CO<sub>2</sub> e similaridades podem ser notadas com os resultados vistos na Figura 20: para ambas situações são observadas as mesmas três regiões nas curvas de polarização, como apresentadas na Figura 22a.

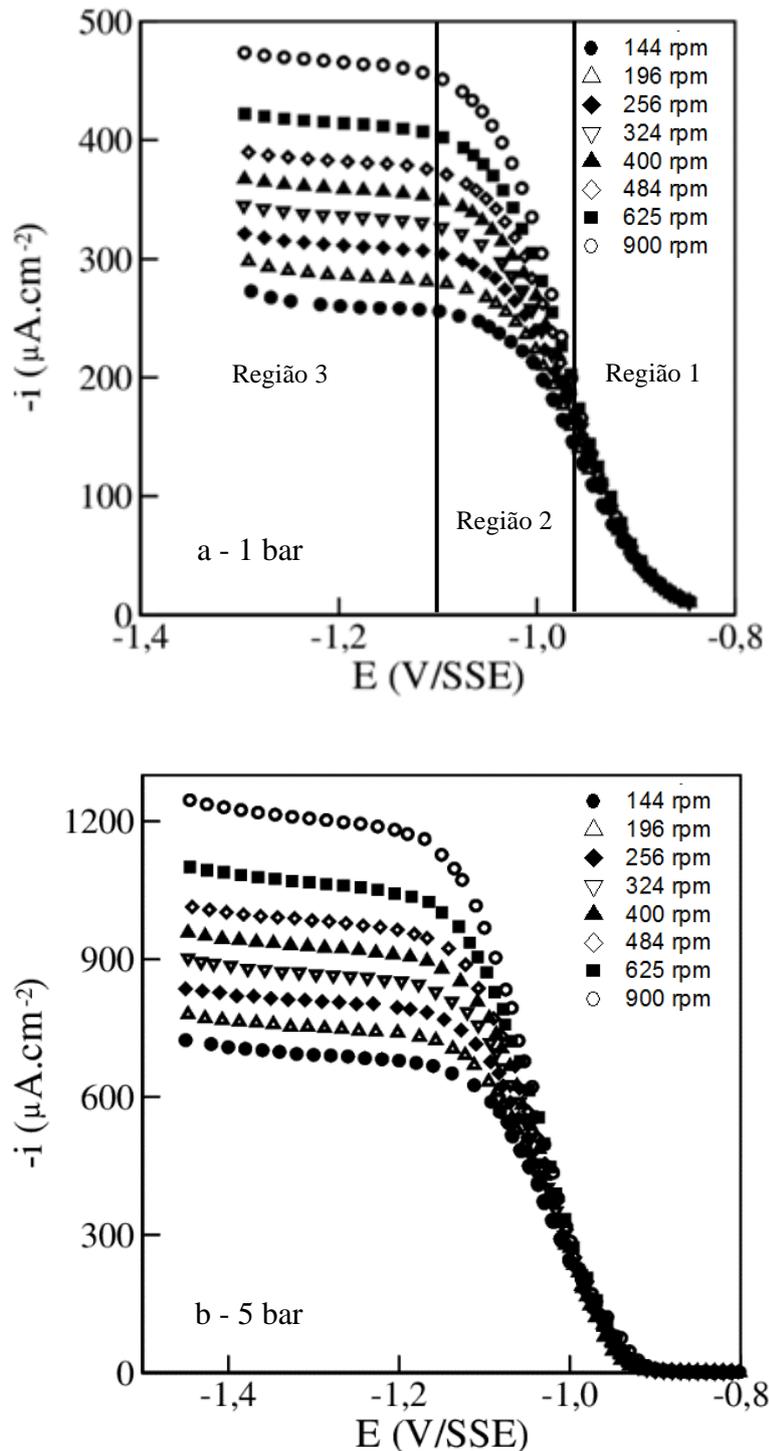


Figura 22: Curvas de polarização para as pressões de 1 bar e 5 bar de CO<sub>2</sub>.

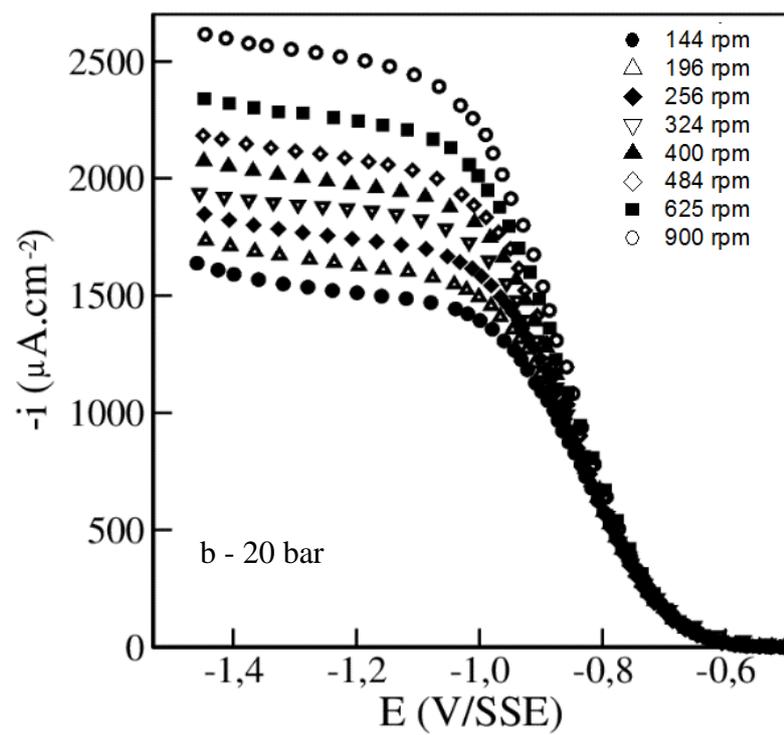
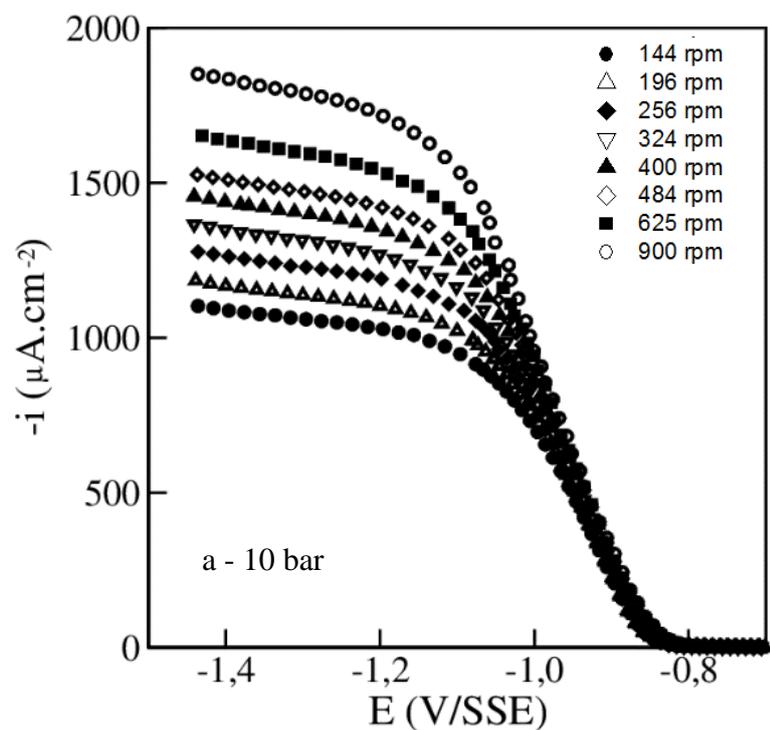


Figura 23: Curvas de polarização para as pressões de 10 bar e 20 bar de  $CO_2$ .

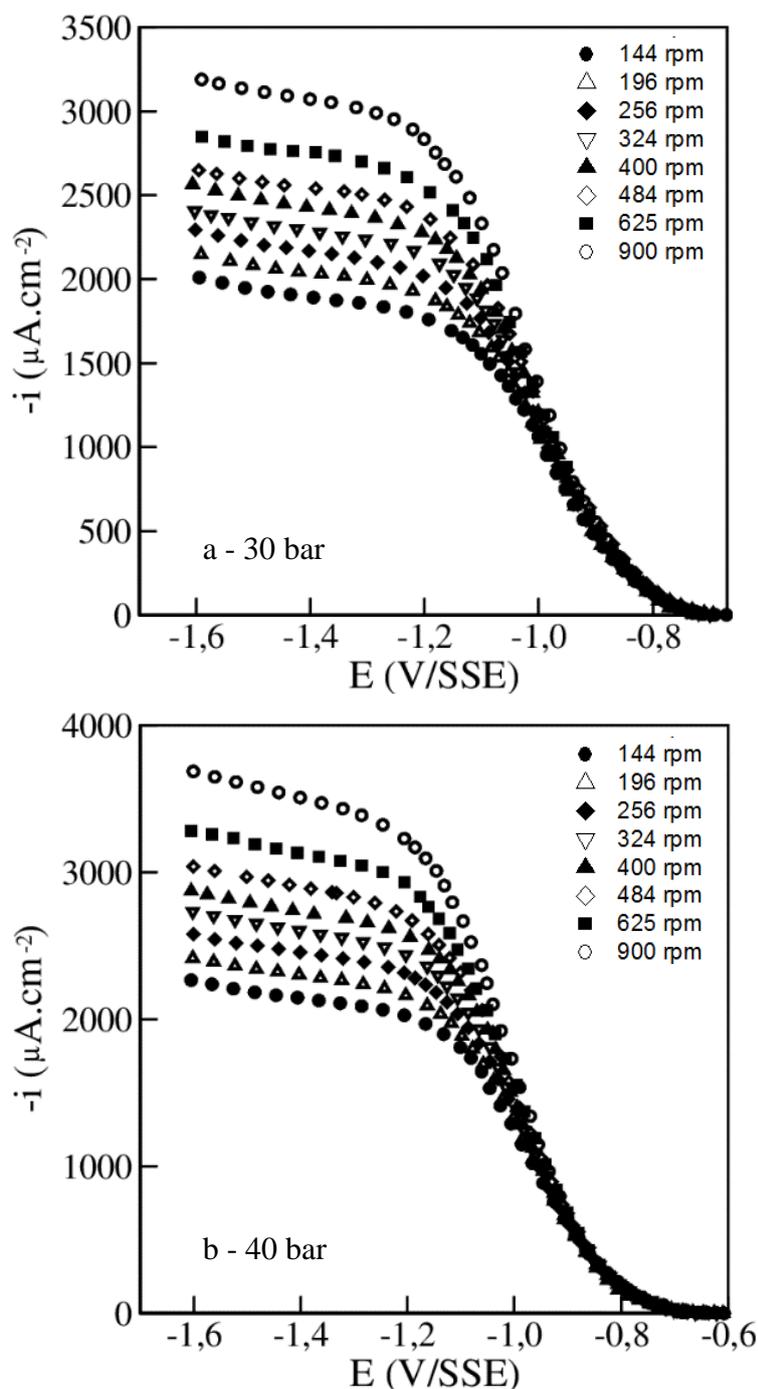


Figura 24: Curvas de polarização para as pressões de 30 bar e 40 bar de  $\text{CO}_2$ .

Fazendo uma comparação desses gráficos, pode-se observar que na primeira região, no início da curva de polarização, a corrente não é influenciada pelo transporte de massa, mostrando que nessa região a corrente aumenta monotonamente com o potencial não sendo significativamente influenciada pelas condições hidrodinâmicas. Na segunda região, para polarizações maiores, verifica-se uma região de cinética mista onde a corrente aumenta de forma exponencial com o potencial. Este comportamento pode ser

explicado pelo fato de que a reação de evolução de hidrogênio está principalmente sob controle cinético nessa faixa de potencial e por fim, para polarizações ainda mais elevadas, um platô de corrente (não bem definido) para cada velocidade de rotação do eletrodo é observado. Em geral, a expressão teórica clássica deduzida por Koutechy-Levich pode ser usada para descrever as correntes em toda a faixa de potencial:

$$i = \frac{i_L i_k}{i_L + i_k} \quad (\text{IV.1})$$

Esta interpretação foi indicada por Remita *et al.* [10] onde  $i_k$  foi a corrente de transferência de carga associada com a redução do próton e a corrente de transporte de massa,  $i_L$ , associada com as condições hidrodinâmicas em que a concentração do próton na superfície do eletrodo é nula. A equação IV.1 supõe uma região de platô de corrente bem definida, porém não observada nas Figuras 22-24. Remita *et al.* [10] negligenciaram este aspecto no modelo deles. De fato, nas Figuras 22-24, o valor de  $i_L$  não é bem definido para quase todas as pressões. A ausência deste platô de corrente foi associada na literatura com duas principais razões: impurezas presentes no  $CO_2$  levando a uma reação adicional associada com estas impurezas [42] e/ou uma reação adicional associada com as espécies  $H_2CO_3$  ou  $HCO_3^-$  [9, 20, 42, 44]. A primeira possibilidade, embora seja possível, não foi considerada neste trabalho, devido a elevada pureza do  $CO_2$  usado (99,999%). A segunda possibilidade considera a redução direta do  $H_2CO_3$  ou  $HCO_3^-$  e será considerada neste trabalho baseada na literatura [10, 43, 78].

A ausência de um platô de corrente bem definido foi relacionada a uma nova reação adicional, a redução da água. Este processo está vinculado ao coeficiente angular da corrente limite visto nas curvas de polarização mostrados nas Figuras 22-24. Assim, quando a concentração do próton na superfície do eletrodo está próxima a zero, a superfície do eletrodo está bastante livre de hidrogênio, e a redução da água ( $i_{k2}$ ) pode ocorrer e, dessa maneira, impor um aumento na corrente experimental visto nas Figuras 22-24. A equação empírica IV.2 pode simular os resultados apresentados nas Figuras 22-24 utilizando o modelo descrito no capítulo seguinte.

$$i = i_{k_2} + \frac{i_L i_{k_1}}{i_L + i_{k_1}} \quad (\text{IV.2})$$

## CAPÍTULO V

### V – MODELO PARA SIMULAÇÃO DOS RESULTADOS

No capítulo anterior, curvas de polarização para o sistema  $CO_2-H_2O$  foram obtidas para várias pressões de  $CO_2$  e verificou-se a presença de três regiões bem distintas nessas curvas. Para o melhor entendimento do trabalho é necessário que estes dados experimentais sejam simulados através de um modelo de modo a validá-lo. Dessa maneira, os tópicos a seguir irão descrever como o modelo foi construído e como as curvas de polarização foram simuladas em toda a faixa de potencial.

#### V.1 - Região de baixa polarização

Nesta faixa de potencial (Região 1 – Figura 22a), apenas a reação do próton deve ser considerada, conseqüentemente na equação IV.2,  $i_{k2}$  é nulo e  $i_L \gg i_{k1}$ , então  $i = i_{k1}$ . Um comportamento de Tafel foi assumido para a dependência do  $\log i_{k1}$  versus o potencial (E), como considerado na literatura [10, 11, 12] para a redução do próton:  $i = F \cdot k_i [H^+]_0$ ,  $k_i = k_{0i} \exp(AE)$ , a expressão clássica para a constante de velocidade de uma reação eletroquímica para apenas um elétron, onde  $k_{0i}$  é uma constante de referência para  $E=0$ .  $A = \alpha_i F / RT$  é a constante em  $\text{Volt}^{-1}$ ,  $[H^+]_0$  é a concentração do próton na superfície do eletrodo,  $F$  é a constante de Faraday,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura em Kelvin. Usando a apresentação logarítmica clássica,  $\log i = A \cdot E + B$ ,  $A$  e  $B$  são constantes ajustadas pelos resultados experimentais.

As Figuras 25-27 mostram os gráficos de  $\log i$  versus  $E$  para todas as pressões e velocidades de rotação mostrando a respectiva faixa linear para cada uma delas. A linha reta pode ser ajustada e os parâmetros  $A$  e  $B$  podem ser obtidos, como mostrado na Figura 28. É verificado que ambos parâmetros aumentam com a pressão e a região dos platôs são obtidas após aproximadamente 20 bar.

A partir do equilíbrio observado na equação II.2 é razoável assumir que a concentração do próton na superfície do eletrodo aumenta com a pressão e assim, influencia  $i_{k1}$ . Contudo, um limite existe e esta influência não é mais verificada para pressões mais elevadas.

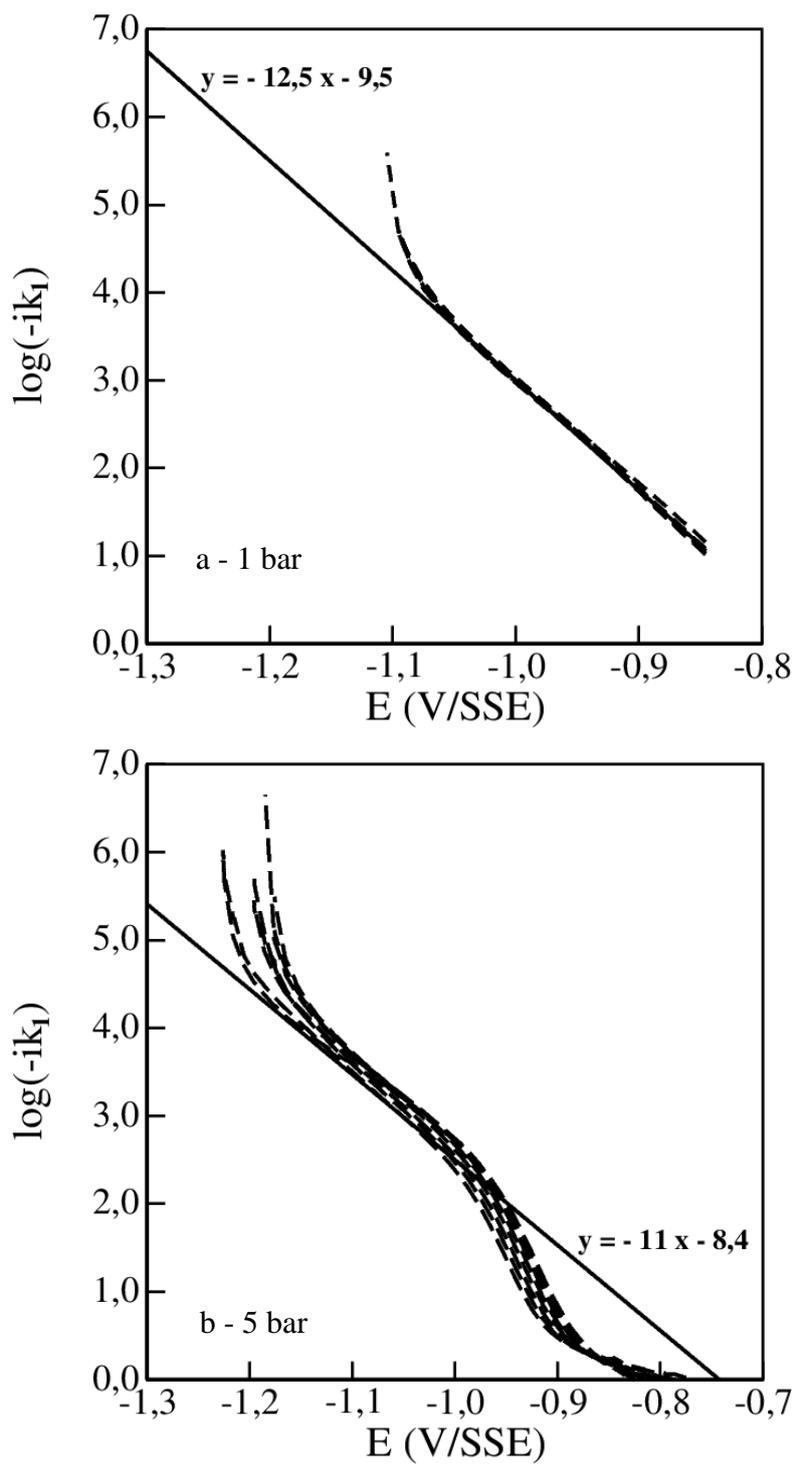


Figure 25: Gráfico de Tafel da parte cinética da corrente catódica ( $i_{k1}$ ) em solução saturada de  $CO_2$  para pressões de (a) 1 bar e (b) 5 bar.

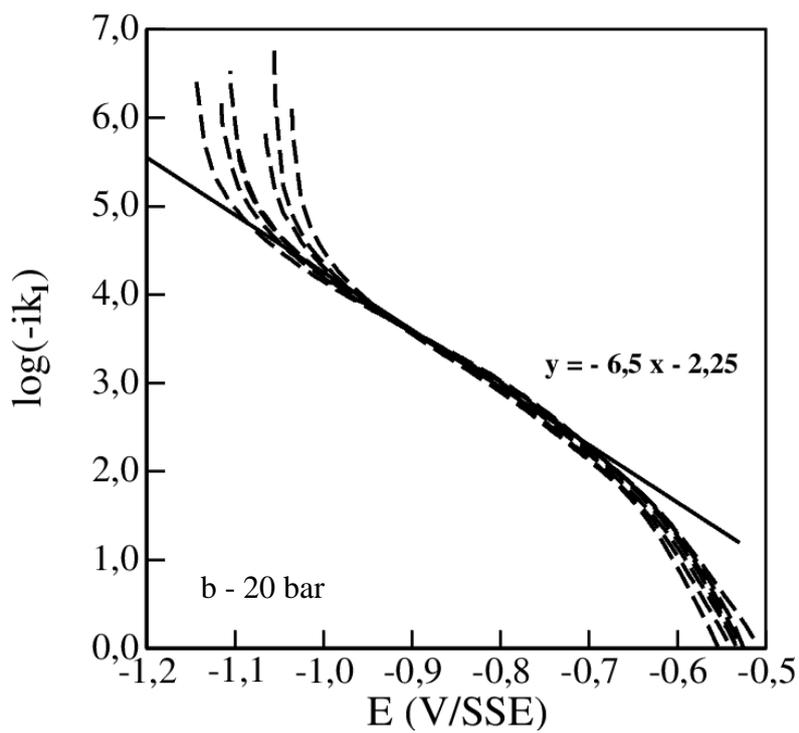
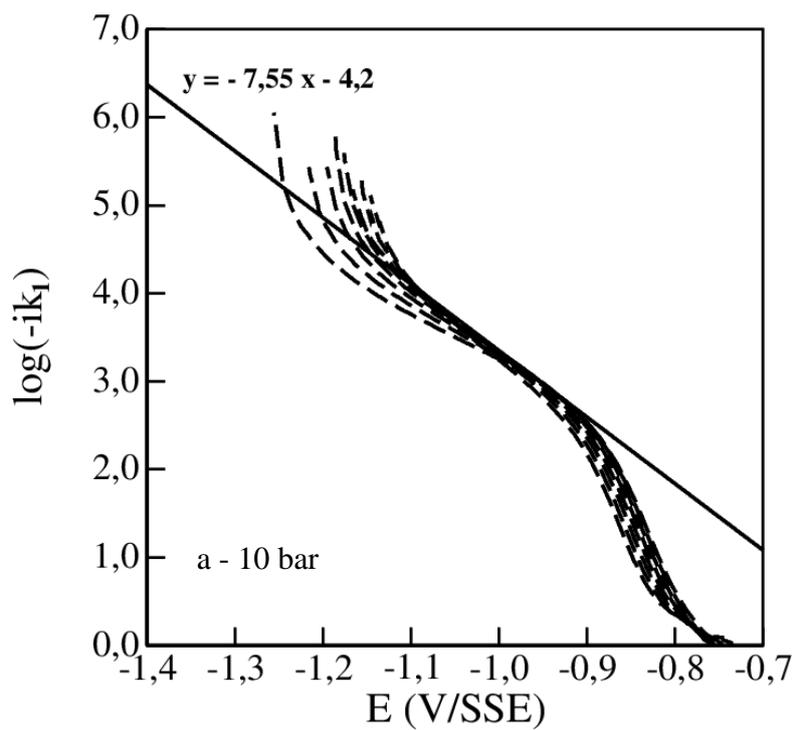


Figure 26: Gráfico de Tafel da parte cinética da corrente catódica ( $i_{k1}$ ) em solução saturada de  $CO_2$  para pressões de (a) 10 bar e (b) 20 bar.

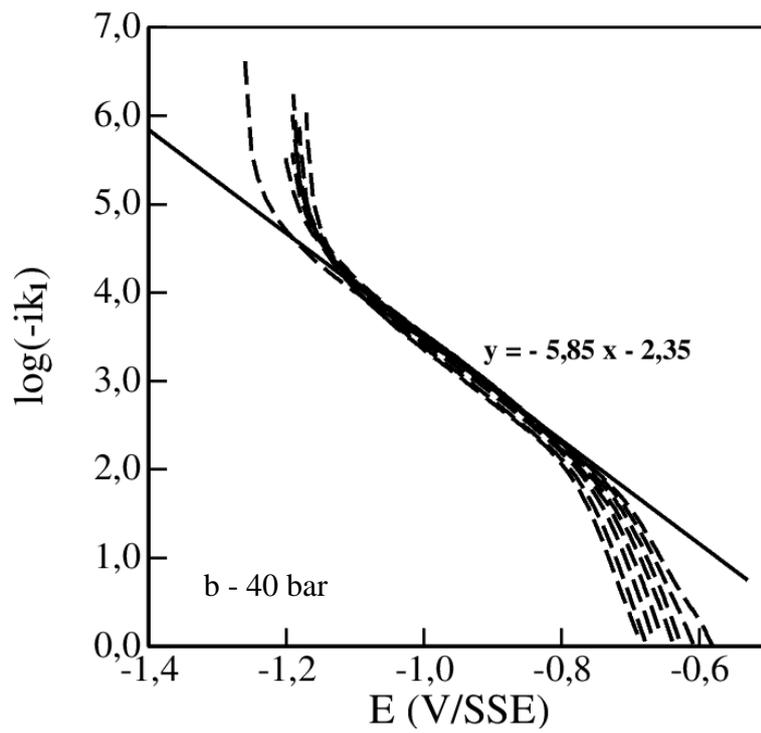
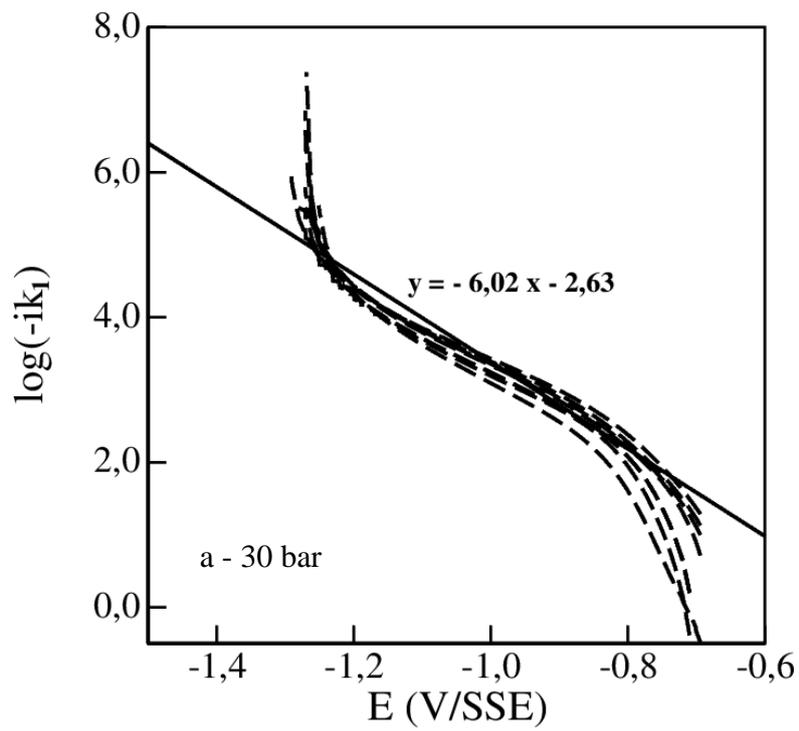


Figure 27: Gráfico de Tafel da parte cinética da corrente catódica ( $i_{k1}$ ) em solução saturada de  $CO_2$  para pressões de (a) 30 bar e (b) 40 bar.

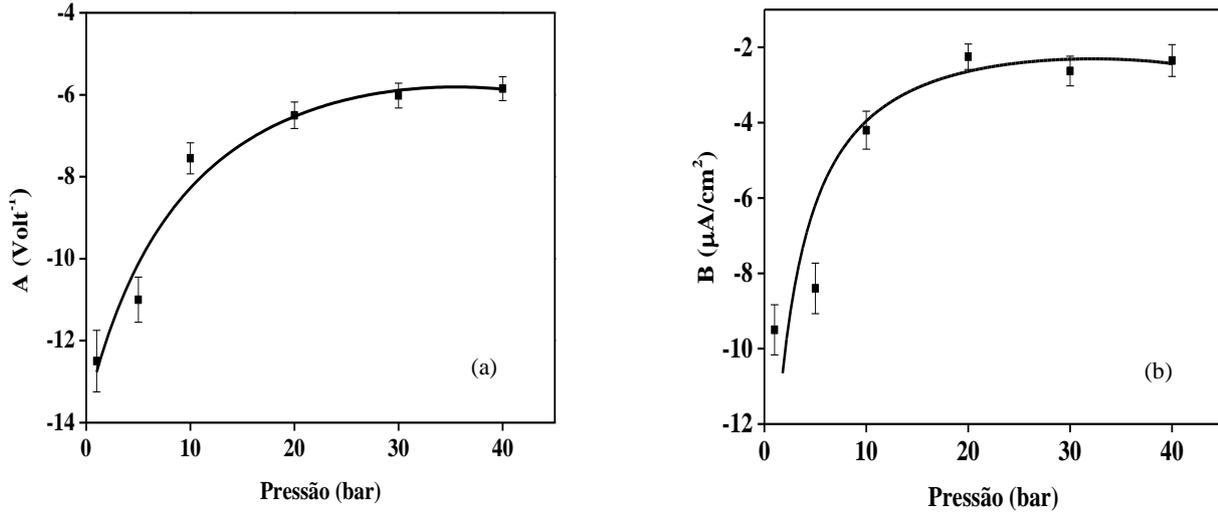


Figura 28: (a) Pressão versus o coeficiente angular de  $\log i = A.E + B$ ; (b) pressão versus o coeficiente linear de  $\log i = A.E + B$

## V.2 - Região de altas polarizações

Para essa região das curvas de polarização (Região 2 – Figura 22a), quando se observa uma dependência da corrente com a velocidade de rotação, admite-se, conforme discutido anteriormente, que as curvas de polarização apresentam uma região de cinética mista. Logo no início da dependência da corrente com a velocidade de rotação a corrente é dada por:

$$i = \frac{i_L i_{k1}}{i_L + i_{k1}} \quad (\text{V.1})$$

Esta equação é obtida a partir da equação IV.2 considerando-se que  $i_{k2}$  é aproximadamente igual a zero, pois a concentração de  $H^+$  na superfície do eletrodo garante que a redução do  $H^+$  continue sendo a reação de transferência de carga preferencial. A reação de redução da água é desprezível. Entretanto, para polarizações mais elevadas, quando  $[H^+]$  é aproximadamente igual a zero, a reação de redução da água passa a ocorrer significativamente. Conforme se observa nas curvas de polarização (Figura 22-24) em todas as velocidades de rotação e em todas as pressões, a corrente sofre uma mudança abrupta de inclinação. Nesta terceira região (Região 3 – Figura 22a) na curva de polarização a corrente é dada pela equação V.2.

$$i = ik_2 + i_L \quad (V.2)$$

As equações V.1 e V.2 devem ser ajustadas aos dados experimentais. A primeira equação para o início da dependência da corrente com o transporte de massa e a segunda equação para polarizações mais elevadas quando  $1/i_{k1}$  é aproximadamente igual a zero. A transição entre essas duas regiões implica em descobrir uma corrente limite  $i_L$  e uma dependência de  $ik_2$  com o potencial que mostre a continuidade da corrente vista nos resultados experimentais.

### V.3 - Cálculo teórico da corrente limite $i_L$

É imprescindível que a corrente limite, responsável pelo ajuste dos resultados experimentais, possa ser calculada teoricamente através de um mecanismo de transporte de massa, de modo que o valor obtido seja compatível com o entendimento físico-químico do problema. Sendo assim, levando em conta que a reação de redução do  $H^+$  que é considerada neste problema se dá em meio ácido com o sistema submetido a uma atmosfera de  $CO_2$ , tem-se que a espécie eletroativa está envolvida em uma reação em volume, que precede a reação de transferência de carga. Tendo em vista a solubilização do  $CO_2(g)$ , considerou-se a seguinte reação em volume:



seguida pela redução eletroquímica



onde a espécie  $H_2CO_3$  é o  $CO_2$  aquoso. Neste trabalho despreza-se a segunda dissociação do ácido carbônico. Conforme se observa no esquema reacional, a disponibilidade do  $H^+$  no seio da solução é dependente das constantes de velocidade  $k_1$  e  $k_{-1}$ , de modo que no patamar de corrente, a corrente limite depende da cinética da reação no seio da solução. Este mecanismo já foi utilizado em alguns trabalhos existentes na literatura [10, 11, 20] envolvendo a redução de  $H^+$  na presença de  $CO_2$  e as equações que descrevem o mecanismo no estado não estacionário são:

$$\frac{\partial[CO_2]}{\partial t} - D_{CO_2} \frac{\partial^2[CO_2]}{\partial z^2} + V_z \frac{\partial[CO_2]}{\partial z} = -k_1[CO_2] + k_{-1}[H^+][HCO_3^-] \quad (V.5)$$

$$\frac{\partial[HCO_3^-]}{\partial t} - D_{HCO_3^-} \frac{\partial^2[HCO_3^-]}{\partial z^2} + V_z \frac{\partial[HCO_3^-]}{\partial z} = k_1[CO_2] - k_{-1}[H^+][HCO_3^-] \quad (V.6)$$

$$\frac{\partial[H^+]}{\partial t} - D_{H^+} \frac{\partial^2[H^+]}{\partial z^2} + V_z \frac{\partial[H^+]}{\partial z} = k_1[CO_2] - k_{-1}[H^+][HCO_3^-] \quad (V.7)$$

No estado estacionário as concentrações não variam com o tempo, de modo que:

$$\frac{\partial[CO_2]}{\partial t} = \frac{\partial[HCO_3^-]}{\partial t} = \frac{\partial[H^+]}{\partial t} = 0 \quad (V.8)$$

A partir dessa condição as equações anteriores se tornam:

$$-D_{CO_2} \frac{\partial^2[CO_2]}{\partial z^2} + V_z \frac{\partial[CO_2]}{\partial z} = -k_1[CO_2] + k_{-1}[H^+][HCO_3^-] \quad (V.9)$$

$$-D_{HCO_3^-} \frac{\partial^2[HCO_3^-]}{\partial z^2} + V_z \frac{\partial[HCO_3^-]}{\partial z} = k_1[CO_2] - k_{-1}[H^+][HCO_3^-] \quad (V.10)$$

$$-D_{H^+} \frac{\partial^2[H^+]}{\partial z^2} + V_z \frac{\partial[H^+]}{\partial z} = k_1[CO_2] - k_{-1}[H^+][HCO_3^-] \quad (V.11)$$

As condições de contorno para esse sistema são:

$$1) \left. \frac{\partial[CO_2]}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad \text{e } [CO_2]_{\infty} = [CO_2]_{\text{seio da solução}} \quad (V.12)$$

$$2) \left. \frac{\partial[HCO_3^-]}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad \text{e } [HCO_3^-]_{\infty} = [HCO_3^-]_{\text{seio da solução}} \quad (V.13)$$

$$3) \left. [H^+] \right|_{z=0} = 0 \quad \text{e } [H^+]_{\infty} = [H^+]_{\text{seio da solução}} \quad (V.14)$$

sendo que as concentrações no seio da solução são obtidas experimentalmente. Aplicando-se a mudança de variável  $\xi = (\Omega/\nu)^{1/2} z$ , e sabendo que  $Sc = \nu/D$  tem-se:

$$\left. \begin{aligned} 1) \quad \frac{\partial^2[CO_2]}{\partial \xi^2} - ScH(\xi) \frac{\partial[CO_2]}{\partial \xi} &= -\frac{Sc}{\Omega} \{-k_1[CO_2] + k_{-1}[H^+][HCO_3^-]\} \\ 2) \quad \frac{\partial^2[HCO_3^-]}{\partial \xi^2} - ScH(\xi) \frac{\partial[HCO_3^-]}{\partial \xi} &= -\frac{Sc}{\Omega} \{k_1[CO_2] - k_{-1}[H^+][HCO_3^-]\} \\ 3) \quad \frac{\partial^2[H^+]}{\partial \xi^2} - ScH(\xi) \frac{\partial[H^+]}{\partial \xi} &= -\frac{Sc}{\Omega} \{k_1[CO_2] - k_{-1}[H^+][HCO_3^-]\} \end{aligned} \right\} \quad (V.15)$$

Para esse novo sistema as condições de contorno são:

$$1) \quad \left. \frac{\partial[CO_2]}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} = 0 \quad \text{e} \quad [CO_2]_{\infty} = [CO_2]_{\text{seio da solução}} \quad (V.16)$$

$$2) \quad \left. \frac{\partial[HCO_3^-]}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} = 0 \quad \text{e} \quad [HCO_3^-]_{\infty} = [HCO_3^-]_{\text{seio da solução}} \quad (V.17)$$

$$3) \quad [H^+]_{\xi=0} = 0 \quad \text{e} \quad [H^+]_{\infty} = [H^+]_{\text{seio da solução}} \quad (V.18)$$

Os valores das concentrações do  $CO_{2(aq)}$ , do  $H^+$  e do  $HCO_3^-$  no seio da solução foram calculados com auxílio do programa OLI Studio 9.5 e podem ser observados na tabela 3.

Tabela 3: Variação das concentrações (mmol/L) e viscosidade (cP) com a pressão

Pressão (bar)	1	5	10	20	30	40
$[H^+]$	1,117E-07	2,492E-07	3,462E-07	4,713E-07	5,553E-07	6,164E-07
$[HCO_3^-]$	1,117E-07	2,492E-07	3,462E-07	4,713E-07	5,553E-07	6,164E-07
$[CO_2]$	3,201E-05	1,592E-04	3,073E-04	5,695E-04	7,906E-04	9,742E-04
$\nu$	8,937E-01	8,937E-01	8,937E-01	8,938E-01	8,938E-01	8,938E-01

A resolução das equações do sistema dado por V.15, utilizando as condições de contorno V.16-V.18, permite o cálculo do gradiente de concentração do  $H^+$  na superfície do eletrodo, o que leva a obtenção da corrente limite  $i_L$ :

$$i_L = F \cdot D_{H^+} \left. \frac{\partial[H^+]}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} \quad (\text{V.19})$$

As variáveis utilizadas no cálculo da corrente limite podem ser observadas na tabela 4. O valor da velocidade  $k_{-1}$  foi obtido fixando a velocidade  $k_1$  e o valor da constante de equilíbrio  $K_{eq}$ . É importante destacar que as variáveis dadas na tabela 4 são constantes e, portanto, não variam com a pressão de  $CO_2$ . Os resultados de  $i_L$  obtidos permitem que se faça um ajuste adequado dos resultados experimentais. Este ajuste pode ser observado nas Figuras 29-31.

Tabela 4: Parâmetros termodinâmicos independentes da pressão utilizados na simulação.

<b>Parâmetros Constantes</b>	
$K_{eq}$	3,90E-10
$k_1$	9,40E-02
$k_{-1}$	2,41E+08
$D_{H^+}$	9,3E-05 cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
$D_{CO_2}$	2,0E-05 cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
$D_{HCO_3^-}$	1,1E-05 cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>

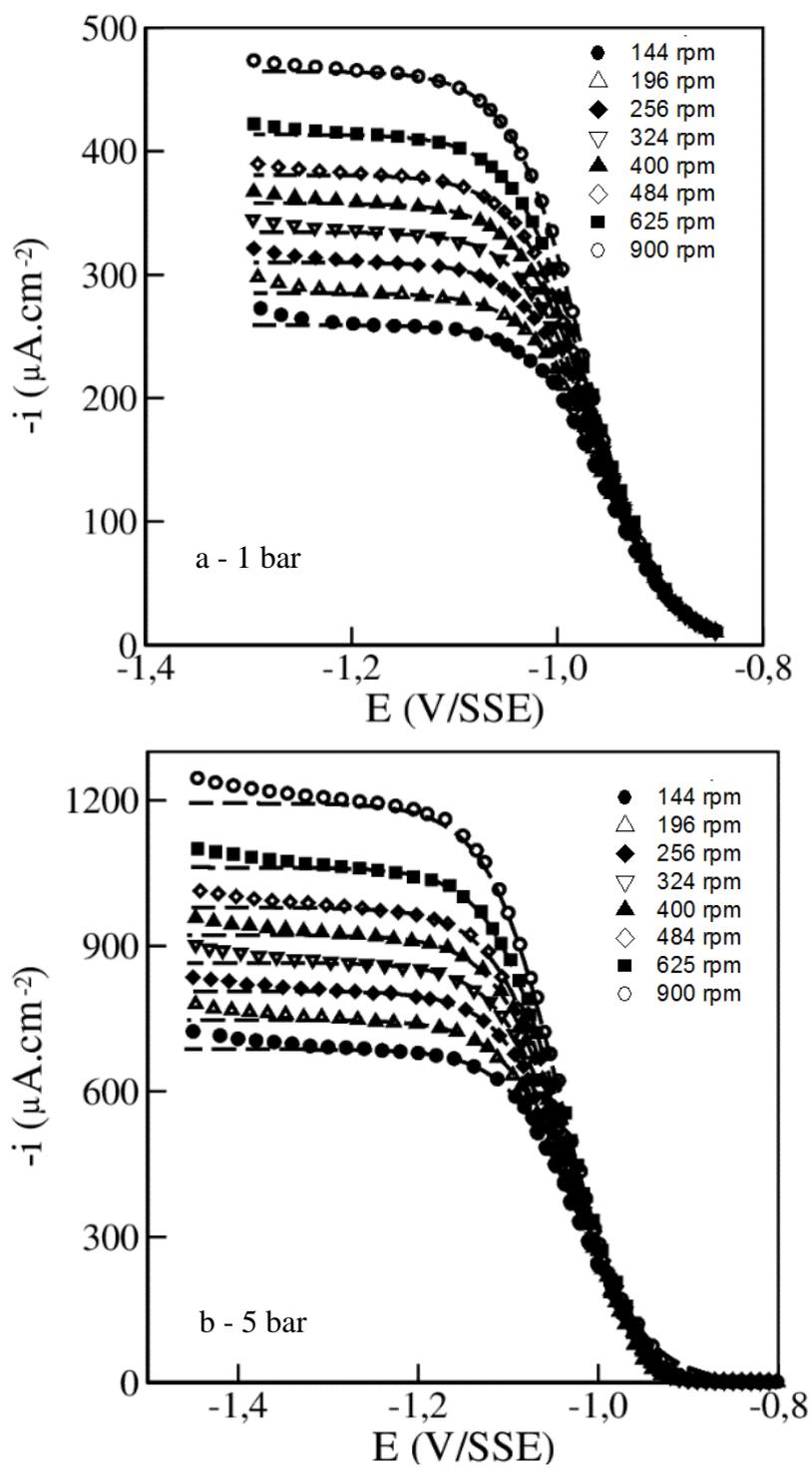


Figura 29: Curvas experimentais com os patamares de corrente limite  $i_L$  (---) calculados: (a) 1 bar e (b) 5 bar

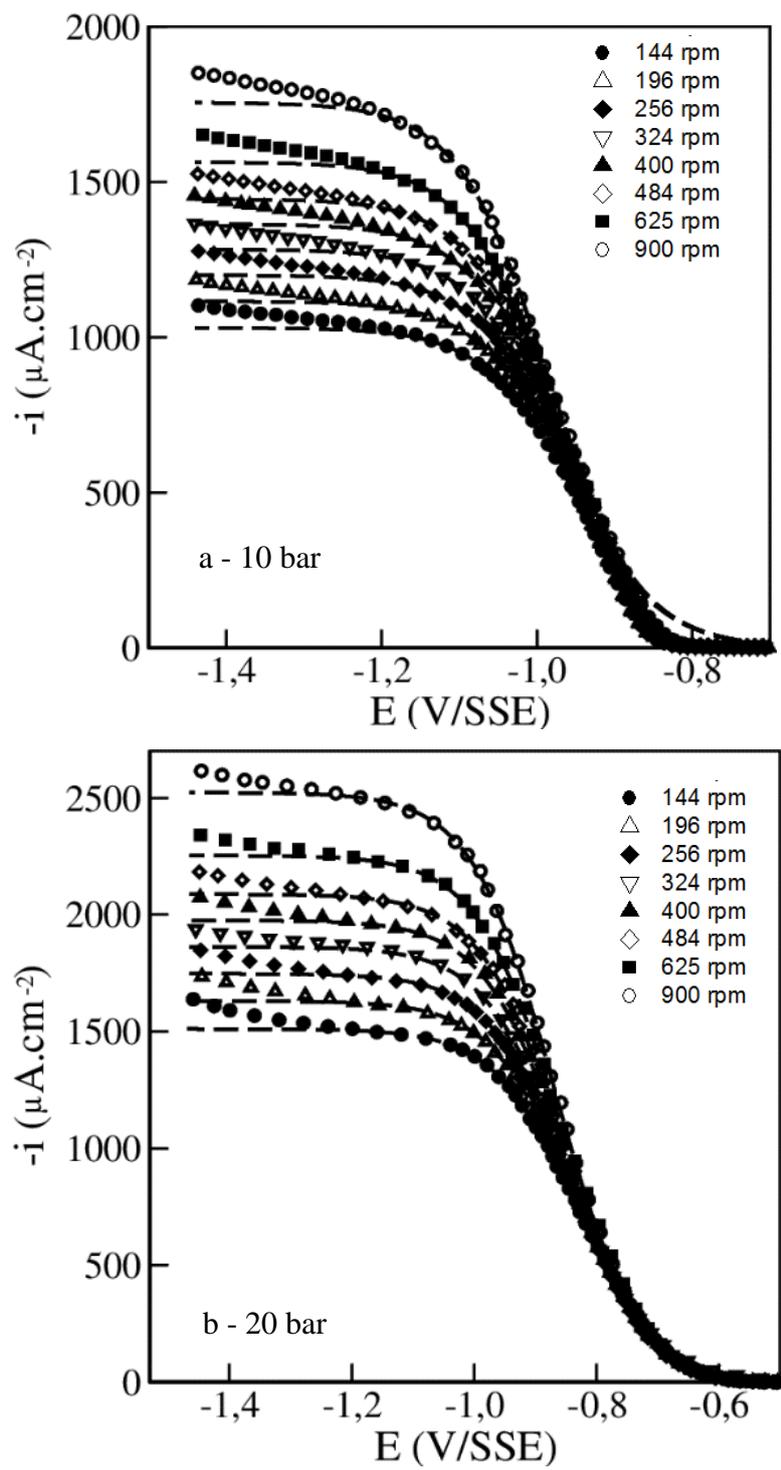


Figura 30: Curvas experimentais com os patamares de corrente limite  $i_L$  (---) calculados: (a) 10 bar e (b) 20 bar

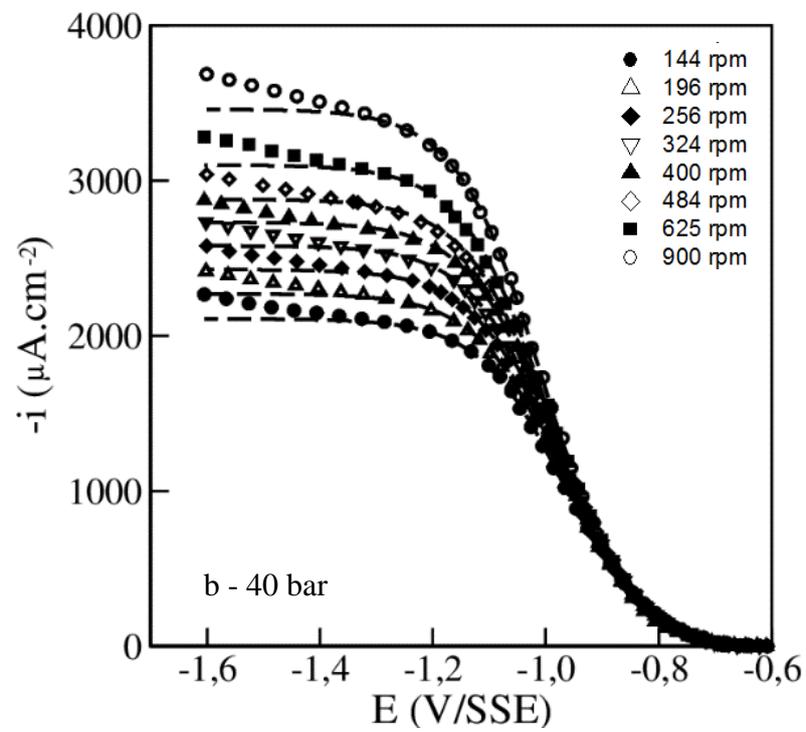
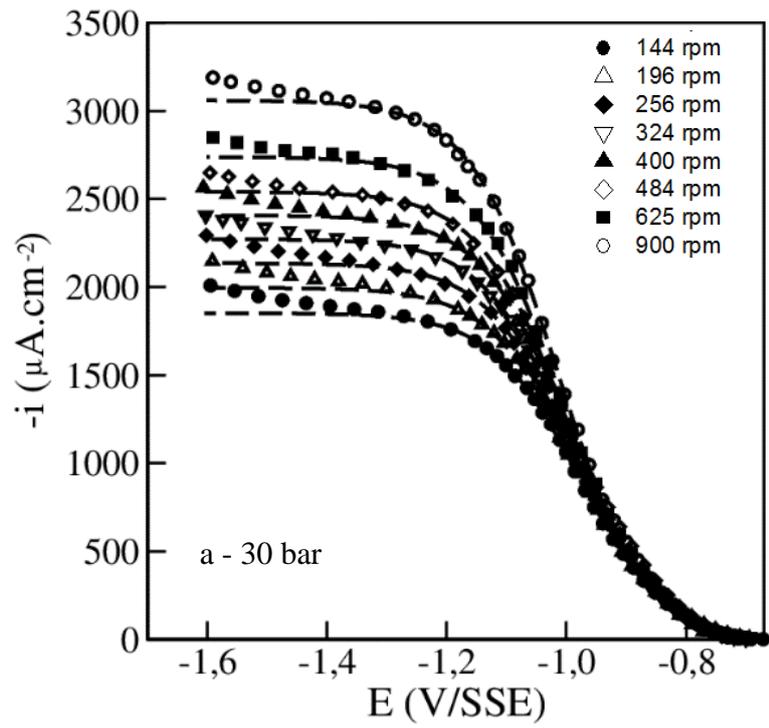


Figura 31: Curvas experimentais com os patamares de corrente limite  $i_L$  (---) calculados: (a) 30 bar e (b) 40 bar

Na Figura 32 é mostrada uma representação gráfica da corrente limite obtida experimentalmente em função da velocidade de rotação, considerando as pressões de 1 bar, 5 bar, 10 bar, 20 bar, 30 bar e 40 bar.

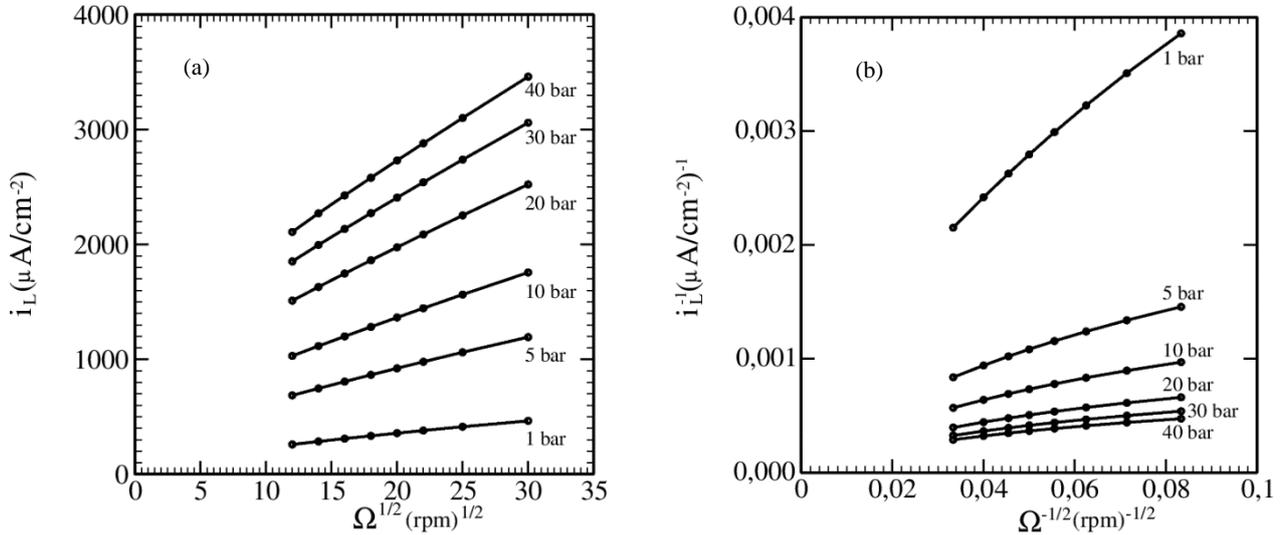


Figura 32: (a)  $i_L$  versus  $\Omega^{1/2}$  em função da pressão e (b)  $i_L^{-1}$  versus  $\Omega^{-1/2}$  em função da pressão. (●) experimental, (—) simulado

Os gráficos foram traçados na forma de  $i_L$  versus  $\Omega^{1/2}$  (Levich) e  $i_L^{-1}$  versus  $\Omega^{-1/2}$  (Koutechy-Levich). Conforme pode ser visto, ambas as figuras parecem lineares não passando pela origem, como apresentado por de Sousa et al. [79]. Contudo, os gráficos de  $i_L$  versus  $\Omega^{1/2}$  e  $i_L^{-1}$  versus  $\Omega^{-1/2}$ , não podem ser lineares ao mesmo tempo, e um estudo mais aprofundado das figuras impõe um comportamento mais geral, que são considerados pelas equações V.20 e V.21.

$$I_L = I_0 + \frac{\Omega^{1/2}}{D + U \cdot \Omega^{1/2}} \quad (\text{V.20})$$

$$I_L^{-1} = \frac{D + U \cdot \Omega^{1/2}}{I_0 \cdot D + (I_0 \cdot U + 1) \cdot \Omega^{1/2}} \quad (\text{V.21})$$

onde  $I_0$  é a corrente para  $\Omega = 0$ , associada com o processo químico ocorrendo na superfície do eletrodo,  $D$  e  $U$  são constantes a serem ajustadas que estão relacionadas com o

transporte de massa. O processo de ajuste das duas equações acima definirá a situação física a ser considerada. De fato, como um exemplo, se  $I_0$  for nulo durante o ajuste, a equação V.21 será o processo clássico linear de Koutechy-Levich. Por outro lado, se através do ajuste  $U = 0$ , a equação V.20 será linear e a equação V.21 será o inverso da V.20 e, portanto, não linear. Dessa maneira, as expressões V.20 e V.21 são equações gerais que podem representar, sob alguma condição física, as situações clássicas já apresentadas por Levich e Koutechy-Levich. Assim, a verificação da forma gráfica da lei de Levich contra a de Koutecky-Levich não constitui um critério para decidir se existe ou não a presença de um mecanismo químico-eletroquímico.

As constantes  $D$  e  $U$  e a corrente  $I_0$  usadas no ajuste das curvas estão apresentadas na Tabela 5 e um acordo bastante satisfatório foi verificado entre os pontos experimentais e a simulação, como verificado na Figura 32.

Tabela 5: Parâmetros ajustados através das equações V.20 ou V.21

Pressão	$I_0$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$D$ (rpm <sup>1/2</sup> ). (mA/cm <sup>2</sup> ) <sup>-1</sup>	$U$ (mA/cm <sup>2</sup> ) <sup>-1</sup>
1 bar	0,1120 ± 0,0058	62,57 ± 3,16	0,323 ± 0,0164
5 bar	0,1220 ± 0,0064	30,14 ± 1,52	0,160 ± 0,0082
10 bar	0,2210 ± 0,0102	22,26 ± 1,15	0,093 ± 0,0048
20 bar	0,6650 ± 0,0341	14,45 ± 0,73	0,075 ± 0,0039
30 bar	0,8950 ± 0,0465	12,32 ± 0,61	0,071 ± 0,0034
40 bar	1,4780 ± 0,0746	12,23 ± 0,59	0,043 ± 0,0022

#### V.4 - Obtenção da corrente $i_{k2}$

Conforme mencionado anteriormente, a simulação dos resultados experimentais foi feita através do ajuste da equação IV.2 com a determinação simultânea das correntes  $i_L$  e  $i_{k2}$ . Uma vez que a corrente  $i_{k2}$  surge devido a transferência de carga da reação de redução da água, essa corrente deve ser dada por uma equação do tipo

$$i_{k2} = G \cdot \exp(C \cdot E) \quad (\text{V.22})$$

Portanto, o logaritmo dessa corrente terá um comportamento linear em função do potencial, ou seja,

$$\log(i_{k2}) = C \cdot E + G \quad (\text{V.23})$$

Como a corrente  $i_{k2}$  ocorre devido a redução da água e está presente em todas as pressões, o comportamento linear dado pela equação V.23 tem que ser observado para todas as pressões e, para um determinado valor de pressão, os parâmetros  $C$  e  $G$  têm que ser constantes para todas as velocidades de rotação. Além disso, como a atividade da água na superfície não deve se alterar muito em função da pressão, os coeficientes  $C$  e  $G$  na equação V.23 não podem variar acentuadamente em função da pressão. Essas restrições foram consideradas e os parâmetros  $C$  e  $G$  presentes na equação V.23, dados em ( $\text{Volt}^{-1}$ ), são vistos na Tabela 6 e graficamente na Figura 33.

Tabela 6: Coeficientes angular e linear de  $\log(i_{k2})$ .

Pressão (bar)	$\log(i_{k2}) = C \cdot E + G$	
	C	G
1	-2,62	-2,40
5	-2,62	-2,30
10	-2,62	-1,94
20	-2,62	-1,94
30	-2,62	-1,94
40	-2,62	-1,94

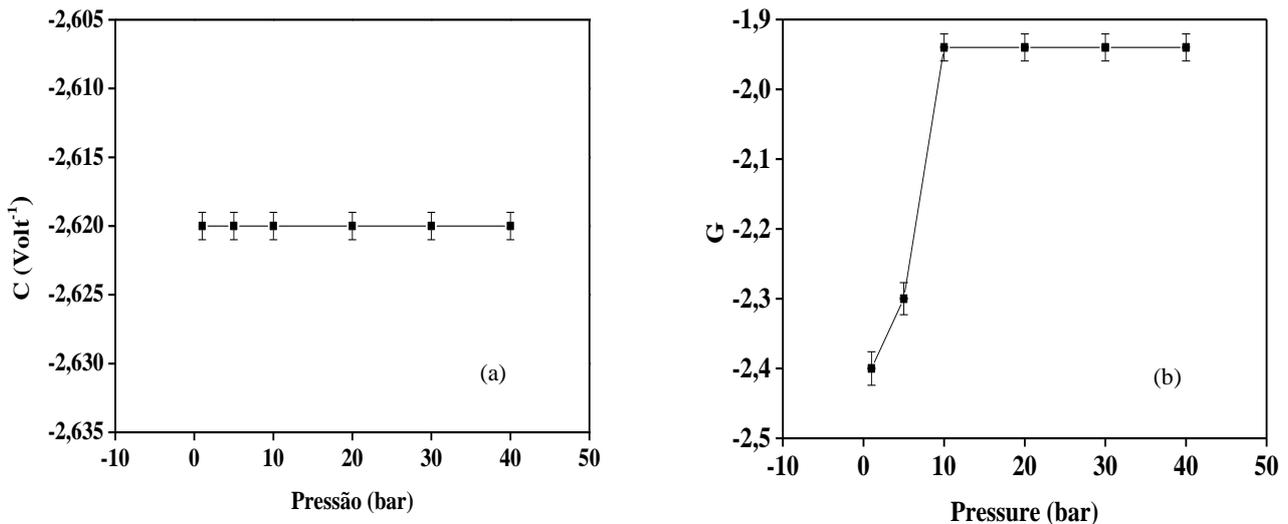


Figura 33: (a) Pressão versus o coeficiente angular de  $\log i = C.E + G$ ; (b) pressão versus o coeficiente linear de  $\log i = C.E + G$

Os resultados obtidos mostram que o coeficiente linear da equação V.23 varia com a pressão até 10 bar, quando então passa a ser constante. O coeficiente angular obtido é o mesmo para todas as pressões. Estes resultados se adequam a hipótese feita anteriormente de que a água presente na reação de redução responsável por  $i_{k2}$  não sofre grandes alterações em termos de atividade em função da pressão.

Nas Figuras 34-36 são apresentadas as simulações das curvas de polarização e conforme pode ser visto há uma excelente concordância para todas as velocidades de rotação e todas as pressões entre os resultados experimentais e os valores simulados. Portanto, este resultado valida o modelo proposto.

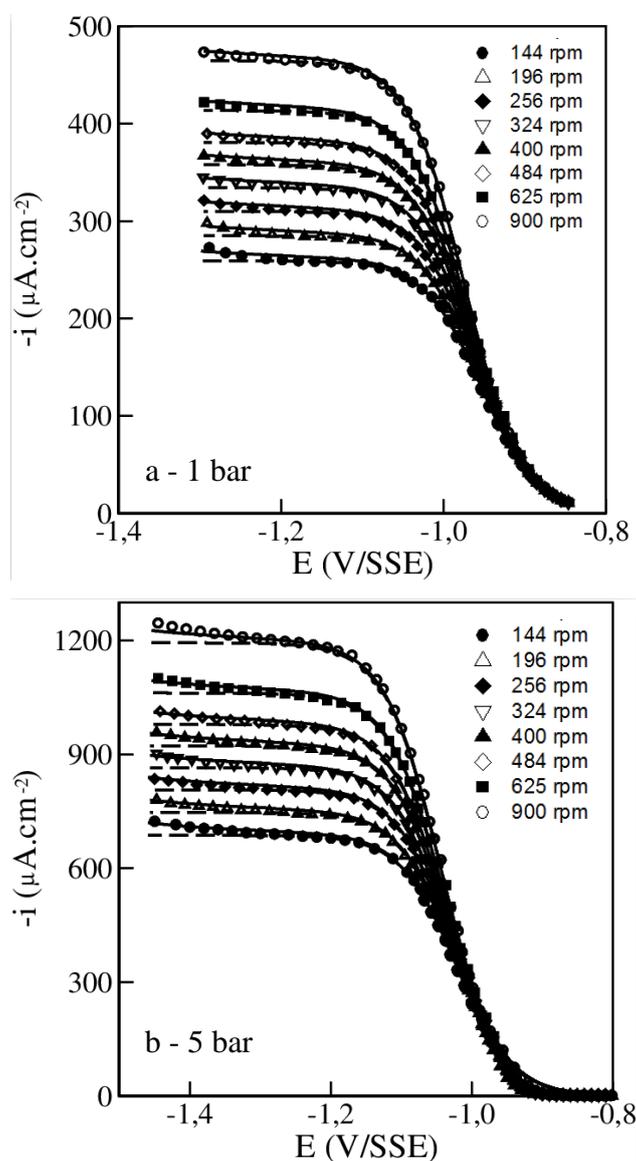


Figura 34: Curvas de polarização medidas em (a) 1 bar de  $\text{CO}_2$  e (b) 5 bar de  $\text{CO}_2$  em diferentes velocidades de rotação. Os símbolos estão representando os dados experimentais e as curvas correspondendo ao modelo desenvolvido são plotados como linha sólida ( $i_{k2}$ ) e pontilhada ( $i_L$ ).

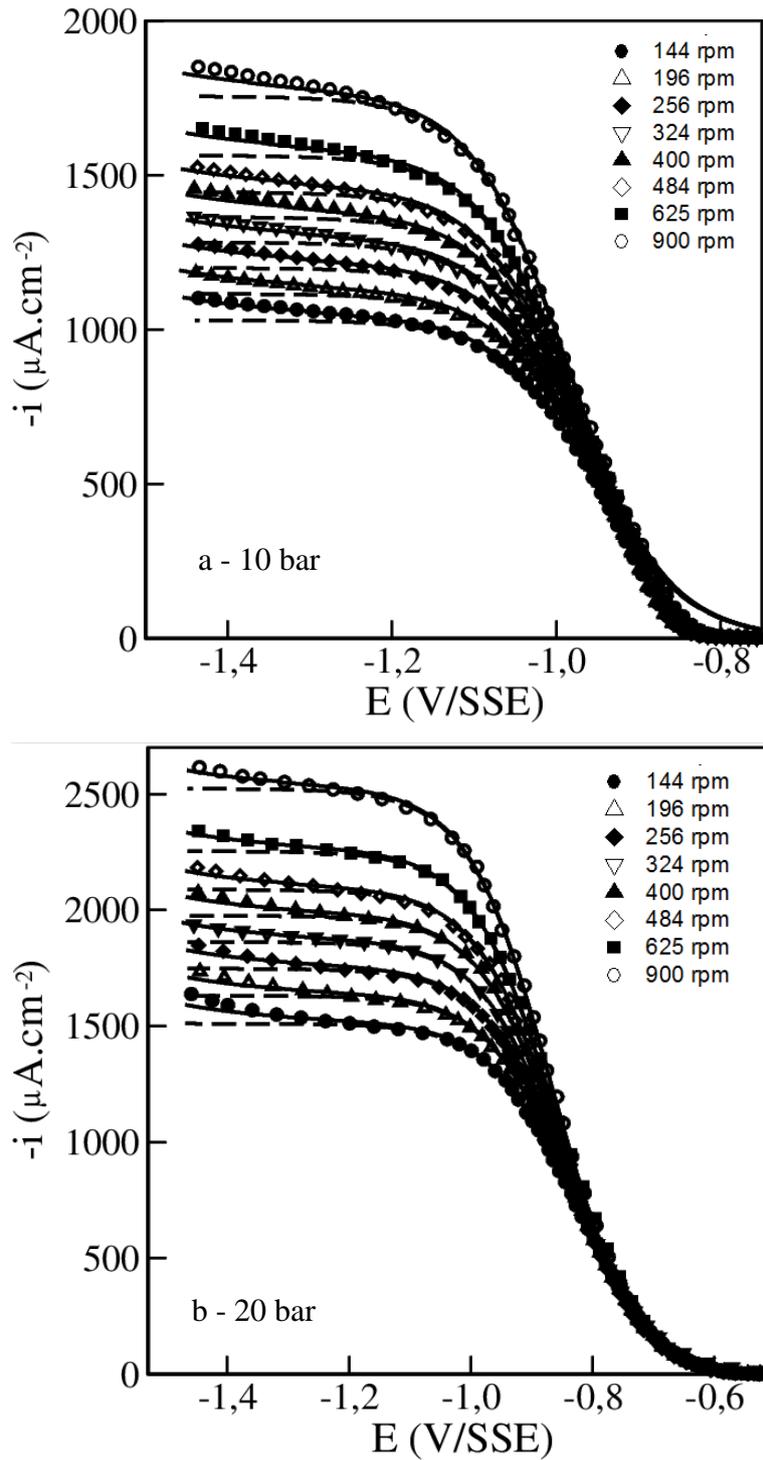


Figura 35: Curvas de polarização medidas em (a) 10 bar de  $\text{CO}_2$  e (b) 20 bar de  $\text{CO}_2$  em diferentes velocidades de rotação. Os símbolos estão representando os dados experimentais e as curvas correspondendo ao modelo desenvolvido são plotados como linha sólida ( $i_k$ ) e pontilhada ( $i_L$ ).

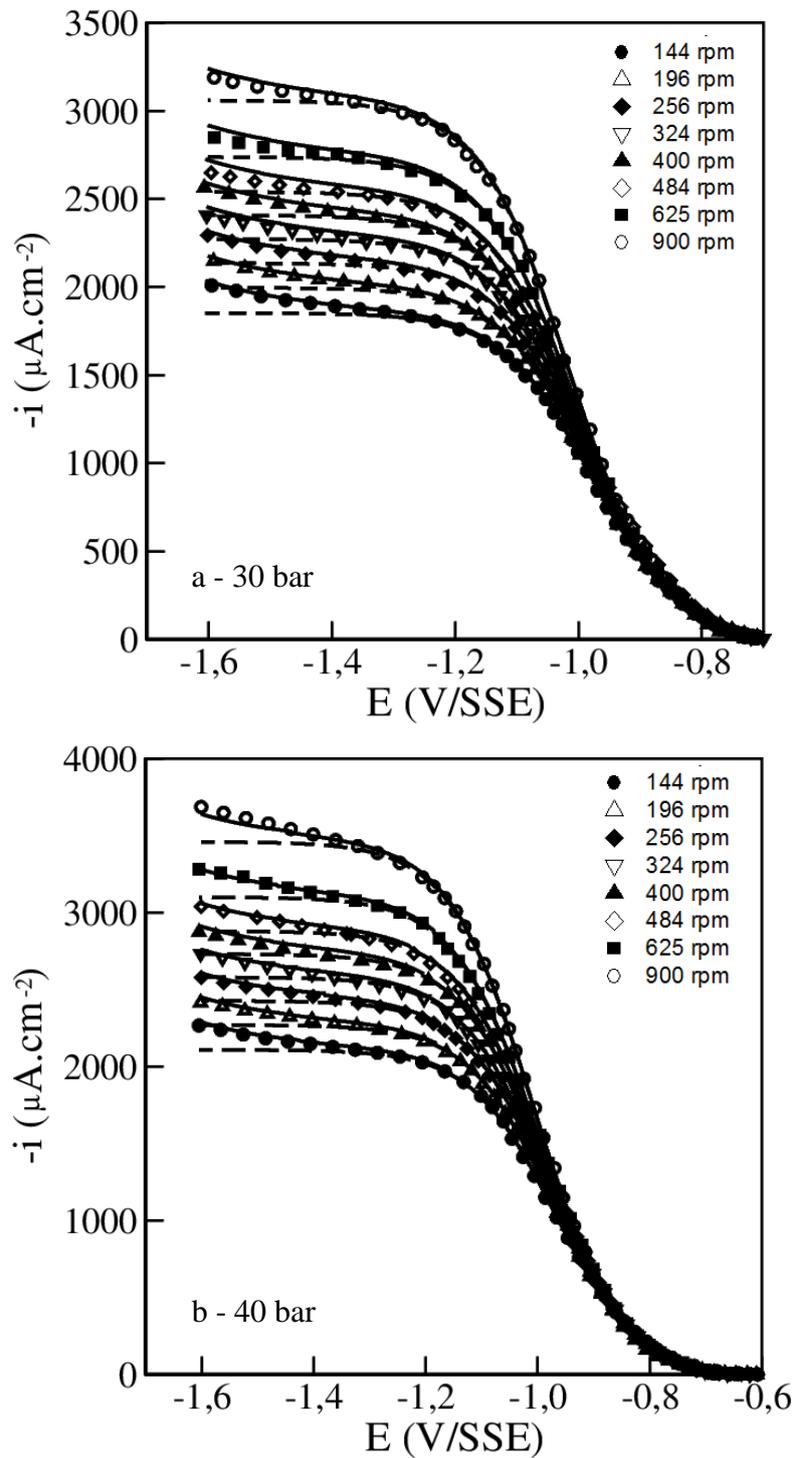


Figura 36: Curvas de polarização medidas em (a) 30 bar de CO<sub>2</sub> e (b) 40 bar de CO<sub>2</sub> em diferentes velocidades de rotação. Os símbolos estão representando os dados experimentais e as curvas correspondendo ao modelo desenvolvido são plotados como linha sólida ( $i_{k2}$ ) e pontilhada ( $i_L$ ).

## V.5 - Cálculo da IEHD

Considerando agora as equações não estacionárias descritas em V.5, V.6 e V.7 e uma variação senoidal da concentração e da velocidade de rotação de modo que,

$$c = \bar{c} + \tilde{c} \exp(j\omega t) \quad \text{e} \quad V_z = \bar{V}_z + \varepsilon \tilde{V}_z \exp(j\omega t) \quad (\text{V.24})$$

onde  $\varepsilon = \tilde{\Omega}/\bar{\Omega}$  e considerando  $[CO_2] = A$ , tem-se:

$$\begin{aligned} & j\omega \tilde{A} \exp(j\omega t) - D_A \frac{\partial^2 \bar{A}}{\partial z^2} - D_A \frac{\partial^2 \tilde{A}}{\partial z^2} \exp(j\omega t) + \\ & + (\bar{V}_z + \varepsilon \tilde{V}_z \exp(j\omega t)) \left( \frac{\partial \bar{A}}{\partial z} + \frac{\partial \tilde{A}}{\partial z} \exp(j\omega t) \right) = \\ & -k_1 (\bar{A} + \tilde{A} \exp(j\omega t)) + k_{-1} (\bar{C} + \tilde{C} \exp(j\omega t)) (\bar{B} + \tilde{B} \exp(j\omega t)) \end{aligned} \quad (\text{V.25})$$

Através do desenvolvimento da equação V.25 obtém-se a equação não estacionária V.26 abaixo.

$$D_A \frac{\partial^2 \tilde{A}}{\partial z^2} - \bar{V}_z \frac{\partial \tilde{A}}{\partial z} - (k_1 + j\omega \tilde{A}) \tilde{A} + k_{-1} (\bar{C} \tilde{B} + \tilde{C} \bar{B}) = \varepsilon \tilde{V}_z \frac{\partial \bar{A}}{\partial z} \quad (\text{V.26})$$

Analogamente, para  $[HCO_3^-] = B$  e  $[H^+] = C$ , tem-se:

$$D_B \frac{\partial^2 \tilde{B}}{\partial z^2} - \bar{V}_z \frac{\partial \tilde{B}}{\partial z} - (k_{-1} \bar{C} + j\omega) \tilde{B} + k_1 \tilde{A} - k_{-1} \tilde{C} \bar{B} = \varepsilon \tilde{V}_z \frac{\partial \bar{B}}{\partial z} \quad (\text{V.27})$$

$$D_C \frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial z^2} - \bar{V}_z \frac{\partial \tilde{C}}{\partial z} - (k_{-1} \bar{B} + j\omega) \tilde{C} + k_1 \tilde{A} - k_{-1} \bar{C} \tilde{B} = \varepsilon \tilde{V}_z \frac{\partial \bar{C}}{\partial z} \quad (\text{V.28})$$

Como condições de contorno, tem-se:

$$1) \left. \frac{\partial \tilde{A}}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad \text{e} \quad \tilde{A}_\infty = 0 \quad (\text{V.29})$$

$$2) \left. \frac{\partial \tilde{B}}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \text{ e } \tilde{B}_\infty = 0 \quad (\text{V.30})$$

$$3) \left. \tilde{C} \right|_{z=0} = 0 \text{ e } \tilde{C}_\infty = 0 \quad (\text{V.31})$$

Na realidade como as grandezas flutuantes são dadas por uma parte real e uma parte complexa, obtém-se seis equações e doze condições de contorno. As velocidades são dadas por:

$$\bar{V}_z = -0,51023\bar{\Omega}^{3/2}\nu^{-1/2}z^2 \quad \text{e} \quad \tilde{V}_z = f'(0, p)\bar{\Omega}^{3/2}\nu^{-1/2}z^2 \quad (\text{V.32})$$

onde  $f'(0, p) = f_1'(0, p) + jf_2'(0, p)$ . Os valores de  $f_1'(0, p)$  e  $f_2'(0, p)$  são dados no trabalho de Tribollet e Newman [78]. Substituindo as velocidades nas equações tem-se:

$$\begin{aligned} D_A \frac{\partial^2 \tilde{A}}{\partial z^2} + 0,51023\bar{\Omega}^{3/2}\nu^{-1/2}z^2 \frac{\partial \tilde{A}}{\partial z} - (k_1 + j\omega\tilde{A})\tilde{A} + k_{-1}(\bar{C}\tilde{B} + \tilde{C}\bar{B}) = \\ = \varepsilon f'(0, p)\bar{\Omega}^{3/2}\nu^{-1/2}z^2 \frac{\partial \bar{A}}{\partial z} \end{aligned} \quad (\text{V.33})$$

Fazendo a mudança de variável  $\xi = (\bar{\Omega}/\nu)^{1/2} z$ , tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \tilde{A}}{\partial \xi^2} + Sc_A(0,51023)\xi^2 \frac{\partial \tilde{A}}{\partial \xi} - Sc_A\left(\frac{k_1}{\bar{\Omega}} + jp\right)\tilde{A} + Sc_A\frac{k_{-1}}{\bar{\Omega}}(\bar{C}\tilde{B} + \tilde{C}\bar{B}) = \\ = \varepsilon Sc_A f'(0, p)\xi^2 \frac{\partial \bar{A}}{\partial \xi} \end{aligned} \quad (\text{V.34})$$

onde  $Sc = \nu/D_A$  e  $p = \omega/\bar{\Omega}$ . De forma análoga, tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \tilde{B}}{\partial \xi^2} + Sc_B(0,51023)\xi^2 \frac{\partial \tilde{B}}{\partial \xi} - Sc_B\left(\frac{k_1}{\bar{\Omega}}\bar{C} + jp\right)\tilde{B} + Sc_B\left(\frac{k_1}{\bar{\Omega}}\tilde{A} - \frac{k_{-1}}{\bar{\Omega}}\tilde{C}\bar{B}\right) = \\ = \varepsilon Sc_B f'(0, p)\xi^2 \frac{\partial \bar{B}}{\partial \xi} \end{aligned} \quad (\text{V.35})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial \xi^2} + Sc_c(0,51023)\xi^2 \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \xi} - Sc_c \left( \frac{k_{-1}}{\Omega} \bar{B} + jp \right) \tilde{C} + Sc_c \left( \frac{k_1}{\Omega} \tilde{A} - \frac{k_{-1}}{\Omega} \bar{C} \tilde{B} \right) = \\ = \varepsilon Sc_c f'(0,p)\xi^2 \frac{\partial \bar{C}}{\partial \xi} \end{aligned} \quad (\text{V.36})$$

Pode-se também escrever estas equações de forma generalizada levando em conta infinitos termos nas séries de potência, pois para o primeiro termo

$$H(\xi) = -0,51023\xi^2 \quad \text{e} \quad \tilde{h}(\xi, p) = f'(0, p)\xi^2 \quad (\text{V.37})$$

Logo,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \tilde{A}}{\partial \xi^2} + Sc_A H(\xi) \frac{\partial \tilde{A}}{\partial \xi} - Sc_A \left( \frac{k_1}{\Omega} + jp \right) \tilde{A} + Sc_A \frac{k_{-1}}{\Omega} (\bar{C} \tilde{B} + \tilde{C} \bar{B}) = \\ = \varepsilon Sc_A \tilde{h}(\xi, p) \frac{\partial \bar{A}}{\partial \xi} \end{aligned} \quad (\text{V.38})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \tilde{B}}{\partial \xi^2} + Sc_B H(\xi) \frac{\partial \tilde{B}}{\partial \xi} - Sc_B \left( \frac{k_1}{\Omega} \bar{C} + jp \right) \tilde{B} + Sc_B \left( \frac{k_1}{\Omega} \tilde{A} - \frac{k_{-1}}{\Omega} \tilde{C} \bar{B} \right) = \\ = \varepsilon Sc_B \tilde{h}(\xi, p) \frac{\partial \bar{B}}{\partial \xi} \end{aligned} \quad (\text{V.39})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial \xi^2} + Sc_c H(\xi) \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \xi} - Sc_c \left( \frac{k_{-1}}{\Omega} \bar{B} + jp \right) \tilde{C} + Sc_c \left( \frac{k_1}{\Omega} \tilde{A} - \frac{k_{-1}}{\Omega} \bar{C} \tilde{B} \right) = \\ = \varepsilon Sc_c \tilde{h}(\xi) \frac{\partial \bar{C}}{\partial \xi} \end{aligned} \quad (\text{V.40})$$

A partir da integração numérica dessas equações obtém-se o valor de  $(\partial \tilde{C} / \partial \xi) \Big|_{\xi=0}$ .

Levando em conta que a flutuação da corrente é dada por:

$$\tilde{i} = F \cdot D_c \frac{\partial \tilde{C}}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (\text{V.41})$$

Pode-se escrever que:

$$\tilde{i} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{D}_C \left. \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} \left( \frac{\bar{\Omega}}{\nu} \right)^{1/2} \quad (\text{V.42})$$

Conhecendo-se o valor de  $\tilde{i}$ , pode-se calcular a  $Z_{EHD}$  em função da frequência adimensional  $p$ :

$$\frac{\tilde{i}}{\varepsilon}(p) = \bar{\Omega} \frac{\tilde{i}}{\bar{\Omega}}(p) = \bar{\Omega} Z_{EHD}(p) \quad (\text{V.43})$$

Em  $p = 0$ , tem-se:

$$\frac{\tilde{i}}{\varepsilon}(0) = \bar{\Omega} \frac{\tilde{i}}{\bar{\Omega}}(0) = \bar{\Omega} Z_{EHD}(0) \quad (\text{V.44})$$

Logo, a  $Z_{EHD}$  reduzida será dada por:

$$\frac{Z_{EHD}(p)}{Z_{EHD}(0)} = \frac{\left. \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \xi} \right|_{\xi=0}(p)}{\left. \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \xi} \right|_{\xi=0}(0)} \quad (\text{V.45})$$

Os resultados de  $Z_{EHD}$  serão mostrados como diagramas da amplitude reduzida e da diferença de fase contra a frequência adimensional  $p$ . A técnica de IEHD, baseada na análise da resposta de corrente a uma perturbação da velocidade de rotação, foi proposta inicialmente por Bruckenstein *et al.* [28] e é usual para análises de sistemas que são parcialmente ou completamente controlados por transporte de massa.

Os resultados da IEHD em função da pressão de  $CO_2$  e da velocidade de rotação do eletrodo estão apresentados nas Figuras 37 e 38.

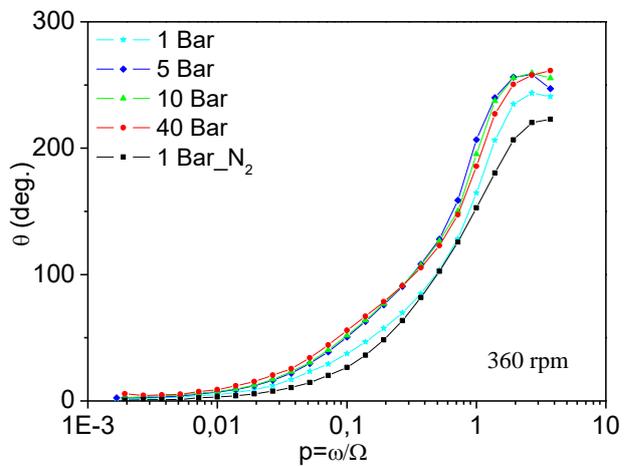
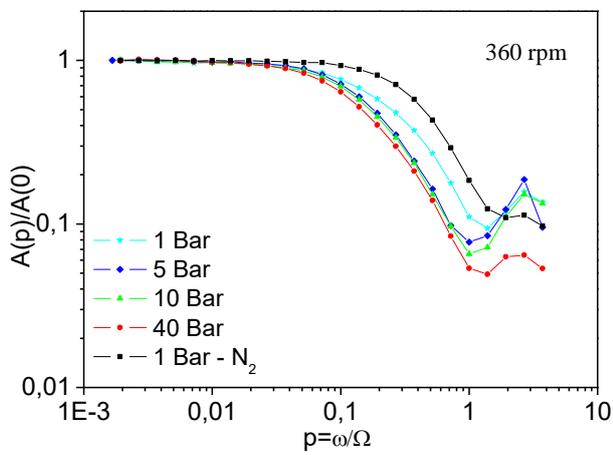
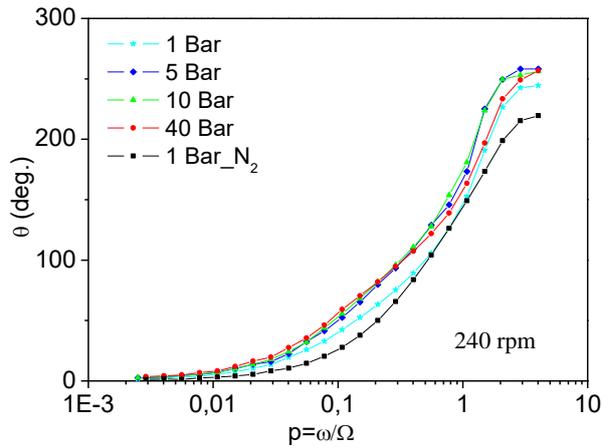
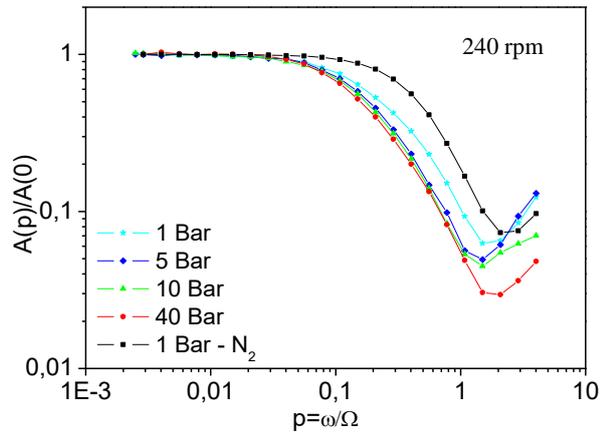
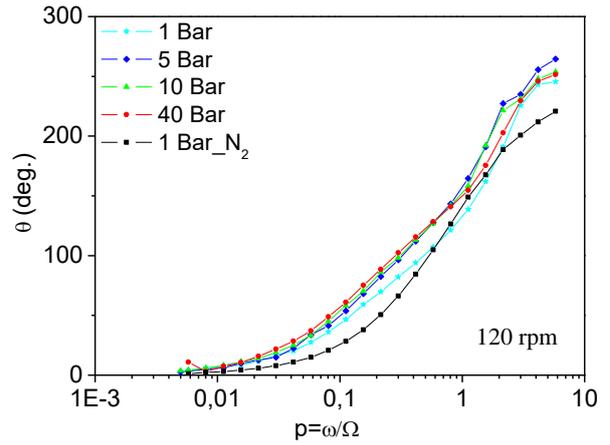
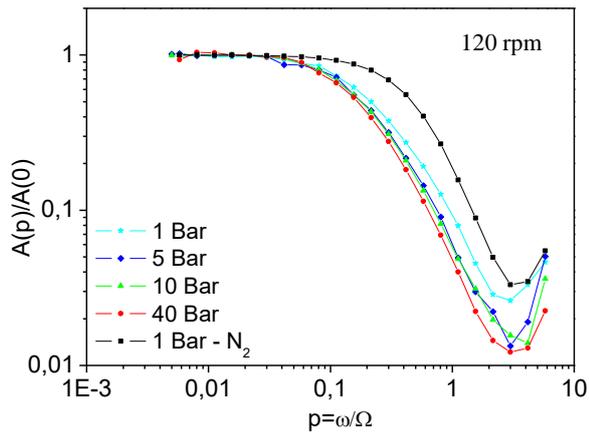


Figura 37: Comparação entre dados experimentais em função da pressão. Amplitude normalizada vs. frequência adimensional (esquerda) e ângulo de fase vs. frequência adimensional (direita) para 120 rpm, 240 rpm e 360 rpm de velocidade de rotação.

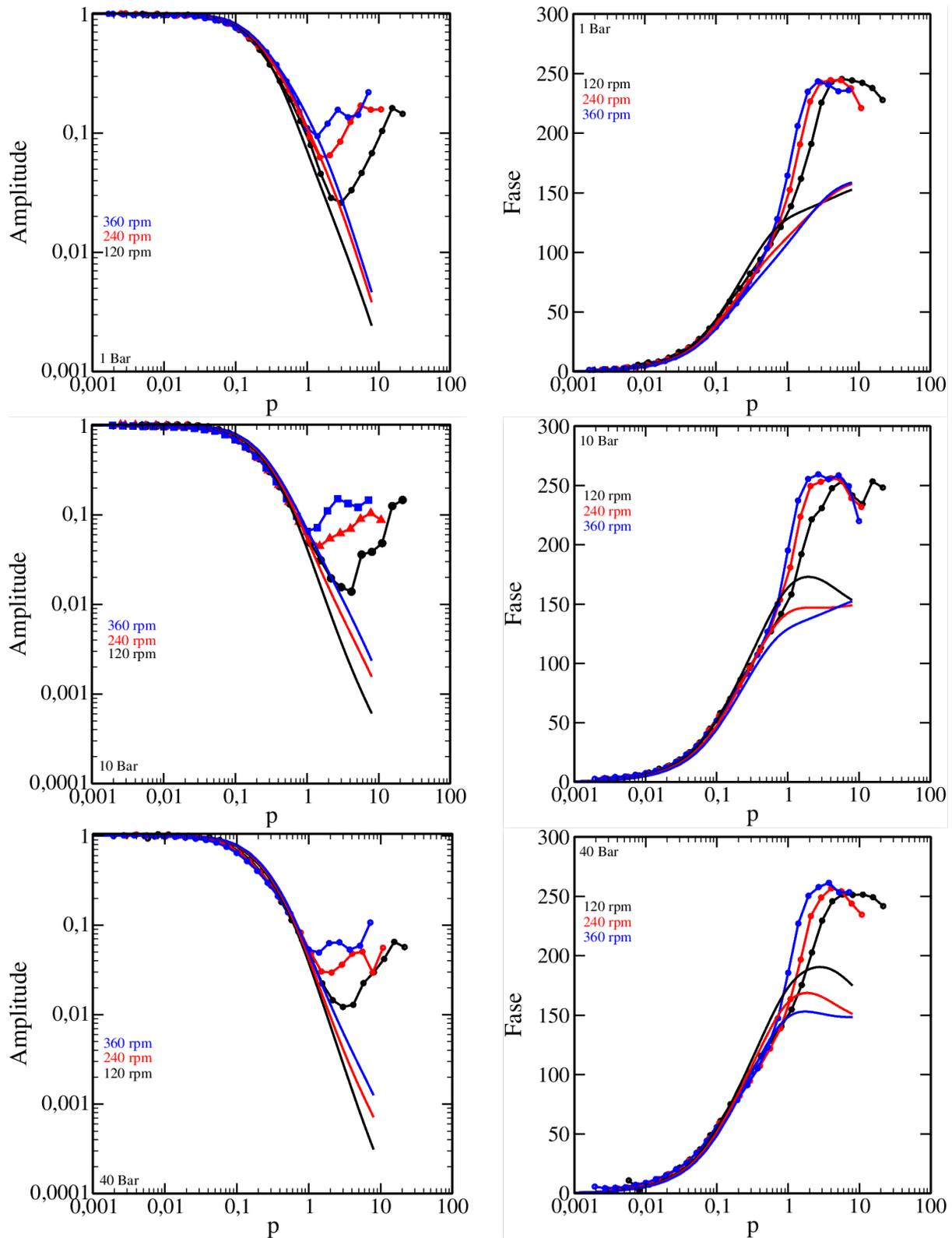


Figura 38: Comparação entre dados experimentais em função da pressão de  $CO_2$ . Amplitude normalizada vs. frequência adimensional (esquerda) e ângulo de fase vs. frequência adimensional (direita) para 1 bar, 10 bar e 40 bar de  $CO_2$ . Linhas sólidas = simulação, pontos = experimental

Verifica-se qualitativamente através da Figura 37 que as curvas de amplitude e de diferença de fase em função da frequência adimensional  $p$  mostram, aparentemente, duas constantes de tempo que variam em função da pressão. Além disso, observa-se que as curvas obtidas em diferentes velocidades de rotação não se reduzem a uma única curva para valores elevados de  $p$  (Figura 38), elucidando mais claramente a presença de uma segunda constante de tempo para valores elevados de  $p$ . Sugere-se que esta segunda constante de tempo possa estar relacionada a uma superfície parcialmente bloqueada, já que nesse mecanismo a redução do próton é a única reação catódica possível de ocorrer. Este resultado é inteiramente diferente do caso em que o transporte de massa se dá na ausência de uma reação química [78]. O conhecimento disponível no momento não possibilita a interpretação desses resultados. Para isso, é necessário o desenvolvimento de uma teoria de IEHD para eletrodo parcialmente bloqueado envolvendo o mecanismo químico-eletroquímico.

## CAPÍTULO VI

### VI – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Um novo aparato experimental foi validado para trabalhar em sistemas com elevadas pressões adaptados para obter resultados em estados estacionário e transiente (IEHD). O aparato foi usado pela primeira vez para estudar a reação de evolução de hidrogênio na presença de CO<sub>2</sub> em diferentes pressões. Um comportamento não linear foi encontrado para  $i_L$  versus  $\Omega^{1/2}$  e  $i_L^{-1}$  versus  $\Omega^{-1/2}$  e duas novas equações foram propostas para o ajuste dos dados experimentais.

As curvas de polarização foram simuladas em toda a faixa de potencial assumindo uma segunda reação (redução da água) como reação adicional responsável pela inclinação do platô de corrente nas curvas de polarização. Os resultados de IEHD foram compatíveis com um processo químico-eletrquímico (CE) e o desenvolvimento de uma teoria de IEHD para eletrodo parcialmente bloqueado envolvendo o mecanismo CE ainda precisa ser avaliado.

## CAPÍTULO VII

### VII – TRABALHOS FUTUROS

Pretende-se dar continuidade ao trabalho desenvolvendo uma teoria de IEHD para eletrodos parcialmente bloqueados envolvendo o mecanismo químico-eletrquímico de modo a se poder simular os resultados experimentais mostrados na Figura 37 para todas as pressões estudadas. A partir dessas simulações poderá ser demonstrado de forma insofismável a presença de um mecanismo químico-eletrquímico na redução catódica do  $CO_2$  em meio ácido, além de caracterizar-se quantitativamente a cinética presente nesse modelo.

## CAPÍTULO VIII

### VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] POPOOLA, L.T, GREMA, A.S, LATINWO, G.K, GUTTI, B, BALOGUN, A.S, “Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation” *International Journal of Industrial Chemistry*, 4-35, 2013.
- [2] COSTA, T., “*Corrida para o mar*”, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Disponível em: [http://www.coppe.ufrj.br/pdf\\_revista/coppe\\_pre-sal.pdf](http://www.coppe.ufrj.br/pdf_revista/coppe_pre-sal.pdf). Acesso em: 14 dez. 2014, 20:47:00.
- [3] Q.Y. LIU, L.J. MAO, S.W. ZHOU., “Effects of chloride content on CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel in simulated oil and gas well environments”, *Corrosion Science* 84, 165-171, 2014.
- [4] OBUKA, N.S.P., OKOLI, N.C., IKWU, G.R.O., CHUKWUMUANYA, E.O., “Review of Corrosion Kinetics and Thermodynamics of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Corrosion Effects and Associated Prediction/Evaluation on Oil and Gas Pipeline System”, *International Journal of Scientific & Technology Research*, Vol. 1, 156-162, 2012.
- [5] KOTEESWARAN, M., “CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S corrosion in oil pipelines”, Master’s Thesis, Faculty of Science and Technology, University of Stavanger, 2010.
- [6] KAHYARIAN, A., SINGER, M., NEŠIĆ, S., “Modeling of Uniform CO<sub>2</sub> Corrosion of Mild Steel in Gas Transportation Systems: a Review”, *Journal of Natural Gas Science & Engineering*, 2016.
- [6] BOCKRIS, J.O.M., DRAZIC, D., & DESPIC, A.R., “The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron”. *Electrochimica Acta* 4, 325, 1961.
- [7] R. NYBORG, “CO<sub>2</sub> corrosion models for oil and gas production systems”, *Corrosion/10*, paper n°10371, (San Antonio, TX: NACE International), 2010.
- [8] C. DE WAARD, U.LOTZ AND D.E.MILLIAMS, “Predictive Model for CO<sub>2</sub> Corrosion Engineering in Wet Natural Gas Pipelines”, *Corrosion* 47, 976-985, 1991.
- [9] C. DE WAARD AND D.E. MILLIAMS, “Carbonic Acid Corrosion of Steels”, *Corrosion* 31, 177-181, 1975.

- [10] REMITA, E., TRIBOLLET, B., SUTTER, E., VIVIER V., ROPITAL, F., KITTEL, J., “Hydrogen evolution in aqueous solutions containing dissolved CO<sub>2</sub>: Quantitative contribution of the buffering effect”, *Corrosion Science* 50, 1433-1440, 2008.
- [11] S. NEŠIĆ, J. POSTLETHWAITE, S. OLSEN, “An electrochemical model for prediction of corrosion of mild steel in aqueous carbon dioxide solutions”, *Corrosion* 52, 280-294, 1996.
- [12] S. NEŠIĆ, J.M. NORDSVEEN, R. NYBORG, A. STANGELAND, “A mechanistic model for CO<sub>2</sub> corrosion with protective iron carbonate films”, *Corrosion/01*, paper n°1040, (Houston, TX: NACE International), 2001.
- [13] S. NEŠIĆ, B.F.M. POTS, J. POSTLETHWAITE, N. THEVENOT, “Superposition of diffusion and chemical reaction controlled limiting currents - application to CO<sub>2</sub> corrosion”, *The Journal of Corrosion Science and Engineering* 1, paper n°3, 1995.
- [14] M. NORDSVEEN, S. NEŠIĆ, R. NYBORG, A. STANGELAND, “A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films – Part 1: Theory and Verification”, *Corrosion* 59, 443-456, 2003.
- [15] S. NEŠIĆ, M. NORDSVEEN, R. NYBORG, A. STANGELAND, “A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films – Part 2: A numerical Experiment”, *Corrosion* 59, 489-497, 2003.
- [16] S. NEŠIĆ, AND K.-L.J. LEE, “A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films – Part 3: Film growth model”, *Corrosion* 59, 616-628, 2003.
- [17] F. FARELAS, M. GALICIA, B. BROWN, S. NESIC, H. CASTANEDA, “Evolution of dissolution processes at the interface of carbon steel corroding in a CO<sub>2</sub> environment studied by EIS”, *Corrosion Science* 52, 509-517, 2010.
- [18] B. MISHRA, S. AL-HASSAN, D.L. OLSON, AND M.M. SALAMA, “Development of a Predictive Model for Activation-Controlled Corrosion of Steel in Solutions Containing Carbon Dioxide”, *Corrosion* 53, 852-859, 1997.
- [19] E. REMITA, B. TRIBOLLET, E. SUTTER, F. ROPITAL, X. LONGAYGUE, J. KITTEL, C. TARAVEL-CONDAT, AND N. DESAMAIS, “A Kinetic Model for CO<sub>2</sub> Corrosion of Steel in Confined Aqueous Environments”, *Journal of the Electrochemical Society* 155 (1), C41-C45, 2008.
- [20] GRAY, L.G.S., ANDERSON, B.G., DANYSH, M.J., TREMAINE, P.R., “Mechanism of carbon steel corrosion in brines containing dissolved carbon dioxide at pH 4”, *Corrosion/89*, paper no. 464 (Houston, TX: NACE International), 1989.

- [21] TRAN, T., BROWN, B., NEŠIĆ, S., “Corrosion of mild steel in an aqueous CO<sub>2</sub> environment – Basic electrochemical mechanisms” *Corrosion/15*, paper no. 5671 (Dallas, TX: NACE International), 2015.
- [22] ELGADDAFI, R., NAIDU, A., AHMED, R., SHAH, S., HASSANI, S., OSISANYA, S.O., SAASEN A., “Modeling and experimental study of CO<sub>2</sub> corrosion on carbon steel at elevated pressure and temperature”, *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 27, 1620-1629, 2015.
- [23] WANG, S., GEORGE, K., NEŠIĆ, S., “High pressure CO<sub>2</sub> corrosion electrochemistry and the effect of acetic acid”, *Corrosion/04*, paper n<sup>o</sup> 04375, (Houston, TX: NACE International), 2004.
- [24] MUSTAFA, A.H., WAHJOEDI, B.A., ISMAIL, M.C., “Corrosion behavior of X52 steel in high pressure CO<sub>2</sub> environments”, *Advanced Materials Research* 686, 234-243, 2013.
- [25] NOR, A.M, SUHOR, M.F., MOHAMED, M.F., SINGER, M., NESIC, S., “Corrosion of carbon steel in high CO<sub>2</sub> environments: Flow effect”, *Corrosion/11*, paper n<sup>o</sup>. 11242 (Houston, Texas: NACE International), 2011.
- [26] KAHYARIAN, A., BROWN, B., NESIC, S., “Mechanism of CO<sub>2</sub> Corrosion of Mild Steel: a New Narrative” *Corrosion/18*, paper n<sup>o</sup>. 11232 (Nashville, Tennessee: NACE International), 2011.
- [27] ALBERY, W. J., *Electrode Kinetics*, Clarendon Press, ch. 5, Oxford, 1975.
- [28] S. BRUCKENSTEIN, M. I. BELLAVAN, and B. MILLER, “Electrochemical response of a disk electrode to angular velocity steps”, *Journal of The Electrochemical Society*, 120 (1973) 1351-1356.
- [29] C. DESLOUIS AND B. TRIBOLLET "Flow Modulation Techniques in Electrochemistry" *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, vol. 2, VCH Weinheim, New York, p.205, 1991.
- [30] I. EPELBOIN, "Etude des Phenomenes Electrolytiques a Taide de Courants Alternatifs Faibles et de Frequence Variable," *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de I Academie des Sciences*, 234 950-952, 1952.
- [31] A. CAPRANI, C. DESLOUIS, I. EPELBOIN AND B. TRIBOLLET "On a method of electrochemical study of the mass transfer in a blood medium in laminar flow" *Bioelectrochemistry and Bioenergetics* Vol. 2, Issue 4, Pages 351-357, 1975.

- [32] C. GABRIELLI, M. KEDDAM AND H. TAKENOUTI "New trends in the investigation of electrochemical systems by impedance techniques: multi-transfer function analysis" *Electrochimica Acta* Vol. 35, Issue 10, Pages 1553-1557, 1990.
- [33] C. DESLOUIS AND B. TRIBOLLET "Flow modulation technique and EHD impedance: a tool for electrode processes and hydrodynamic studies" *Electrochimica Acta* Vol. 35, Issue 10, Pages 1637-1648, 1990.
- [34] O.E. BARCIA, O.R. MATTOS, N. PEBERE, B. TRIBOLLET, "Anodic dissolution of metals under mass transport control", *Electrochimica Acta* 41 1385, 1996.
- [35] ROBERTO VIDAL ALAN C. WEST "High-rate dissolution of copper in cupric-sulfate electrolytes" *Electrochimica Acta* Vol. 41, Issue 15, Pages 2417-2424, 1996.
- [36] BRETT C. BAKER ALAN C. WEST "A flow modulation study of nickel–iron codeposition" *Electrochimica Acta* Vol. 44, Issue 10, Pages 1567-1576, 1999.
- [37] C.-C. CHENG, A. C. WEST, "Flow Modulation as a Means of Studying Leveling Agents" *Journal of Electrochemical Society* 145, 560, 1998.
- [38] CLAUDE DESLOUIS, BERNARD TRIBOLLET "Recent developments in the electro-hydrodynamic (EHD) impedance technique" *Journal of Electroanalytical Chemistry* 572 389–398, 2004.
- [39] M.H. BJORN, Corrosion in CO<sub>2</sub> transport pipeline – The effect of dissolved and free water in dense phase CO<sub>2</sub>, Master Thesis, University of Oslo, 2015.
- [40] Y-S. CHOI AND S. NEŠIĆ, Corrosion behavior of carbon steel in supercritical CO<sub>2</sub> – water environments, *Corrosion/09*, paper n°09256, (Atlanta, Georgia: NACE International), 2009.
- [41] M. SEIERSTEN, AND K.O. KONGSHAUG, "Materials Selection for Capture, Compression, Transport and Injection of CO<sub>2</sub>", in *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations*, Vol. 2, D.C. Thomas and S.M. Benson Eds. (Elsevier Ltd. pp. 937), 2005.
- [42] SCHMITT, G., & ROTHMANN, B., "Studies on the corrosion mechanism of unalloyed steel in oxygen-free carbon dioxide solutions, part 1: kinetics of the liberation of hydrogen", *Werkstoffe Und Korrosion*, 28, 816-822, 1977.
- [43] LINTER, B.R., BURSTEIN, G.T., "Reactions of pipeline steels in carbon dioxide solutions", *Corrosion Science*, v. 41, pp. 117–139, 1999.

- [44] WIECKOWSKI, M., GHALI, E., SZKLARCZYK, M., SOBKOWSKI, J., “The behavior of iron electrode in CO<sub>2</sub> saturated neutral electrolyte – I. Electrochemical study”, *Electrochimica Acta*, v. 28, pp. 1619–1626, 1983a.
- [45] WIECKOWSKI, M., GHALI, E., SZKLARCZYK, M., SOBKOWSKI, J., “The behavior of iron electrode in CO<sub>2</sub> saturated neutral electrolyte – II. Radiotracer study and corrosion considerations”, *Electrochimica Acta*, v. 28, pp. 1627–1633, 1983b.
- [46] HURLEN, T., GUNVALDSEN, S., BLAKER, F., “Effects of buffers on hydrogen evolution at iron electrodes”, *Electrochimica Acta* 29, 1163–1164, 1984.
- [47] TRAN, T., BROWN, B., NEŠIĆ, S., TRIBOLLET, B., “Investigation of the electrochemical mechanisms for acetic acid corrosion of mild steel”, *Corrosion* 70, 223–229, 2013.
- [48] KAHYARIAN, A., SINGER, M., NEŠIĆ, S., “Modeling of uniform CO<sub>2</sub> corrosion of mild steel in gas transportation systems: A review”, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 1-72, 2016.
- [49] LEVICH, B., “The theory of concentration polarization”, *Acta Physicochimica URSS*, 17, 257-307, 1942.
- [50] ALMEIDA, T. C., “Estudo do mecanismo de corrosão pelo CO<sub>2</sub> em aço carbono via técnicas eletroquímicas em condições que incluem alta pressão e temperatura” Tese de Doutorado, 2018.
- [51] UEDA, M., TAKABE, H., “Effect of Environmental factor and microstructure on morphology of corrosion products in CO<sub>2</sub> environments”, *Corrosion/99*, paper n<sup>o</sup> 13, (Houston, TX: NACE International, 1999).
- [52] DUGSTAD, A., LUNDE, L., VIDEM, K., “Influence of alloying elements upon the CO<sub>2</sub> corrosion rate of low alloyed carbon steels” *Corrosion/91*, paper n<sup>o</sup> 473, (Houston, TX: NACE International, 1991).
- [53] KERMANI, M.B., MORSHED, A., “Carbon dioxide corrosion in oil and gas production – A compendium”, *Corrosion* 59, n<sup>o</sup>8, 659-683, 2003.
- [54] SCHMITT, G., HÖRSTEMEIER, M., “Fundamental aspects of CO<sub>2</sub> metal loss corrosion – Part II: Influence of different parameters on CO<sub>2</sub> corrosion mechanisms”, *Corrosion/06*, paper n<sup>o</sup> 06112, (San Diego, California: NACE International, 2006).
- [55] GRAY, L., ANDERSON, B., DANYSH, M., AND TRENALINE, R., “Effect of pH and temperature on the mechanism of carbon steel corrosion by aqueous carbon dioxide”, *Corrosion/90*, paper no.40 (Houston, TX: NACE International), 1990.

- [56] DUGSTAD, A., LUNDE, L., VIDEM, K., “Parametric study of CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel”, *Corrosion/94*, paper n<sup>o</sup> 14, (Houston, TX: NACE International, 1994).
- [57] NEŠIĆ, S., “Key issue related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review”, *Corrosion Science* 49, 4308-4338, 2007.
- [58] YIN, Z.F., FENG, Y.R., ZHAO, W.Z., BAI, Z.Q., LIN, G.F., “Effect of temperature on CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel”, *Journal of Surface and Interface Analysis* 41, 517-523, 2009.
- [59] DAPENG, L., HAN, D., ZHANG, L., LU, M., WANG, L., MA, W., “Effects of temperature on CO<sub>2</sub> corrosion of tubing and casing steel”, *Corrosion/13*, paper n<sup>o</sup> 2426, (Orlando, Florida: NACE International), 2013.
- [60] IKEDA, A., MUKAI, S., UEDA, M., “Corrosion behavior of 9 to 25% Cr steels in wet CO<sub>2</sub> environments”, *Corrosion/84*, paper n<sup>o</sup> 289, (New Orleans, Louisiana: NACE International), 1984.
- [61] A. DUGSTAD, “The importance of FeCO<sub>3</sub> supersaturation on the CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steels”, *Corrosion/92*, paper n<sup>o</sup> 14 (Houston, TX: NACE International), 1992.
- [62] ZHAO, G.X., YAN, M.L., LU, M., LI, X., “Materials evaluation in CO<sub>2</sub> corrosion environment”, *Corrosion Science and Protection Technology* 12, 240-242, 2000.
- [63] SUN, Y., NEŠIĆ, S., “A parametric study and modelling on localized CO<sub>2</sub> corrosion in horizontal wet gas flow”, *Corrosion/04*, paper n<sup>o</sup> 04380, (Houston, TX: NACE International), 2004.
- [64] KAHYARIAN, A., BROWN, B., NESIC, S., “Electrochemistry of CO<sub>2</sub> corrosion of mild steel: Effect of CO<sub>2</sub> on iron dissolution reaction” *Corrosion Science* 129, 146-151, 2017.
- [65] ALMEIDA, T.C., BANDEIRA, M.C.E., MOREIRA, R.M., MATTOS, O.R., “Discussion on “Electrochemistry of CO<sub>2</sub> corrosion of mild steel: Effect of CO<sub>2</sub> on iron dissolution reaction” by A. Kahyarian, B. Brown, S. Nestic, [Corros.Sci. 129 (2017) 146-151]” *Corrosion Science* 133, 417-422, 2018.
- [66] TRAN, T., BROWN, B., NEŠIĆ, S., TRIBOLLET, B., “Investigation of the mechanisms for acetic acid corrosion of mild steel”, *Corrosion/13*, paper n<sup>o</sup> 2487, (Orlando, Florida: NACE International), 2013.
- [67] GEORGE, K.S., NEŠIĆ, S., “Investigation of Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Acetic Acid—Part 1: Basic Mechanisms”, *Corrosion* 63, 178–186, 2007.

- [68] J.-L. CROLET, N. THEVENOT, A. DUGSTAD, "Role of Free Acetic Acid on the CO<sub>2</sub> corrosion of Steels", *Corrosion/99*, paper n°. 24 (Houston, TX: NACE International), 1999.
- [69] B. HEDGES, L. MCVEIGH, "The Role of Acetate in CO<sub>2</sub> Corrosion: The Double Whammy," *Corrosion/99*, paper n°. 21 (Houston, TX: NACE International), 1999.
- [70] Y. GARSANY, D. PLETCHER, B. HEDGES, "The role of acetate in CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel: Has the chemistry been forgotten?", *Corrosion/02*, Paper n°.02273, (Houston, TX: NACE International), 2002.
- [71] Y. GARSANY, D. PLETCHER, B. HEDGES, "The role of acetate in CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel: Studies related to oilfield conditions", *Corrosion/03*, Paper n°.03324, (Houston, TX: NACE International), 2003.
- [72] Y. GARSANY, D. PLETCHER, B. HEDGES, "Specification and electrochemistry of brines containing acetate ion and carbon dioxide", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 285-297, 2002.
- [73] K. GEORGE, "Electrochemical investigation of CO<sub>2</sub> of mild steel in the presence of acetic acid", *Master of Science Thesis*, Ohio University, March 2003.
- [74] GULBRANDSEN, E., BILKOVA, K., "Solution chemistry effects on corrosion of carbon steels in presence of CO<sub>2</sub> and acetic acid" *Corrosion/06*, paper n°. 06364 (San Diego, California: NACE International), 2006.
- [75] OKAFOR, P.C., NEŠIĆ, S., "Effect of acetic acid on CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel in vapor-water two-phase horizontal flow", *Chemical Engineering Communications* 194, 141-157, 2007.
- [76] OPEKAR, F., BERAN, P. "Rotating disk electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 69, n. 1, pp. 1–105, apr 1976. ISSN: 00220728. doi: 10.1016/S0022-0728(76)80129-5.
- [77] J. McBREEN, W. E. O'GRADY, and R. RICHTER, "A rotating disk electrode apparatus for the study of fuel cell reactions at elevated temperatures and pressures", *Journal of The Electrochemical Society*, 131(5), (1984) 1215–1216.
- [78] BERNARD TRIBOLLET AND JOHN NEWMAN, "The modulated flow at a rotating disk electrode", *Journal of Electrochemical Society* 130, n°10, (1983) 2016-2026.
- [79] F.V.V. DE SOUSA, P.R.P. VIANA, B. TRIBOLLET, O.E. BARCIA, O.R. MATTOS, "Hydrogen Evolution Reaction Evaluation in Aqueous Solutions Containing

CO<sub>2</sub> at Different Pressures”, *Journal of Electrochemical Society* 164(6), (2017) C294-  
C299

## APÊNDICE A

### Código numérico desenvolvido

O código numérico utilizado para obter os valores das correntes limites ( $i_L$ ) utilizadas nas simulações foi desenvolvido considerando a Linguagem de Programação C. Neste código, resolveu-se os sistemas de equações diferenciais dados por VII.7 e VII.10 considerando suas respectivas condições de contorno. As equações foram discretizadas utilizando o método das diferenças finitas e considerando uma grade linear, igualmente espaçada. Considerando um erro de aproximação de segunda ordem, em um ponto  $n$  no interior a malha, as derivadas das concentrações de primeira e segunda ordens foram escritas respectivamente:

$$i) \frac{\partial C_n}{\partial \xi} = \frac{C_{(n+1)} - C_{(n-1)}}{2h} \quad (A.1)$$

$$ii) \frac{\partial^2 C_n}{\partial \xi^2} = \frac{C_{(n+1)} - 2C_n + C_{(n-1)}}{h^2} \quad (A.2)$$

sendo  $h$  a distância entre dois nós consecutivos da malha. Dessa forma, os sistemas VII.7 e VII.10 foram reescritos da seguinte forma:

(a) sistema VII.7:

$$\left. \begin{aligned} -D_{CO_2} \left[ \frac{C_{CO_2}(n+1) - 2C_{CO_2}(n) + C_{CO_2}(n-1)}{h^2} \right] + v_z \left[ \frac{C_{CO_2}(n+1) - C_{CO_2}(n-1)}{2h} \right] + \\ + k_1 \cdot C_{CO_2}(n) - k_{-1} \cdot C_{H^+}(n) \cdot C_{HCO_3^-}(n) = 0 \\ -D_{HCO_3^-} \left[ \frac{C_{HCO_3^-}(n+1) - 2C_{HCO_3^-}(n) + C_{HCO_3^-}(n-1)}{h^2} \right] + v_z \left[ \frac{C_{HCO_3^-}(n+1) - C_{HCO_3^-}(n-1)}{2h} \right] + \\ -k_1 \cdot C_{CO_2}(n) + k_{-1} \cdot C_{H^+}(n) \cdot C_{HCO_3^-}(n) = 0 \\ -D_{H^+} \left[ \frac{C_{H^+}(n+1) - 2C_{H^+}(n) + C_{H^+}(n-1)}{h^2} \right] + v_z \left[ \frac{C_{H^+}(n+1) - C_{H^+}(n-1)}{2h} \right] + \\ + k_1 \cdot C_{CO_2}(n) - k_{-1} \cdot C_{H^+}(n) \cdot C_{HCO_3^-}(n) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (A.3)$$

(b) sistema VII.10:

$$\begin{aligned}
 & \left[ \frac{C_{CO_2}(n+1) - 2C_{CO_2}(n) + C_{CO_2}(n-1)}{h^2} \right] - Sc_{CO_2} H(\xi) \left[ \frac{C_{CO_2}(n+1) - C_{CO_2}(n-1)}{2h} \right] + \\
 & + \frac{Sc_{CO_2}}{\Omega} \{ -k_1 \cdot C_{CO_2}(n) + k_{-1} \cdot C_{H^+}(n) \cdot C_{HCO_3^-}(n) \} = 0 \\
 & \left[ \frac{C_{HCO_3^-}(n+1) - 2C_{HCO_3^-}(n) + C_{HCO_3^-}(n-1)}{h^2} \right] - Sc_{CO_2} H(\xi) \left[ \frac{C_{HCO_3^-}(n+1) - C_{HCO_3^-}(n-1)}{2h} \right] + \\
 & + \frac{Sc_{HCO_3^-}}{\Omega} \{ k_1 \cdot C_{CO_2}(n) - k_{-1} \cdot C_{H^+}(n) \cdot C_{HCO_3^-}(n) \} = 0 \\
 & \left[ \frac{C_{H^+}(n+1) - 2C_{H^+}(n) + C_{H^+}(n-1)}{h^2} \right] - Sc_{CO_2} H(\xi) \left[ \frac{C_{H^+}(n+1) - C_{H^+}(n-1)}{2h} \right] + \\
 & + \frac{Sc_{H^+}}{\Omega} \{ -k_1 \cdot C_{CO_2}(n) + k_{-1} \cdot C_{H^+}(n) \cdot C_{HCO_3^-}(n) \} = 0
 \end{aligned} \tag{A.4}$$

Nos primeiros e últimos pontos da malha de cada equação considerou-se as condições de contorno dos sistemas.

Para resolver os sistemas de equações diferenciais utilizou-se dentro do código a biblioteca CLAPACK. Esta biblioteca foi criada em Fortran e, através de um utilitário de conversão, chamado f2c, permite que seja utilizada em programas escritos em Linguagem C [1]. Através do f2c, a biblioteca Fortran 77 LAPACK é executada para que se obtenha um código em Linguagem C e modificada para melhorar a legibilidade [1]. É possível fazer tal resolução pois tem-se o mesmo número de equações e incógnitas. Dessa forma, obtém-se três matrizes,  $A$ ,  $B$  e  $C$  e o sistema será resolvido considerando:

$$A \cdot B = C \tag{A.5}$$

A matriz  $A$  é tridiagonal e de ordem  $n \times n$ , sendo  $n$  a quantidade de pontos contidos na malha a ser considerada. As matrizes  $B$  e  $C$  são de ordem  $n \times 1$ . As condições de contorno dos sistemas são posicionadas no início e no fim da matriz  $B$ . Para os termos intermediário de  $B$ , considera-se um “chute inicial”, geralmente totalmente diferente do que nos permite obter todos os elementos da matriz  $C$  iguais a 0, que é o objetivo. Ao resolver a multiplicação  $A \cdot B$  obtém-se a matriz  $C$ , que inicialmente é totalmente diferente de uma matriz nula. A fim de obter uma matriz nula, os termos utilizados no “chute inicial” são corrigidos, visando um resultado mais satisfatório para  $C$ . Assim, resolve-se novamente a multiplicação  $A \cdot B$  e observa-se o resultado obtido em  $C$ . A correção feita é então refeita, até que se obtenha uma matriz  $C$  próxima o suficiente de uma matriz nula. Feito

isso, obtendo uma matriz  $C$  satisfatória. A partir da matriz  $B$  são calculadas curvas representativas para as concentrações que aparecem nas equações dos sistemas A.1 e A.2 e assim, obtém-se os perfis de concentração. Todos esses cálculos estão contidos dentro do CLAPACK.

Resolvendo os sistemas A.1 e A.2 obteve-se os perfis de concentração do  $CO_2$ , do  $H^+$  e do  $HCO_3^-$  ao longo do eixo axial. Com o valor da concentração de  $H^+$  em  $\xi = 0$ , a corrente limite,  $i_L$  foi calculada a partir da relação:

$$i_L = -FD_{H^+} \frac{\partial[H^+]}{\partial\xi} \Big|_{\xi=0} \quad (A.6)$$

Com os valores de  $i_L$  calculados para cada velocidade de rotação e cada pressão, foi feita a simulação dos dados experimentais, utilizando o procedimento teórico detalhado no tópico III.

Para validar o código numérico desenvolvido, inicialmente foram reproduzidos os resultados obtidos por Remita et al [10] considerando o sistema dimensional dado por VII.7. Esses resultados foram reproduzidos utilizando um comprimento de malha  $L=1$  e 2001 pontos (2000 intervalos na malha de tamanho  $h = 1/2000 = 0,0005$ ). Ao considerarmos a mudança de variável  $\xi = (\Omega/\nu)^{1/2} z$ , passamos a ter uma dependência em relação a  $\nu$  e a  $\Omega$ . Para reproduzir os resultados utilizando o sistema de equações diferenciais escritas em função de  $\xi$ , manteve-se o comprimento  $L=1$ ,  $\nu = 0,01 \text{ cm}^2/\text{s}$  e variou-se a quantidade de pontos contidos na malha. Utilizou-se 1001, 2001, 5001, 7001, 8001, 10001, 20001 e 50001 pontos para os valores de  $\Omega$  considerados por Remita et al. [10]. Observou-se que a partir de 5001 pontos os resultados coincidem. Para quantidades de pontos superiores a 5001, os resultados não se modificavam significativamente. Portanto, a quantidade de 5001 pontos se mostrou suficiente para realizar a reprodução dos resultados.

Considerando os dados experimentais obtidos nesse trabalho, variou-se a quantidade de pontos considerando as velocidades de rotação de 144, 196, 256, 324, 400, 484, 625 e 900 rpm para a curva realizada a 1 bar de pressão de  $CO_2$ . Observou-se que a partir de 8001 pontos, os valores de  $i_L$  não variavam significativamente. Em seguida, os cálculos foram estendidos para as condições de contorno referentes a 5, 10, 20, 30 e 40

bar e os resultados numéricos obtidos se mostraram de acordo com o que foi obtido experimentalmente. Portanto, para todas as velocidades de rotação em todos os valores de pressão analisados utilizou-se um comprimento de malha  $L=1$  e um total de 10001 pontos.

O mesmo código numérico foi utilizado para a simulação dos dados de IEHD.

#### Referência Bibliográfica

[1] Anderson, E., Bai, Z., Bischof, C., Blackford, S., Demmel, J., Dongarra, J., Du Croz, J., Greenbaum, A., Hammarling, S., McKenney, A., Sorensen, D.; LAPACK: Guia do Usuário, 3<sup>o</sup> edição. **Sociedade de Matemática Industrial e Aplicada**, 1999, Philadelphia, PA.