



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

MATHEUS SOUZA RODRIGUES

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE UM INIBIDOR À BASE DE AMINA NOS SISTEMAS
DE CO₂ E CO₂-O₂ EM MEIO CONTENDO CLORETO**

FORTALEZA
2021

MATHEUS SOUZA RODRIGUES

ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE UM INIBIDOR À BASE DE AMINA NOS SISTEMAS DE
CO₂ E CO₂-O₂ EM MEIO CONTENDO CLORETO

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Walney Silva Araújo

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

R614e Rodrigues, Matheus Souza.

Estudo da eficiência de um inibidor à base de amina nos sistemas de CO₂ e CO₂-O₂ em meio contendo cloreto / Matheus Souza Rodrigues. – 2021.
61 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Fortaleza, 2021.
Orientação: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

1. CO₂. 2. CO₂-O₂. 3. Inibidor de Corrosão. 4. Ensaios Eletroquímicos. I. Título.

CDD 669

MATHEUS SOUZA RODRIGUES

ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE UM INIBIDOR À BASE DE AMINA NOS SISTEMAS DE
CO₂ E CO₂-O₂ EM MEIO CONTENDO CLORETO

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Aprovada em: __/__/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Walney Silva Araújo (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Luis Paulo Mourão dos Santos
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Msc. Roberta Bastos Vasques
Universidade Federal do Ceará (UFC)

À Deus.

Aos meus pais, Rejane e José.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que sempre esteve comigo e que diariamente me dá forças para continuar buscando alcançar meus objetivos.

Aos meus pais pelo por todo o apoio durante a minha vida, sempre buscando me dar condições para que eu realizasse meus sonhos.

Ao meu irmão por todo o apoio.

Aos meus amigos de turma, em especial aqueles que sempre estiveram comigo, me ensinando sempre a ser uma pessoa melhor: Daniel, Lucas, Cesanildo e Bruno Ribeiro.

Aos meus queridos amigos Úrsula Cid e Vinícius Fidelis, pelas conversas, ensinamentos e orientações até agora.

A todos os meus amigos do Laboratório de Pesquisa em Corrosão - LPC: Caio Victor, Darley, Otílio, Davi, Henrique, Ítalo, Carlos Vinícius, Saulo, Marjory, Bruno Matos, Daniel, Milena, Valéria, Rafa.

As minhas queridas orientadoras Hillane e Roberta, que durante meu tempo no LPC, sempre tiveram muita paciência na explicação dos conteúdos e me ensinaram bastante sobre eletroquímica.

Ao meu orientador Prof. Dr Walney Silva Araújo, por ter aberto as portas do Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LPC, por todo ensinamento e seriedade com o trabalho científico.

À Petrobrás, pelo apoio financeiro e pelo investimento em pesquisas.

“Portanto, quer comais quer bebais, ou façais
outra qualquer coisa, fazei tudo para a glória de
Deus.”

Bíblia Sagrada, I Coríntios Cap. 10 v. 31

RESUMO

Os materiais metálicos possuem uma ampla aplicação nas mais diversas indústrias. Uma delas é a de petróleo e gás, que utiliza o aço carbono para tubulações nos transportes e extração de matéria. No entanto, o cenário no qual esses materiais estão inclusos são bastante corrosivos, trazendo gastos com manutenção e troca de componentes. Algumas medidas são usadas para aumentar a vida útil do metal, a mais amplamente utilizada é baseada em inibidores de corrosão, que retardam as reações de degradação e assim elevam a vida útil dos componentes. Neste sentido, o presente trabalho tem por objetivo estudar a eficiência de um inibidor a base de amina em meios contendo cloreto, em dois ambientes encontrados na indústria petrolífera: (i) com gás carbônico dissolvido e (ii) gás carbônico com contaminação de oxigênio. O material metálico utilizado no estudo foi o aço carbono AISI 1018, sendo submetido a ensaios eletroquímicos tais como: monitoramento do potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização linear. As concentrações do inibidor foram de 10 ppm, 25 ppm e 50 ppm. A partir dos resultados obtidos foi observado que para o sistema contendo CO₂ a melhor eficiência de inibição foi na concentração de 25 ppm com 97,42%. Na condição contendo O₂ como contaminante, a melhor eficiência foi observada na concentração de 50 ppm com 97,28%. Além dos ensaios eletroquímicos, foram realizados testes de perda de massa, estes têm por objetivo analisar a taxa de corrosão do material nas condições com CO₂ e CO₂-O₂. Os resultados indicaram que a menor taxa foi no meio contendo CO₂ com 0,08 mm/ano para 25 ppm. O aspecto superficial do eletrodo após os ensaios eletroquímicos, foi obtido por meio de microscopia óptica, sendo possível constatar que na condição com gás carbônico a 25 ppm o eletrodo apresentou melhor resultado e na condição com oxigênio a 50 ppm.

Palavras-chave: CO₂; CO₂-O₂; Inibidor de Corrosão; Ensaios Eletroquímicos.

ABSTRACT

Metallic materials present a wide field of application in the most diverse industries. One of them is oil and gas, which uses carbon steel for pipelines in transport and material extraction. However, the environment in which these materials are located are quite corrosive, bringing costs with maintenance and replacement of components. Some measures are used to improve corrosion resistance of the metals. The most widely used is based on corrosion inhibitors, which slow down the degradation reactions increasing the life-time of the components. In this sense, the present work aims to study the efficiency of an amine-based inhibitor in chloride-containing media in two environments found in the oil industry: (i) - carbon dioxide and (ii) - carbon dioxide with oxygen contamination. The metallic material used in the study was carbon steel AISI 1018. To measure the corrosion properties, electrochemical tests were performed: open circuit potential monitoring, electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization. Inhibitor concentrations were 10 ppm, 25 ppm and 50 ppm. From the results obtained it was observed that for the system containing CO₂ the best inhibition efficiency was at the concentration of 25 ppm with 97.42%. In the condition containing O₂ as a contaminant, the best efficiency was observed at the concentration of 50 ppm with 97.28%. In addition to the electrochemical tests, mass loss tests were carried out, which aim to analyze the corrosion rate of the material under conditions with CO₂ and CO₂-O₂. The results indicated that the lowest rate was in the medium containing CO₂ with 0.08 mm/year for 25 ppm. The surface aspect of the electrode after the electrochemical tests was obtained through optical microscopy, and it is possible to verify that in the condition with carbon dioxide at 25 ppm the electrode showed better results and in the condition with oxygen at 50 ppm.

Keywords: CO₂; CO₂-O₂; Corrosion inhibitor; Electrochemical Tests.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ciclo energético.....	18
Figura 2 – Diagrama de polarização inibidor anódico: (a) Sem inibidor; (b) Con inibidor.....	25
Figura 3 – Diagrama de polarização inibidor catódico: (a) Sem inibidor;(b) Con inibidor.....	26
Figura 4 – Fluxograma do método experimental.....	28
Figura 5 – Eletrodo de trabalho da liga AISI 1018.....	29
Figura 6 – Comparação das curvas de OCP / Sistema: NaCl 3,5%p + CO ₂ sat.....	33
Figura 7 – Comparação das curvas de OCP / Sistema: NaCl 3,5%p + CO ₂ + O ₂	34
Figura 8 – Diagrama de Nyquist para o sistema NaCl 3,5% + CO ₂	35
Figura 9 – Bode fase para o sistema NaCl 3,5% + CO ₂	36
Figura 10 – Bode módulo para o sistema NaCl 3,5% + CO ₂	37
Figura 11 – Diagrama de Nyquist para o sistema NaCl 3,5%p + CO ₂ + O ₂	38
Figura 12 – Molécula genérica de amina.....	38
Figura 13 – Bode fase para o sistema NaCl 3,5% + CO ₂ + O ₂	39
Figura 14 – Bode módulo para o sistema NaCl 3,5% + CO ₂ + O ₂	40
Figura 15 – Curva de polarização linear para o sistema NaCl 3,5% + CO ₂	42
Figura 16 – Curva de polarização linear para o sistema NaCl 3,5% + CO ₂ + O ₂	43
Figura 17 – Curva de polarização diferencial para o sistema NaCl 3,5%p + CO ₂	45
Figura 18 – Curva de polarização diferencial para o sistema NaCl 3,5%p + CO ₂ +O ₂	46
Figura 19 – Micrografia óptica para o sistema NaCl 3,5%p + CO ₂ / (a) Branco; (b) 10 ppm (c) 25 ppm; e (d) 50 ppm.....	48
Figura 20 – Micrografia óptica para o sistema NaCl 3,5%p + CO ₂ + O ₂ / (a) Branco; (b) 10 ppm; (c) 25 ppm; e (d) 50 ppm.....	49

Figura 21	Dados da perda de massa do sistema NaCl 3,5%p + CO ₂	50
Figura 22	– Isotherma de adsorção de Langmuir para os sistemas NaCl 3,5%p + CO ₂ e NaC 3,5%p + CO ₂ + O ₂	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Composição química nominal da liga AISI 1018 (p%).....	28
Tabela 2	– Comparação dos resultados de EIE para os sistemas NaCl 3,5%p + CO ₂ e NaCl 3,5%p + CO ₂ + O ₂	41
Tabela 3	– Comparação dos resultados de polarização para os sistemas NaCl 3,5%p + CO ₂ e NaCl 3,5%p + CO ₂ + O ₂	44
Tabela 4	– Dados obtidos das curvas de polarização diferencial para os sistemas NaCl 3,5%p + CO ₂ e NaCl 3,5%p + CO ₂ + O ₂	47
Tabela 5	– Valores de energia livre de adsorção para os sistemas NaCl 3,5%p + CO ₂ e NaCl 3,5%p + CO ₂ + O ₂	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASMPD	Administração de Segurança de Materiais Perigosos e Dutos
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
PPM	Partícula Por Milhão
PPB	Partícula Por Bilhão
AISI	American Iron and Steel Institute
PVC.	Policloreto de Vinila
OCP.	Open Circuit Potencial
Rt	Resistência a Transferência de Carga
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
MO	Microscópio Óptica
TC	Taxa de Corrosão
MEV	Microscopia Eletrônico de Varredura
Jcorr	Densidade de Corrente
Ei	Potencial de Início de Quebra do Filme
Ep	Potencial Pico
Ef	Potencial de Completa Dessorção
VSTFT	Variable Short-time Fourier Transform
CMC	Concentração Máxima Crítica

LISTA DE SÍMBOLOS

ε	Sobretensão
η	Eficiência de Inibição
θ	Grau de Recobrimento

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo Geral	16
2.2	Objetivos Específicos	16
3	REVISÃO DE LITERATURA	17
3.1	Aço Carbono	17
3.2	Corrosão no Aço Carbono	17
3.3	Corrosão por CO₂	20
3.4	Corrosão por CO₂-O₂	22
3.5	Inibidores de Corrosão	23
3.5.1	<i>Tipos de Inibidores de Corrosão</i>	24
3.5.1.1	<i>Inibidor Anódico</i>	24
3.5.1.2	<i>Inibidor Catódico</i>	25
3.5.1.3	<i>Inibidor Misto</i>	26
4	MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1	Materiais	28
4.2	Métodos	28
4.2.1	<i>Preparação de Amostras e Eletrólito</i>	29
4.2.2	<i>Ensaio Eletroquímico</i>	30
4.2.2.1	<i>Potencial de Circuito Aberto</i>	30
4.2.2.2	<i>Impedância Eletroquímica</i>	31
4.2.2.3	<i>Polarização Potenciodinâmica Linear</i>	31
4.3	Microscopia Óptica	31
4.4	Perda de Massa	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1	Potencial de Circuito Aberto	33
5.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	35
5.3	Polarização Potenciodinâmica Linear	41
5.3.1	Curva de Polarização Diferencial	45
5.4	Microscopia Óptica	47
5.5	Perda de Massa	50

5.6	Isoterma de Adsorção.....	51
6	CONCLUSÃO.....	53
7	TRABALHOS FUTUROS.....	55
	REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

Na indústria de petróleo e gás, um dos materiais mais amplamente utilizados nas estruturas de oleodutos e gasodutos, é o aço carbono, desempenhando um importante papel nesse setor no que diz respeito a exploração, produção e transporte [1]. Isso se deve ao fato do aço carbono ter uma ótima combinação de resistência mecânica e custo. No entanto, sua aplicação torna-se limitada tendo em vista a baixa resistência à corrosão que tais materiais apresentam quando aplicados nas condições do setor de óleo e gás [2, 3].

De acordo com a Administração de Segurança de Materiais Perigosos e Dutos (ASMPD), em inglês PHMSA, a corrosão causou cerca de 25% dos acidentes, envolvendo transmissão e coleta de gás natural nos últimos 30 anos [4]. Os acidentes ocasionados pelas falhas dos dutos estão diretamente ligados a falta de conhecimento das capacidades corrosivas das espécies dissolvidas no sistema [1].

Na indústria de petróleo, há diversos ambientes corrosivos nas mais variadas etapas dos processos que vão da exploração ao transporte. Em poços de petróleo e gás, a ocorrência de CO₂ é predominante no fluxo de produção de gás natural de CO₂ e acompanhada de água produzida nos reservatórios. Quando há a dissolução do gás carbônico na água, é produzido o ácido carbônico, o qual é bastante corrosivo para os dutos de aço carbono [5]. Além desse gás presente no meio, ainda há o íon cloreto (Cl⁻) que é um constituinte comum nesses ambientes, podendo ter sua concentração variando de 0,5% a 20% em peso. Outras espécies podem estar presentes em pequenas quantidades, tais como o oxigênio e até mesmo o gás H₂S, agravando ainda mais a corrosão dos dutos [6, 7].

Uma das alternativas econômicas de reduzir a corrosão do aço carbono é na utilização de tratamentos químicos baseados em inibidores de corrosão. Alguns derivados de surfactantes orgânicos à base de nitrogênio, como exemplo: imidazolina, amidas secundárias e terciárias, são bastante aplicados nos sistemas de CO₂. Porém, em condições que há contaminação de outras espécies como o O₂, é observado uma queda na eficiência de inibição [8]. No sistema contendo dióxido de carbono há, diversos estudos sobre os fenômenos de corrosão que ocorrem, no entanto no sistema CO₂-O₂ o estudo da corrosão tem sido pouco explorado na literatura e muitos questionamentos permanecem em aberto.

Neste trabalho, a eficiência de um inibidor comercial derivado de amina, foi investigado para os sistemas de CO₂ e CO₂-O₂, em solução de NaCl 3,5%p. O aço carbono AISI 1018, foi utilizado nos estudos. O comportamento eletroquímico do material foi avaliado por meio de técnicas de monitoramento do potencial de circuito aberto, polarização linear e

impedância eletroquímica. Além desses ensaios foi realizado perda de massa para os dois sistemas, com ausência e presença de oxigênio. A superfície das amostras foi avaliada a partir de micrografias ópticas e de varredura. Todas as análises foram conduzidas a 25° C e em pH 4, logo após os ensaios eletroquímicos a superfície das amostras foram avaliadas a partir da microscopia óptica.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência de um inibidor comercial derivado de amina na corrosão do aço carbono AISI 1018, nos sistemas CO₂ e CO₂-O₂, em solução de NaCl 3,5%p.

2.2 Objetivos Específicos

- Investigar qual o efeito da concentração do inibidor, na inibição da corrosão do AISI 1018;
- Realizar testes eletroquímicos, tais como: Potencial de Circuito Aberto, Polarização Linear e Impedância Eletroquímica. A fim de obter dados e compreender o comportamento do inibidor;
- Estimar a taxa de corrosão do material na presença e na ausência do inibidor de corrosão;
- Verificar o aspecto visual da superfície metálica após os ensaios eletroquímicos, utilizando microscopia óptica;
- Estimar a isoterma de adsorção do inibidor sobre o substrato de aço carbono a partir dos resultados eletroquímicos.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Aço Carbono

O aço carbono é um dos materiais mais utilizados em diversas indústrias tais como: construção civil, indústria automobilística, setor petrolífero, em maquinários, dentre outros. A sua produção abrange três etapas: (i) redução do minério de ferro, (ii) refino e (iii) laminação. Na etapa de redução o objetivo principal é a retirada do oxigênio dos óxidos de ferro e fusão da carga, logo após tem-se o refino visando a produção do aço com a queima de impurezas e adições. Por fim, a laminação é o processo de conformação mecânica que concederá uma forma aos semiacabados, sendo transformados em uma gama de produtos, tais como: Bobinas, vergalhões, arames, perfis, dentre outros [9].

O minério é bastante abundante na superfície da terra, porém as jazidas estão concentradas em poucos locais. De acordo com o DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral) o quinto país do mundo, no ranking de concentração do minério, é o Brasil tendo aproximadamente 17 bilhões de toneladas.

O aço é obtido a partir de um processo siderúrgico como dito anteriormente, sendo basicamente composto por ferro e carbono, com pequenas porcentagens de impurezas como: fósforo, enxofre e silício, os quais, em quantidades controladas, não interferem diretamente na performance do material. As propriedades desses materiais, mesmo sem tratamentos térmicos, tratamentos de superfície ou elementos de liga, são adequados para as aplicações que não exigem tanto esforço [10].

No entanto, mesmo apresentando boa conformabilidade e ductilidade, os aços ao carbono possuem uma grande desvantagem quando se trata de resistência à corrosão. Tornando assim, algumas aplicações inviáveis pelo alto valor na manutenção.

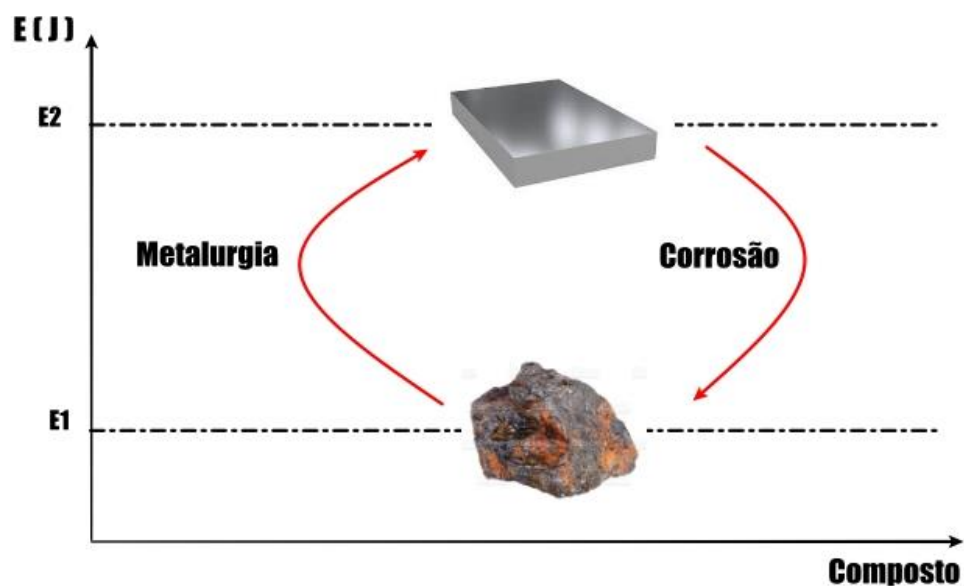
3.2 Corrosão no Aço Carbono

A série galvânica determina a nobreza de metais e semimetais. Os metais e suas ligas, podem ser dispostos em uma série galvânica específica para uma determinada aplicação do metal, representando os valores de potencial que aquele material pode desenvolver em um eletrólito tendo como referencial um eletrodo padrão.

Na série galvânica padrão, o ferro está com potencial próximo da extremidade anódica, fazendo com que esse metal seja bastante suscetível à corrosão. Além do material, a natureza do meio é outro fator importante para a corrosão, tendo em vista que a partir do sistema pode-se inferir as condições cinéticas e termodinâmicas necessárias para a ocorrência das reações. Como exemplo, o ferro já possui tendência à corrosão e quando inserido na atmosfera, torna-se termodinamicamente instável pelo fato de haver presença de oxigênio [11, 12].

O ferro é encontrado na natureza na forma de óxidos, ou seja, na sua forma termodinamicamente mais estável. Quando o minério passa pelo processo siderúrgico até se tornar um aço, é adicionado energia para que haja mudança nas suas propriedades e na composição química, elevando assim sua energia interna. Permanecendo em um estado energético superior ao original, porém a segunda lei da termodinâmica diz que um sistema tende a reduzir sua energia até alcançar seu estado de equilíbrio. O oxigênio do ar, funciona como uma espécie de catalisador fazendo com que o aço volte a seu estado oxidado (mais estável). A Figura 1 ilustra esse ciclo energético de produção e deterioração dos metais:

Figura 1 – Ciclo energético.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021

Assim pode-se afirmar que a corrosão, de um modo geral, é definida como sendo a transformação que um material sofre ao ter uma interação, seja ela química ou eletroquímica, com o sistema onde se encontra inserido, com objetivo de alcançar seu estado de equilíbrio energético [13].

Em geral, a corrosão observada nos aços ao carbono é do tipo generalizada ou uniforme, isso quando em contato com a atmosfera. Pode-se observar outras formas de corrosão dependendo da situação em que o material está sendo aplicado, podem ser listados: a corrosão por placas, alveolar, empolamento por hidrogênio, em torno do cordão de solda e em casos bem específicos, a corrosão puntiforme ou por pite. O produto de corrosão de um aço carbono comum, possui baixa aderência à superfície e alta porosidade, não sendo possível observar o fenômeno de passivação. As formas mais conhecidas que visam o aumento da vida útil do equipamento metálico são:

- **Revestimentos:** Entre os revestimentos mais utilizados, podem ser citados: As tintas, esmaltes vítreos, plásticos, películas protetoras e os revestimentos metálicos. Dentre as opções dessa lista, destacam-se as tintas e os revestimentos metálicos. Nas tintas, umas das suas características são a permeabilidade ao ar e à umidade, por isso adiciona-se pigmentos como: zarcão, cromato de chumbo e cromato de zinco. Esses pigmentos contribuem para a inibição da corrosão tendo em vista que passivam a superfície metálica, criando assim uma barreira resistente e aderente [14].

Os revestimentos metálicos podem ser aplicados por difusão no estado sólido, por explosão (cladding), por imersão a quente e por eletrodeposição [14].

- **Inibidor de Corrosão:** Os inibidores de corrosão são substâncias químicas ou mistura de substâncias, que ao serem aplicadas em pequena concentração a um determinado meio, reduz a taxa de corrosão. É válido ressaltar que os inibidores de corrosão são desenvolvidos para ambientes específicos, podendo não ter a mesma eficiência ou até contribuir no aumento da corrosão se aplicado em meios diferentes aos especificados pelo fabricante. Algumas informações como: as causas da corrosão no sistema, o custo da utilização do inibidor, as propriedades e mecanismos de ação do inibidor, podem ajudar na aplicação correta da substância [15].

- **Métodos Elétricos de Proteção:** Há dois métodos elétricos de proteção contra a corrosão: proteção catódica e proteção anódica. A aplicação da proteção catódica consiste em fazer com que a peça metálica, como um todo, tenha o comportamento de um cátodo de uma célula eletroquímica, protegendo-a da corrosão. A contracorrente inserida na peça, a partir de uma fonte externa, é o suficiente para anular o efeito das correntes de corrosão oriundas das

regiões anódicas do material metálico. Podem ser usados um ânodo de sacrifício ou fonte externa de corrente [16, 17].

A proteção anódica é uma técnica bastante similar a catódica, alterando somente a ligação do retificador (fonte externa de corrente), os ânodos inertes e a estrutura metálica que se deseja proteger e tendo como produto a formação de óxidos protetores insolúveis na superfície, resultando na passivação do metal [18].

3.3 Corrosão por CO₂

A corrosão por CO₂, mais conhecida como corrosão doce, é um problema bastante presente na indústria petrolífera, ocorrendo em todas as etapas de produção, desde a prospecção até as instalações de processamento. Apesar de ser um tema bastante discutido na literatura, tendo vários modelos e estudos do mecanismo de corrosão, ainda há diversas incógnitas e incertezas quanto ao mecanismo das reações [19, 20].

Outro fator que leva a incertezas no fenômeno de corrosão por CO₂, é o fato de os modelos existentes não incluírem detalhes sobre ambientes com corrosividade severa, além de não levarem em consideração outras espécies dissolvidas no meio [5, 21].

As variáveis que interferem na corrosão do aço por CO₂ são vários, dentre eles podem ser citados: pressão parcial de CO₂, temperatura, pH do meio e concentração de cloreto.

O gás carbônico seco não é prejudicial nas condições comuns de temperatura do setor petrolífero, no entanto quando há sua dissolução em meio aquoso, ocorre uma reação eletroquímica entre o material metálico e o meio a ser ativado, e o resultado da dissolução é a ionização do gás e a formação do ácido carbônico, diminuindo dessa forma o pH do meio. O gás possui alta solubilidade em água e água salina e ainda maior em hidrocarbonetos [20, 22, 23, 24, 25].

De forma geral, a taxa de corrosão observada em um meio contendo CO₂ pode ser superior a qualquer ácido completamente dissociado em um mesmo pH, e essa taxa aumenta com o aumento da pressão parcial de CO₂ [22].

Durante o processo de corrosão, a reação dominante é a dissolução do ferro (equação 1). Na literatura, encontra-se que em meios ácidos, essa reação é dependente do pH e as etapas sugeridas para a dissolução do ferro em ácidos fortes seguem [26]:



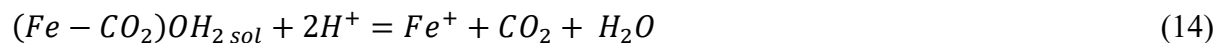
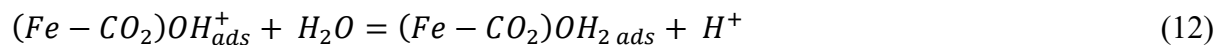
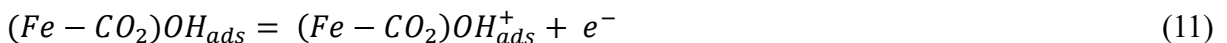
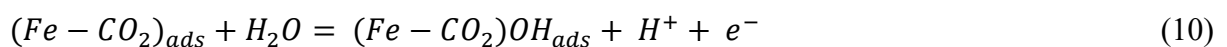
As reações acima descrevem a dissolução do ferro em meio aquoso, porém quando há gás carbônico no meio, tem-se a formação de H_2CO_3 , um ácido fraco. Esse ácido se dissocia de acordo com as seguintes etapas [27]:



Nas ligas ferrosas a corrosão do material envolve a dissolução do metal no meio e a evolução do gás hidrogênio, aplicando a situação na corrosão por CO_2 do ferro, tem-se [5]:



Até o momento as reações descritas estão relacionadas a uma faixa de pH ($pH < 4$ e $4 < pH < 5$). As reações que descrevem o mecanismo de corrosão por CO_2 para $pH > 5$, são [27]:



As reações de hidratação do CO_2 e de redução direta do H_2CO_3 , contribuem para o aumento da velocidade de reação catódica, tendo em vista que tais reações podem atuar como fonte de íons H^{+} para a reação de evolução de hidrogênio [4]. Conseqüentemente, tem-se o aumento da taxa de corrosão do ferro em meio aquoso contendo CO_2 .

3.4 Corrosão por CO₂-O₂

Na literatura as pesquisas voltadas para o mecanismo de corrosão por CO₂ com contaminação de oxigênio, são bastante escassas e as existentes não possuem uma compreensão bem definida de como ocorrem os fenômenos [28].

O que se sabe da corrosão por gás carbônico com contaminação de O₂, é que um meio contendo esses gases dissolvidos, possui uma taxa de corrosão superior a um sistema com apenas um dos componentes [29]. Até 1 ppm de O₂ no meio a corrosão de CO₂ prevalece no sistema, acima disso a taxa de corrosão é aumentada consideravelmente [28].

Alguns estudos trazem possíveis explicações quanto ao fenômeno de aumento na taxa de corrosão quando se tem oxigênio dissolvido em solução. Na literatura encontra-se, que os níveis de oxigênio dissolvido afetam a taxa de hidratação do CO₂, podendo promover a reação de evolução do hidrogênio. Com o aumento do hidrogênio, haverá mais espécies para se dissociarem, produzindo mais íons H⁺ e dessa forma diminuindo ainda mais o pH do sistema [30].

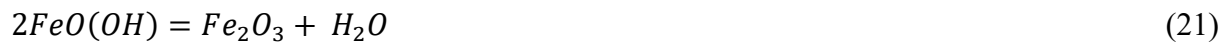
Outros resultados mostraram que em ambientes com alta concentração de oxigênio na presença do gás carbônico, o Fe²⁺ é facilmente oxidado para o Fe³⁺, tendo como produtos de corrosão os óxidos: FeCO₃, Fe₂O₃ e Fe₃O₄. Os últimos dois óxidos não possuem boa capacidade de proteção, sendo mais fracos quando comparados ao FeCO₃ [30].

A compreensão dos fenômenos torna-se bastante desafiadora quando há interação de espécies dissolvidas no ambiente, principalmente quando elas são grandes potenciais para promoverem a corrosão.

Como o oxigênio é um oxidante bastante forte, mesmo em um sistema contendo CO₂, as seguintes reações poderão ocorrer, além das reações citadas no tópico sobre corrosão doce. A principal reação catódica é a redução do oxigênio [28]:



Os elétrons necessários para a reação acima ocorrer, são fornecidos pela reação de oxidação do ferro (equação 1). As seguintes reações também ocorrem na presença de O₂ e são críticas na formação do produto de corrosão [28]:



3.5 Inibidor de Corrosão

Os inibidores de corrosão são espécies químicas que ao serem utilizados em concentrações adequadas, possuem a capacidade de retardar, reduzir e até mesmo impedir a corrosão do aço em determinados meios. Esses compostos são substâncias que têm a capacidade de bloquear a atividade da reação anódica ou da reação catódica e até mesmo de ambas as reações [31].

A fabricação dos inibidores depende de alguns fatores tais como: substrato a ser protegido, do meio corrosivo, da temperatura e da sua faixa de concentração. A concentração do inibidor é um fator importante, tendo em vista que em quantidades inadequadas para o sistema, pode favorecer a corrosão ao invés de combatê-la, podendo ocasionar ataques localizados no metal [31].

Os estados físicos dos sistemas aos quais os inibidores podem ser aplicados são: aquosos, parcialmente aquosos e gasosos. Os inibidores possuem a grande vantagem de serem de fácil aplicação *in situ* e de não necessitar interromper o processo para sua aplicação [32].

MAILVAGANAM, citado por Brown [33], forneceu um resumo relativo a inibidores de corrosão para metais: "Cada grupo de inibidores pode incluir, em sua composição, componentes que funcionam por um dos seguintes mecanismos: (a) formação de camadas adsorvidas na superfície metálica, formando um filme que atua como uma barreira protetora; (b) oxidação por passivação da superfície; e (c) influenciando o ambiente em contato com o metal, reagindo com algum componente potencialmente corrosivo no meio".

É importante que haja um estudo preliminar das condições as quais o inibidor será aplicado, os seguintes aspectos são os principais:

- As moléculas devem possuir um forte doador ou receptor de elétrons, ou ambas as propriedades;

- Ser compatível com o sistema planejado de forma que os efeitos colaterais adversos não sejam produzidos; e
- Deve ser efetivo na temperatura e pH do ambiente ao qual será aplicado.

3.5.1 Tipos de Inibidores de Corrosão

Os inibidores são classificados de diversas formas, mas há duas categorias mais aceitas na literatura: (1) pela natureza química do inibidor, se orgânico ou inorgânico; (2) pela forma que agem na interface metal-eletrólito, sendo classificados como anódico, catódico ou misto [32].

Para um inibidor se enquadrar em anódico, catódico ou misto, é necessário efetuar um teste com o material de estudo e o meio o qual ele estará sujeito. Após ter o metal e o sistema com o inibidor, a peça metálica é polarizada ou afastada do seu potencial de corrosão, por meio de uma corrente que atravessa o sistema. A extensão do desvio do potencial em relação ao potencial de corrosão, é denominado de sobretensão (ϵ). Caso o potencial de corrosão, em relação a condição com ausência de inibidor, seja maior que 85 mV, o inibidor é anódico ou catódico e se for menor que 85 mV é considerado misto [34].

3.5.1.1 Inibidor Anódico

Inibidores anódicos são caracterizados por deslocarem o ramo anódico da curva de polarização linear, para valores de densidade de corrente menores do que aqueles observados em uma situação sem inibidor. Funcionam, geralmente, reagindo com os produtos de corrosão formado e dessa forma o inibidor pode atuar na redução ou no retardo das reações anódicas [31, 32].

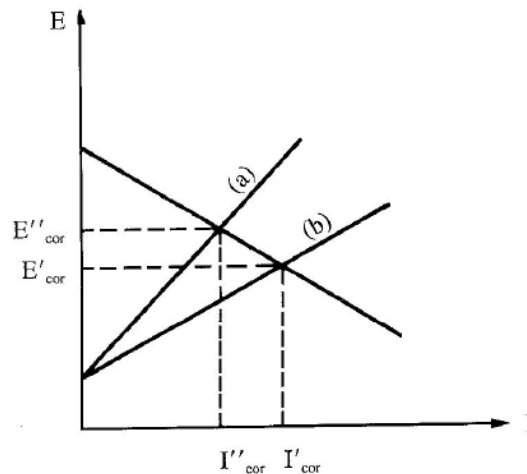
Sua aplicação atualmente está cada vez menor, pois uma parte dos compostos possui ânions em sua composição que os tornam tóxicos. Algumas pesquisas trouxeram resultados bastante promissores com a utilização de outros ânions, como: sais de fosfato, sais de molibdato, de tungstato e silicatos.

Outro motivo que explica a baixa utilização de inibidores anódicos, é a necessidade de sempre manter a concentração constante no meio, caso haja um desequilíbrio nessa concentração pode haver o favorecimento da corrosão. Isso se agrava quando há íons cloreto no meio, havendo uma adsorção competitiva na superfície podendo ocorrer corrosão localizada [32].

O fator concentração é extremamente importante, como visto anteriormente, podendo favorecer a corrosão. Quando há um volume de inibidor menor do que o exigido, a adsorção na superfície não será uniforme, criando regiões pobres em inibidor (comportando-se como anódicas) e outras ricas em inibidor (comportando-se como catódica). Esse é o motivo de haver corrosão localizada, uma pilha é formada na superfície metálica [35].

A figura 2 ilustra o comportamento de um inibidor anódico quando comparado ao sistema com ausência de inibidor:

Figura 2 – Diagrama de Polarização: (a) Sem inibidor;(b) com inibidor.



Fonte: GENTIL, 2003.

3.5.1.2 Inibidor Catódico

Inibidores catódicos atuam nas regiões catódicas, fornecendo íons metálicos capazes de reagir com a alcalinidade do meio, produzindo assim compostos insolúveis, envolvendo a região catódica impedindo a difusão de oxigênio e a condução de elétrons, não havendo condução eletrônica o processo corrosivo é inibido [35]. Em outras palavras, o inibidor catódico atua, indiretamente, na redução das velocidades das reações catódicas, sendo as mais típicas a redução de oxigênio em pH básico e perto da neutralidade e a redução de hidrogênio em meio ácido.

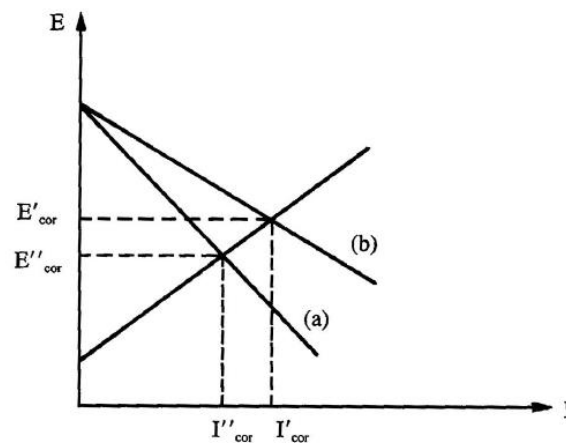
Os inibidores catódicos controlam as velocidades de corrosão deslocando o potencial de corrosão para valores mais negativos, a consequência disso é o aumento do pH e a redução da solubilidade do íon ferro [31].

Uma grande vantagem em relação ao inibidor anódico, é em relação a sua concentração, quaisquer que sejam suas concentrações, são considerados mais seguros que os anódicos, não havendo o problema de corrosão localizada oriunda da falta de inibidor nas regiões da superfície metálica.

No entanto algumas pesquisas mostraram que o filme formado pelo inibidor catódico não é tão aderente quanto o filme formado por um anódico, sendo uma grande desvantagem em determinadas situações [31].

A figura 3 ilustra o comportamento de um inibidor catódico quando comparado a um sistema sem inibidor:

Figura 3 – Diagrama de Polarização: (a) Sem inibidor;(b) Com inibidor



Fonte: GENTIL, 2003.

3.5.1.3 Inibidor Misto

Os inibidores mistos, como o próprio nome o denuncia, atua em ambas as regiões (anódicas e catódicas), provocando o deslocamento do potencial de corrosão nas duas direções [31].

Esses inibidores também são chamados de inibidores de adsorção, tendo em vista que funcionam como películas protetoras, podendo ser adsorvidos tanto na superfície metálica quanto na película passivadora. Dessa forma há a formação de uma camada contínua e capaz de proteger tanto a região anódica quanto a catódica. Seu efeito é maior do que observado se houvesse a soma dos efeitos individuais dos inibidores [31].

As películas formadas são afetadas por vários fatores, dentre eles podem ser citados: velocidade do fluxo, volume e concentração do inibidor, temperatura, tipo de substrato, tempo de contato entre a superfície metálica e o sistema com o inibidor e a composição do fluido do sistema [35].

Nos inibidores mistos são utilizados em sua composição, em sua grande maioria, grupos fortemente polares, dando lugar à formação de películas por adsorção. Podem ser citados: coloides, aldeídos, aminas, compostos heterocíclicos nitrogenados, poli fosfatos e ureia.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O aço utilizado para estudo nesse trabalho, trata-se de um AISI 1018 que é comumente utilizado na indústria petrolífera em tubulações para transporte de material bruto. A Tabela 1 apresenta a composição química e as porcentagens em pesos dos elementos que a compõe.

Tabela 1 – Composição química da liga AISI 1018 (%p)

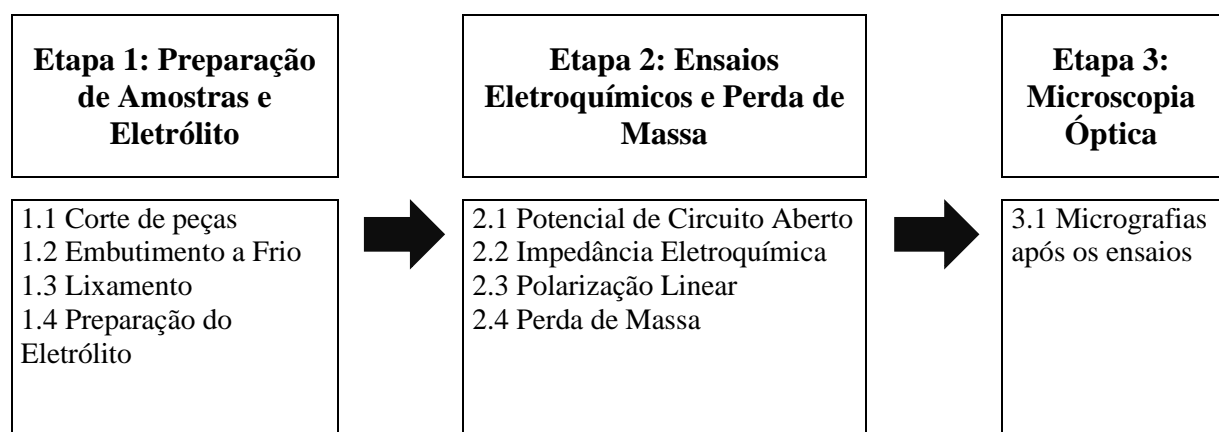
C	Mn	P	S	Si	Cu	Cr	Ti	V	Fe
0,197	0,84	0,011	0,007	0,19	0,02	0,09	0,067	0,03	Bal.

Fonte: Laurel Steel, 2021

4.2 Métodos

A Figura 4 apresenta um fluxograma mostrando as etapas adotadas durante a realização do trabalho. Nos tópicos seguintes é detalhado cada etapa.

Figura 4 – Fluxograma do método experimental

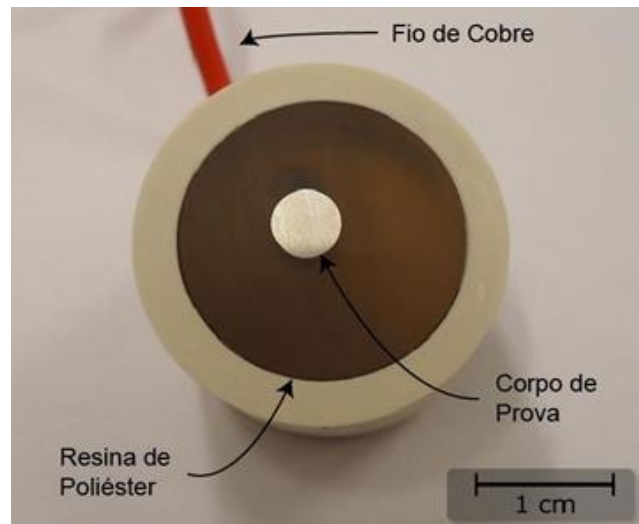


Fonte: Elaborado pelo autor, 2021

4.2.1 Preparação de Amostras e Eletrólito

A partir do material fornecido, foram preparados alguns corpos de prova para os ensaios eletroquímicos. O corte das amostras foi feito por meio de uma serra elétrica *cut-off*. Após o corte, cada amostra foi conectada à frio a um cabo de cobre, para que fosse possível estabelecer um contato elétrico. O conjunto de peça metálica e cabo de cobre foram postos em um molde de cano de PVC e depositado resina acrílica. A Figura 5 apresenta o estado final do corpo de prova.

Figura 5 – Eletrodo de trabalho da liga AISI 1018



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021

Antes das realizações dos testes eletroquímicos, era feito o lixamento das amostras nas lixas de 220, 320, 400 e 600 mesh. Com o intuito de simular as condições encontradas na indústria de petróleo, uma solução de NaCl 3,5%p foi preparada para os ensaios. Na condição de NaCl 3,5%p com CO₂ dissolvido, era feito borbulhamento de dois gases: gás nitrogênio durante 15 minutos e gás carbônico durante 20 minutos, para desaerar a célula com o N₂ e com o CO₂ garantir pH 4.

Na condição CO₂-O₂, dois gases foram utilizados: gás carbônico e uma mistura de gases com a composição de 1% em O₂ e 99,9% de CO₂. O gás carbônico foi usado durante 15 minutos, para desaerar e garantir pH 4 no sistema. A mistura de gases era utilizada após o gás carbônico ao ser alcançado 500 ppb de O₂ no sistema.

O monitoramento do oxigênio dissolvido no meio era feito utilizando um sensor de oxigênio dissolvido óptico do modelo HAMILTON CH-7402. Para o sistema contendo somente CO₂ a concentração de oxigênio precisava ser próxima de zero, enquanto a condição CO₂-O₂ a concentração era mantida em torno de 500 ppb. Antes do início dos ensaios eletroquímicos, os gases eram postos acima da superfície da solução juntamente com o sensor óptico, para que não houvesse interferências durante os ensaios.

A célula eletroquímica foi a padrão de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho o aço carbono AISI 1018, como contra eletrodo uma placa de platina de aproximadamente 0,25 cm² de área e uma liga de HASTELLOY como um eletrodo pseudo-referência.

A adição do inibidor na solução, foi feita com uma micropipeta da marca KASVI. As concentrações do inibidor foram de 10 ppm, 25 ppm e 50 ppm, além da condição ausente de inibidor.

4.2.2 Ensaios Eletroquímicos

Para os ensaios eletroquímicos, foi adotado um potenciostato da marca Autolab modelo PGSTAT302N, conectado a um computador para monitoramento e obtenção dos dados a partir de um software da fabricante NOVA 2.1.

4.2.2.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

Após a montagem da célula eletroquímica com os eletrodos, as mangueiras para borbulhamento dos gases e o sensor de concentração de oxigênio, era feito o procedimento de retirada do O₂ do sistema. Ao ser concluído a etapa anterior o sensor e as mangueiras eram posicionados acima da superfície da solução e o eletrodo de trabalho era imerso, dando início ao ensaio de OCP, por 3600 segundos.

Esse ensaio tem como objetivo obter um potencial estacionário para assim ser utilizado nos ensaios seguintes. Cada análise foi realizada três vezes e o valor médio foi considerado.

4.2.2.2 – Impedância Eletroquímica

Após o ensaio de OCP, a impedância eletroquímica era realizada cobrindo a frequência de 100 kHz até 6 mHz com uma amplitude senoidal de ± 10 mV. A partir desse ensaio, é possível determinar os parâmetros de resistência a transferência de carga (R_t) e a capacitância do sistema.

4.2.2.3 – Polarização Potenciodinâmica Linear

A análise de polarização potenciodinâmica seguiu após a realização do monitoramento de potencial de circuito aberto. As medidas foram realizadas com uma velocidade de varredura de 1 mV/s de forma contínua. O ensaio iniciou com -0,2 V do OCP, para formação do ramo catódico, após a conclusão seguiu a formação da curva anódica. O critério de parada do ensaio foi pela corrente, com o valor de 1 mA.

4.3 Microscopia Óptica

A observação do aspecto superficial das amostras era realizada ao ser concluído os ensaios eletroquímicos de EIE, as amostras eram retiradas da célula cuidadosamente e secadas com um soprador de ar quente. As imagens das amostras foram então obtidas até uma magnitude de 200x. Para a realização dessas análises foi utilizado o microscópio óptico do modelo LeicaDMI 3000M.

4.4 Perda de Massa

O ensaio de perda de massa foi realizado considerando a presença e ausência de CO_2 e $\text{CO}_2\text{-O}_2$. O procedimento para desaerar o sistema foi igual ao utilizado nos ensaios de bancada, o grande diferencial foi no volume de solução e na quantidade de amostras, sendo utilizadas três amostras para cada recipiente. As amostras foram lixadas com lixas de granulometria de 220 a 600, após o lixamento foram postas no banho ultrassônico, identificadas e pesadas.

A imersão durou cerca de dois dias, após esse período as amostras foram lavadas com água destilada e então atacadas com solução Clark segundo ASTM G1-03. O tempo de imersão na solução foi de 30 segundos. O procedimento foi repetido para todas as amostras até que a variação da massa fosse menor que 0,0003 gramas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

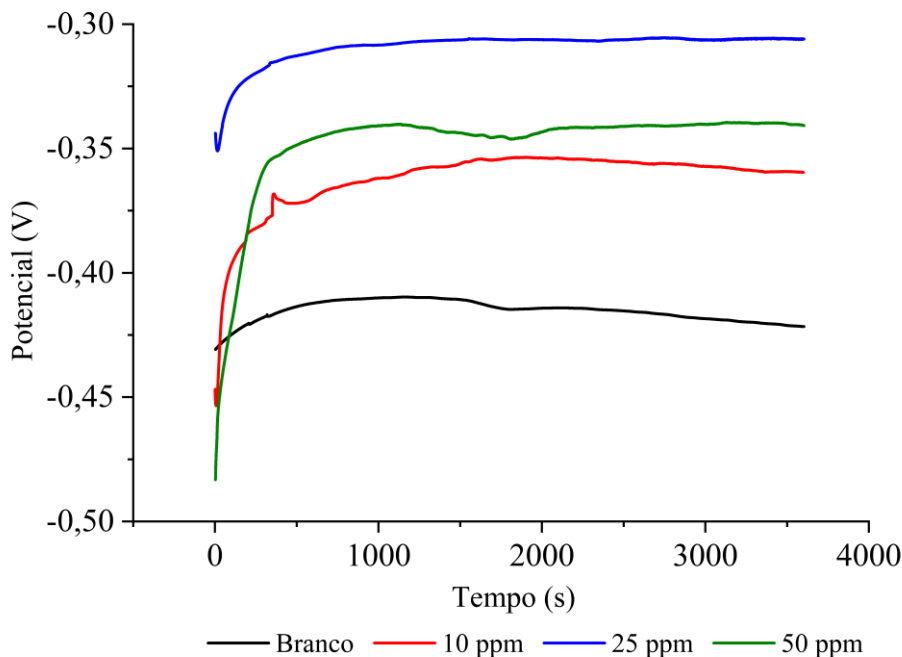
5.1 Potencial de Circuito Aberto

A Figura 6 apresenta um gráfico com a variação de potencial em função do tempo, para as quatro condições estudadas: Branco (ausência de inibidor), 10 ppm, 25 ppm e 50 ppm, na condição de NaCl 3,5%p + CO₂.

Na figura é possível observar um pequeno deslocamento para potenciais mais nobres à medida que se adiciona inibidor no sistema, chegando a seu valor mais nobre na concentração de 25 ppm. Tendo uma redução em 50 ppm, isso pode indicar que altas concentrações de inibidor de corrosão possuem menos atividade, não fornecendo proteção adequada para a superfície metálica [36].

Outro detalhe a ser observado é na velocidade com que o potencial sobe quando a peça é imersa na solução, indicado uma alta velocidade de adsorção do inibidor na superfície metálica, tendo a estabilização do potencial após 2000 segundos de imersão. O tempo de estabilização é diferente para as condições.

Figura 6 – Comparação das curvas de OCP / Sistema: NaCl 3,5%p + CO₂ sat.



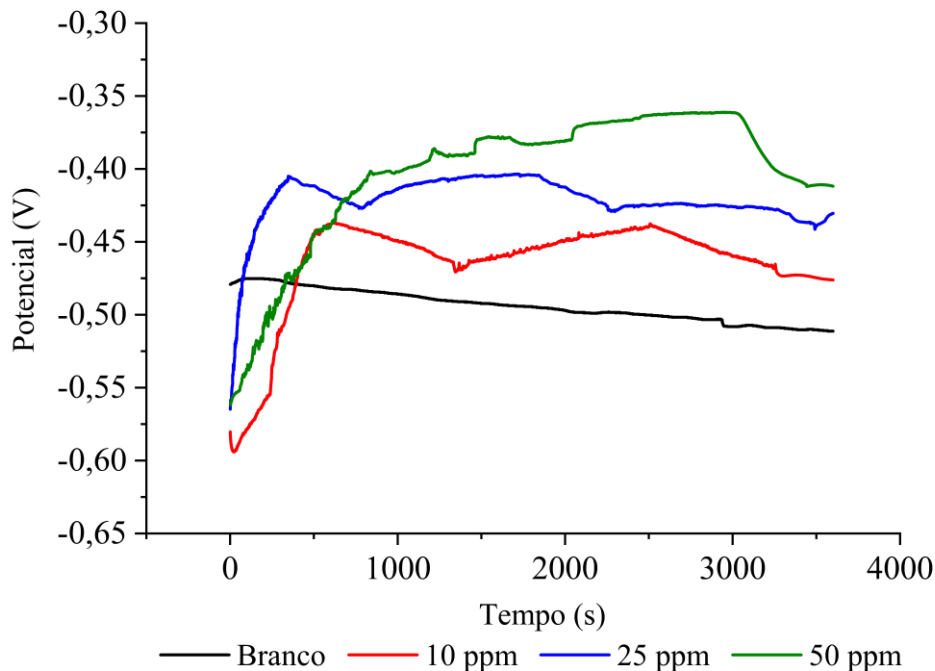
Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

A Figura 7 apresenta um gráfico com a variação de potencial em função do tempo, para as quatro condições estudadas: Branco (ausência de inibidor), 10 ppm, 25 ppm e 50 ppm, na condição de NaCl 3,5%p + CO₂ + O₂.

Na figura é possível observar uma grande variação no potencial das condições contendo inibidor, enquanto na condição ausente de inibidor o comportamento da curva é mais suave. Um dos possíveis fatores para esse comportamento bastante diferente da apresentada na Figura 6, era a mangueira de gás na solução durante o OCP. Como na condição contendo contaminação de O₂ a concentração deveria ser minimamente controlada, a vazão foi sendo ajustada à medida que era necessário, causando assim perturbações na solução e consequentemente na medida de monitoramento de potencial.

O perfil de potencial segue ficando mais nobre com o aumento da concentração de inibidor, tendo a condição com 50 ppm de inibidor com o potencial mais alto. Comparando os valores com aqueles apresentados no sistema NaCl 3,5%p + CO₂, com a presença de contaminação de O₂ os potenciais ficaram mais negativos, indicando uma maior atividade na superfície metálica [36].

Figura 7 - Comparação das curvas de OCP / Sistema: NaCl 3,5%p + CO₂ + O₂



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

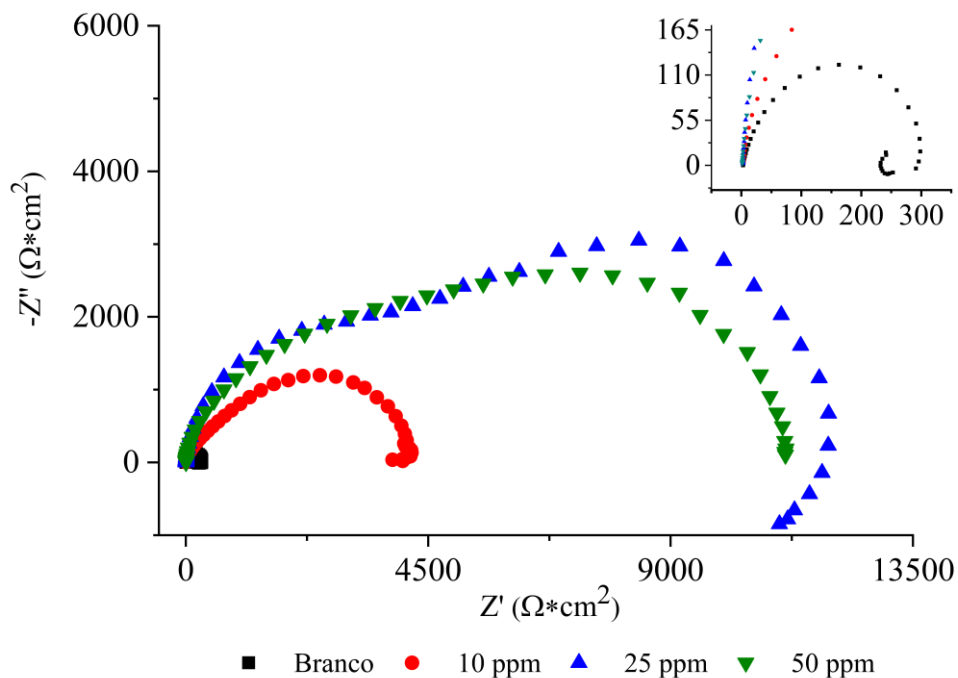
5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Após a realização do monitoramento de potencial de circuito aberto, seguiu-se com o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), como descrito na seção “MATERIAIS E MÉTODOS”.

Na Figura 8 é possível observar o diagrama de Nyquist para o sistema NaCl 3,5%p + CO₂, em que temos um aumento significativo do arco capacitivo à medida que se adiciona inibidor, chegando a maior resistência a transferência de carga na concentração de 25 ppm. O diagrama de Nyquist para a condição com ausência de inibidor, apresenta um arco indutivo em frequências mais baixas. Na literatura encontra-se o mesmo comportamento em trabalhos que estudam a corrosão doce em meios contendo cloreto e relacionam esse fenômeno ao relaxamento de FeOH_{ads} adsorvido na superfície metálica [37].

Na concentração de 25 ppm há um arco pseudo-indutivo se formando em baixas frequências. Esse comportamento ainda não está bem definido sendo atribuído a três possíveis fenômenos: (1) acúmulo de produto de corrosão na superfície do eletrodo de trabalho; (2) não linearidade na resposta de frequência; e (3) espécies carregadas adsorvidas, como H⁺_{ads}, Cl⁺_{ads} e/ou relaxamento das espécies carregadas adsorvidas [38].

Figura 8 – Diagrama de Nyquist para o sistema NaCl 3,5% + CO₂

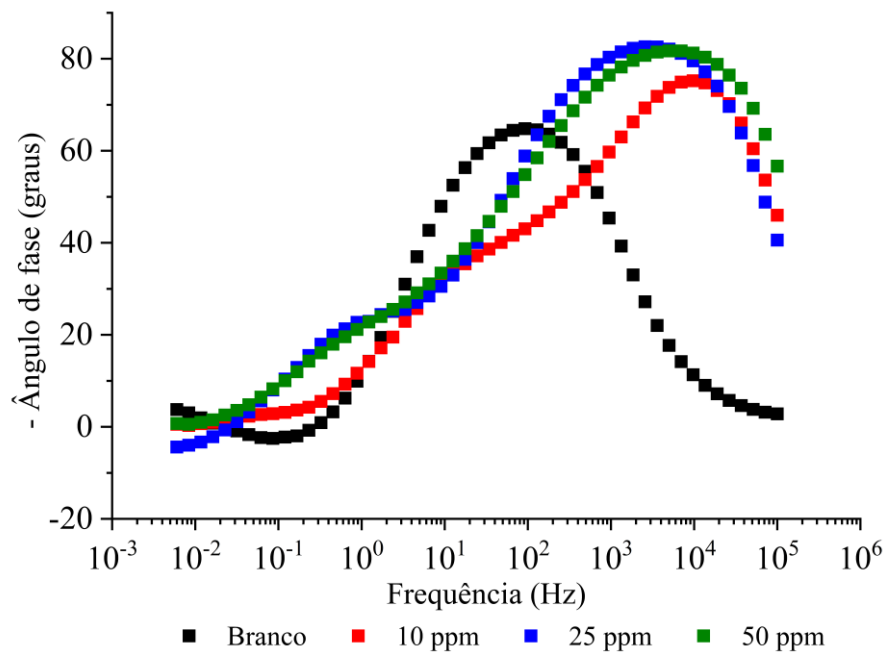


Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

A Figura 9 apresenta o Bode Fase, sendo possível observar mudanças da inclinação das curvas em baixas frequências, indicando o surgimento de um novo processo ocorrendo no sistema. Esses processos possuem relação com a formação dos arcos pseudo-indutivo discutidos anteriormente.

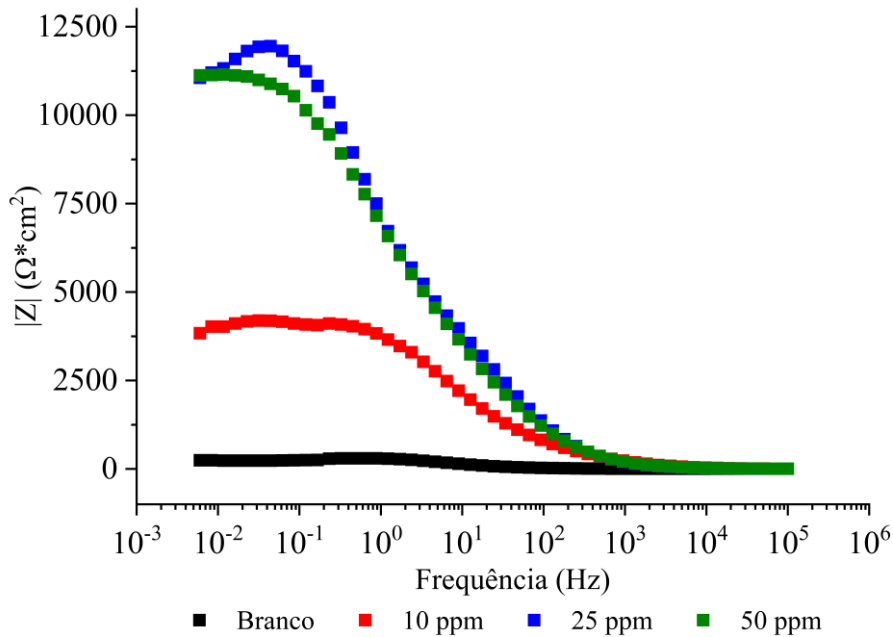
Na Figura 10 é possível observar o Bode Módulo, sendo evidente a diferença do módulo da impedância da condição com ausência de inibidor para as condições com inibidor. É válido ressaltar a proximidade dos valores para a condição com 25 ppm e 50 ppm, indicando que há um limite de concentração para o inibidor, ou seja, a partir de 25 ppm o inibidor não terá mais avanços na proteção do material. Isso pode ser verificado pelo teste de CMC (Concentração Máxima Crítica).

Figura 9 – Bode fase para o sistema NaCl 3,5% + CO₂



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

Figura 10 – Bode módulo para o sistema NaCl 3,5% + CO₂



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

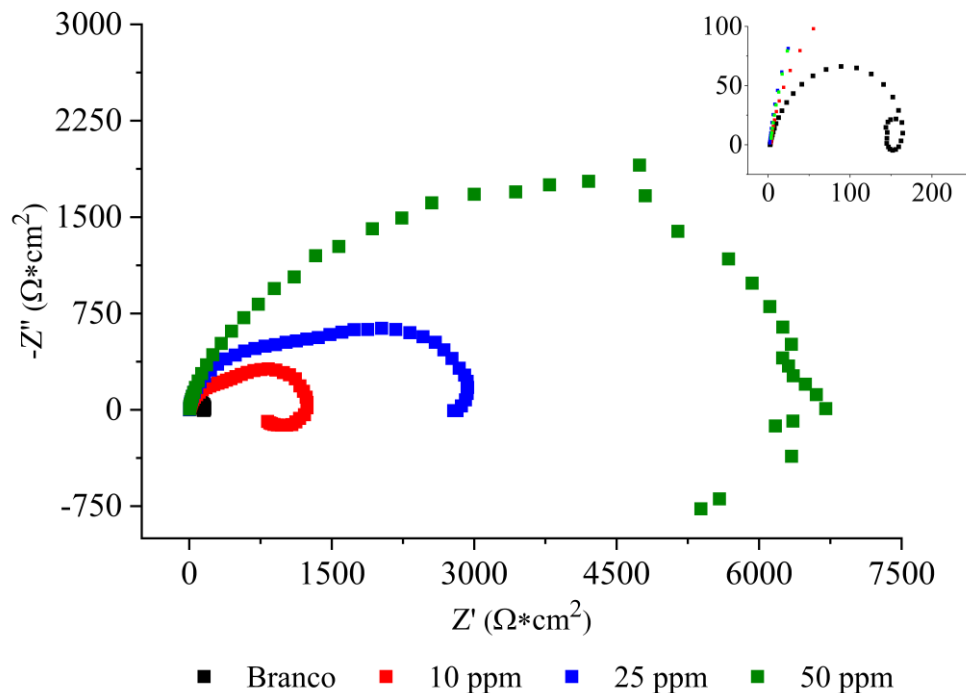
Para a condição com contaminação de O₂, a Figura 11 apresenta o diagrama de Nyquist para essa situação. Na figura é perceptível que com o aumento da concentração de inibidor no sistema, o semicírculo foi aumentando seu raio, ou seja, a superfície metálica ficou com maior resistência a transferência de carga. A concentração de 50 ppm foi a melhor nessa condição com 500 ppb de O₂.

O mesmo comportamento do sistema contendo apenas CO₂, de arco indutivo na condição com ausência de inibidor, foi observado nas frequências mais baixas, tendo sua morfologia levemente alterada. Sendo assim pode ter havido o mesmo fenômeno de relaxamento do FeOH_{ads} adsorvido na superfície metálica. Um detalhe importante é a comparação dos valores das curvas nas duas condições, em que temos na situação com CO₂-O₂ um arco com um tamanho quase duas vezes menor do que observado na situação contendo CO₂. Isso revela que a presença de oxigênio, mesmo que em concentrações baixas, interfere no meio o tornando mais agressivo [29].

É importante observar o comportamento dos diagramas de Nyquist com o aumento da concentração de inibidor, pois tem-se uma grande diferença entre a concentração de 50 ppm em relação a 10 ppm e 25 ppm. Isso pode ter ocorrido pelo fato de o O₂ ser bastante reativo, ocorrendo interação com o grupo amina, fazendo com que o grupo seja separado da molécula do inibidor e assim reduza a eficiência de inibição.

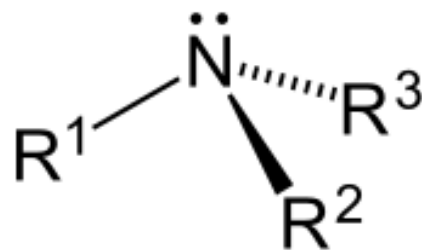
Quando na concentração de 10 ppm e 25 ppm, a quantidade de oxigênio presente no sistema reagia com o inibidor, restando uma quantidade bem inferior para formar o filme de proteção no metal. Ao aumentar a concentração para 50 ppm, a quantidade restante foi suficiente para proteger a superfície de forma que a resistência fosse superior as concentrações menores. Na Figura 12 há uma molécula genérica do grupo amina, presente na composição do inibidor.

Figura 11 – Diagrama de Nyquist para o sistema NaCl 3,5%p + CO₂ + O₂



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

Figura 12 – Molécula genérica de amina

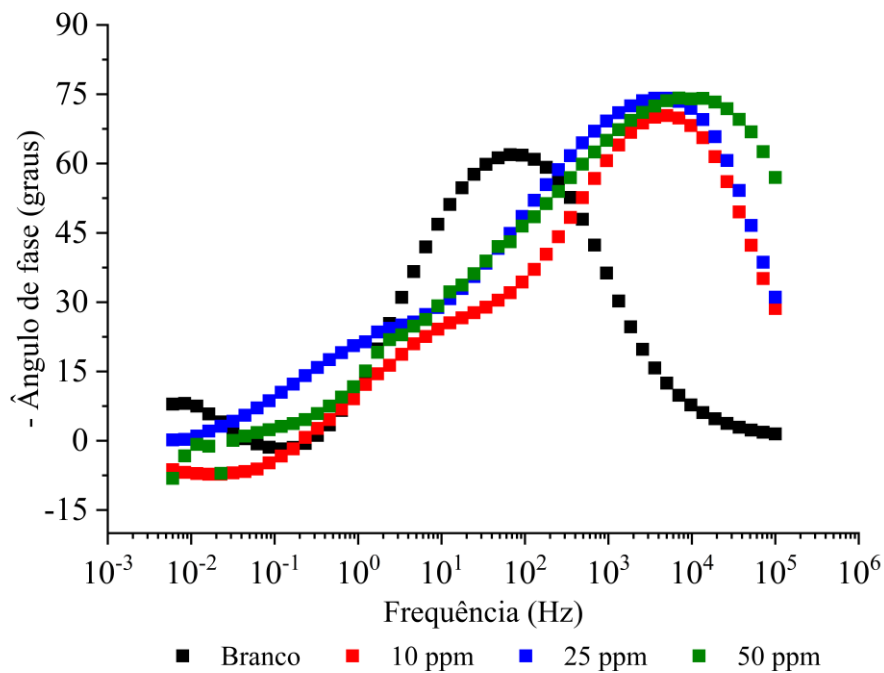


Fonte: Mundo da Química, 2021.

O arco pseudo-indutivo observado na figura, presente em todas as concentrações de inibidor, pode ser causado devido a formação de produtos intermediários adsorvidos, podendo ser FeOH ou algum produto de corrosão produzido [39].

A Figuras 13 Bode Fase para a condição com oxigênio dissolvido no meio, sendo possível observar mudanças da inclinação das curvas na transição de médias frequências para baixas frequências, indicando o surgimento de um novo processo ocorrendo no sistema. Esses processos possuem relação com a formação dos arcos pseudo-indutivo observados no diagrama de Nyquist.

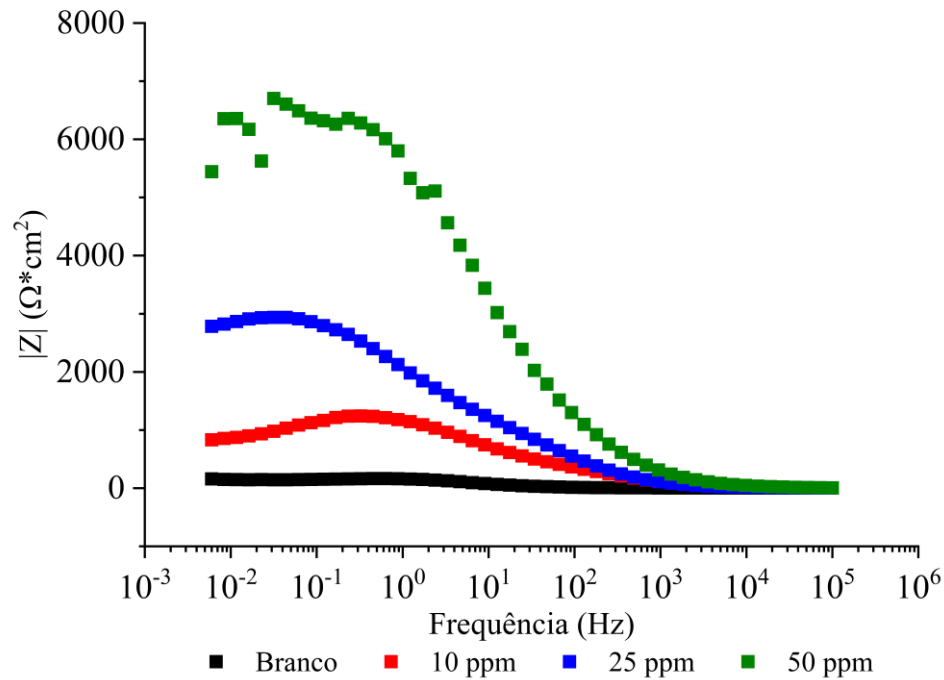
Figura 13 - Bode fase para o sistema NaCl 3,5% + CO₂ + O₂



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

Na Figura 14 é possível observar o Bode Módulo e as diferenças entre os módulos de impedância em relação a condição branco. Ao inserir 10 ppm do inibidor no sistema tem-se um leve aumento de resistência e esse perfil vai aumentando à medida que se adiciona inibidor. É válido ressaltar que na condição de CO₂ o inibidor possuía um limite de concentração, o que não é observado na condição com contaminação de O₂, ou seja, se uma concentração acima de 50 ppm fosse utilizada nos ensaios, poderia ter sido observado uma eficiência melhor.

Figura 14 - Bode módulo para o sistema NaCl 3,5% + CO₂ + O₂



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

Na Tabela 2 está o resumo dos dados obtidos pela EIE, é perceptível a diferença dos resultados na resistência a transferência de carga com contaminação de O₂ e sem contaminação, isso se deve ao fato de que a presença do oxigênio no sistema tornou o meio mais agressivo. Na condição contendo somente gás carbônico a melhor eficiência foi em 25 ppm, enquanto que na condição contendo oxigênio a maior eficiência foi em 50 ppm. Outro detalhe é que mesmo a condição CO₂-O₂ sendo bastante agressiva, o inibidor ainda obteve uma boa performance.

Tabela 2 – Comparação dos resultados de EIE para os sistemas NaCl 3,5%p + CO₂ e NaCl 3,5%p + CO₂ + O₂

<i>Condições</i>		<i>Rt (Ω*cm²)</i>	<i>C_Jmáximo</i>	<i>Desvio Padrão</i>	<i>Eficiência % (η)</i>
NaCl 3,5% + CO₂	Branco	305	4,6440	± 9,79	-
	10 ppm	4.615	1,7123	± 45,03	93,38%
	25 ppm	11.822	0,6314	± 518,20	97,42%
	50 ppm	11.372	0,6314	± 428,77	97,32%
NaCl 3,5% + CO₂ + O₂	Branco	168	6,4763	± 10,47	-
	10 ppm	1.211	4,6440	± 102,75	86,15%
	25 ppm	2.721	0,8805	± 181,39	93,84%
	50 ppm	6.162	9,0316	± 389,83	97,28%

Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

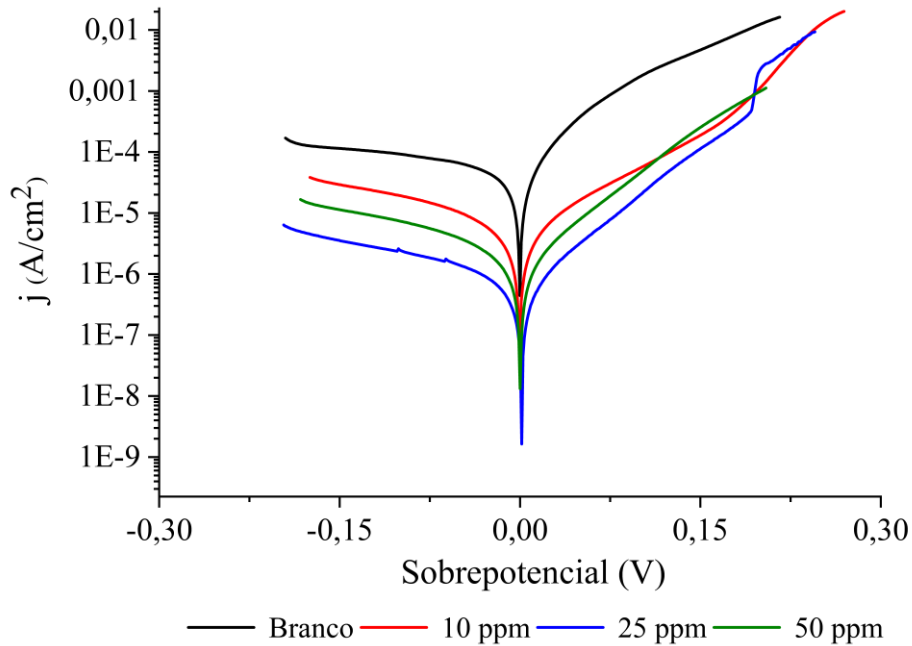
5.3 Polarização Potenciodinâmica Linear

Assim como nos ensaios de EIE, após o monitoramento de potencial de circuito aberto durante 3600 segundos, seguiu-se com o ensaio de Polarização Linear como descrito na seção 4. O objetivo desse estudo foi obter as inclinações de Tafel a partir dos ramos catódico e anódico e assim estimar a densidade de corrente de cada sistema estudado.

Na Figura 15 é possível ver as curvas de polarização linear obtidas durante os ensaios realizados para o sistema contendo apenas CO₂. É válido ressaltar que quanto menor a densidade de corrente, mais eficiente foi a atuação do inibidor na proteção da superfície metálica. Sendo assim, a condição com ausência de inibidor teve a maior densidade de corrente e à medida que foi sendo adicionado inibidor no sistema, o valor foi reduzindo. A concentração que apresentou melhor resultado foi a de 25 ppm, resultado condizente com os ensaios de impedância eletroquímica.

O perfil das curvas de inibidor quando comparadas ao branco, são diferentes mais explicitamente no ramo anódico e no ramo catódico há diferenças, no entanto mais sutis. Essas distinções nos perfis indicam que ocorreram diferentes reações/interações em cada condição.]

Figura 15 – Curva de polarização linear para o sistema NaCl 3,5% + CO₂

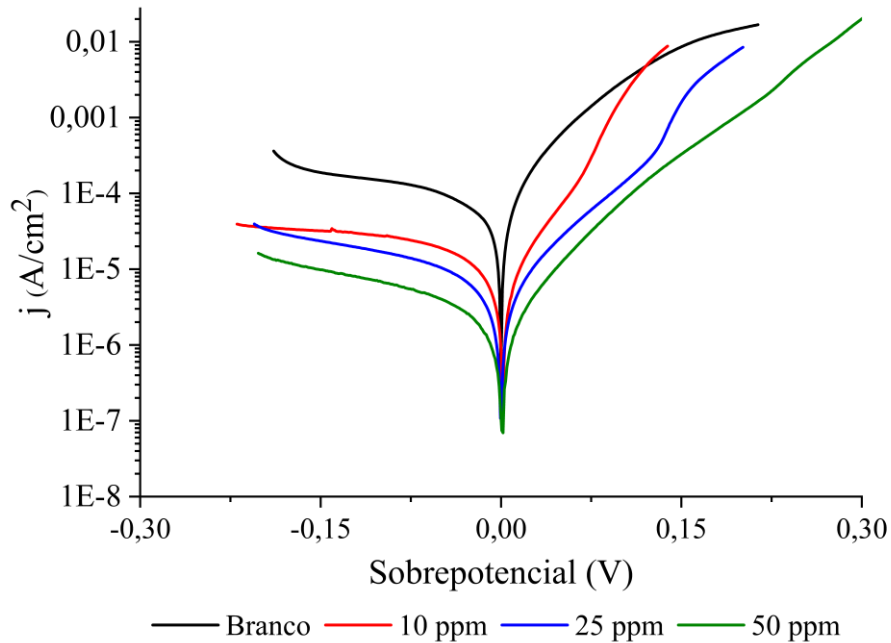


Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

A Figura 16 apresenta as curvas de polarização obtidas para o sistema com contaminação de O₂. Na imagem é possível observar que há uma redução na densidade de corrente com o aumento da concentração de inibidor, indicando que há uma ação do inibidor na proteção da superfície metálica contra o processo corrosivo. A concentração de 50 ppm apresentou o melhor resultado, mesma concentração constatada nos ensaios de impedância eletroquímica.

As diferenças entre as curvas também podem ser observadas nessa condição contendo contaminação de oxigênio. Na Figura 16 tanto o ramo catódico como o ramo anódico possuem perfis distintos, o que indica que ocorreram durante o processo reações diferentes.

Figura 16 – Curva de polarização linear para o sistema NaCl 3,5% + CO₂ + O₂



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

A Tabela 3 apresenta os valores de densidade de corrente (J_{corr}), obtida ao dividir a corrente encontrada pelos declives de Tafel pela área superficial do eletrodo de trabalho. Além desses valores, há o potencial de corrosão médio (E_{corr}), o grau de recobrimento (θ) também foi calculado para ser usado posteriormente com o objetivo de encontrar a isoterma de adsorção do sistema. O cálculo para encontrar o grau de recobrimento pode ser visualizado abaixo.

$$\theta = \frac{J_{\text{corrBranco}} - J_{\text{corrInibidor}}}{J_{\text{corrBranco}}} \quad (22)$$

Tabela 3 - Comparação dos resultados de polarização para os sistemas NaCl 3,5%p + CO₂ e NaCl 3,5%p + CO₂ + O₂

<i>Condições</i>		<i>E_{corr} (V)</i>	<i>J_{corr} (μA/cm²)</i>	<i>Desvio Padrão</i>	<i>Grau de recobrimento (θ)</i>
NaCl 3,5% + CO₂	Branco	-0,411	132,707	± 9,554	-
	10 ppm	-0,370	7,959	± 2,441	0,940
	25 ppm	-0,299	2,022	± 0,213	0,985
	50 ppm	-0,357	2,103	± 0,248	0,984
NaCl 3,5% + CO₂ + O₂	Branco	-0,545	307,825	± 14,973	-
	10 ppm	-0,432	18,241	± 3,647	0,941
	25 ppm	-0,419	10,551	± 3,096	0,966
	50 ppm	-0,374	7,012	± 1,516	0,977

Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

Na Tabela 3 é possível observar a densidade de corrente (J_{corr}), além do potencial de corrosão de cada condição em ambos os sistemas estudados. É interessante destacar o J_{corr} de uma condição comparando com a outra, o qual foi prejudicial ao sistema ter acrescentado uma quantidade bastante pequena de O₂. A densidade de corrente do Branco na condição contendo somente CO₂ é bem menor do valor encontrado com a contaminação de 500 ppb de O₂, o mesmo vale para os valores de densidade encontrado para os inibidores. Na literatura sabe-se que inibidores para os sistemas de gás carbônico são bastante eficientes contra o processo corrosivo, mas caso haja oxigênio dissolvido no sistema esses inibidores perdem um pouco sua capacidade de inibição [40].

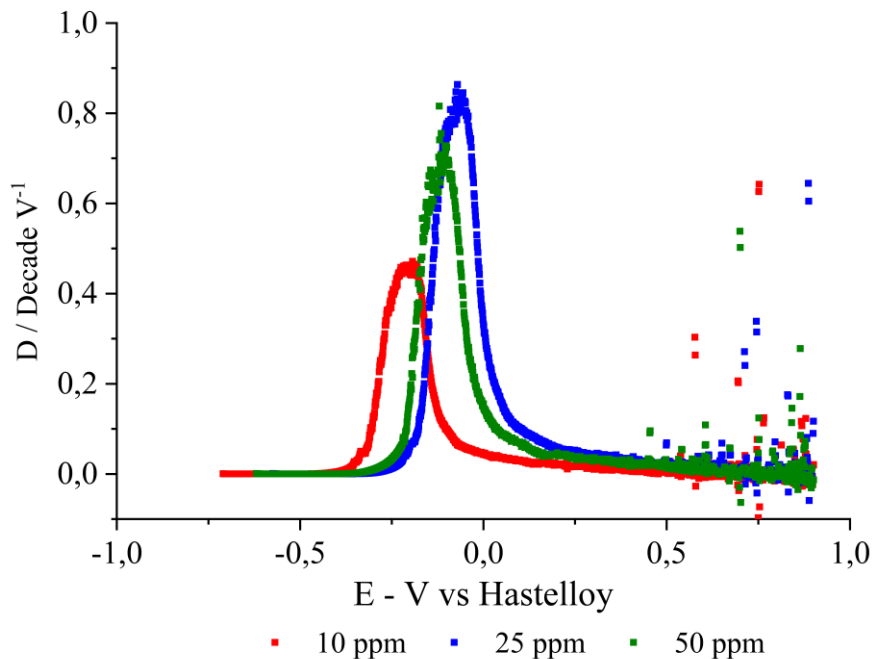
Há estudos sobre esse fenômeno da perda da capacidade de inibição quando se tem oxigênio dissolvido no sistema, tendo duas possíveis explicações. A primeira pressupõe que a estrutura do filme inibidor é permeável a a pequenas moléculas não polares como o O₂, a molécula permeia através do filme e atinge a superfície metálica, onde pode ser reduzida nas condições “ideais”. A segunda se baseia na competitividade de adsorção do inibidor e do oxigênio na superfície do metal, reduzindo os locais de adsorção do inibidor [40].

5.3.1 – Curva de Polarização Diferencial

Um tratamento dos dados dos ensaios de polarização linear foi proposto para compreender melhor o comportamento do filme adsorvido na superfície do eletrodo. Tal tratamento se baseia na derivada da curva de polarização, em busca de altas oscilações de corrente. Na Figura 17 há as curvas obtidas para o sistema contendo gás carbônico, nas três concentrações estudadas.

Com essa análise é possível observar um perfil de curva similar a uma curva normal da estatística, os dados que pode-se retirar dessa análise se refere ao potencial de início de quebra do filme adsorvido (E_i), o potencial de pico de corrente e quebra do filme (E_p) e o potencial de completa dessorção do filme de inibidor (E_f) [41]. Para esse sistema a concentração de 25 ppm mostrou um filme adsorvido mais resistente, quebrando em um potencial mais nobre e o pico da curva indica que é necessário uma corrente maior para rompimento do filme.

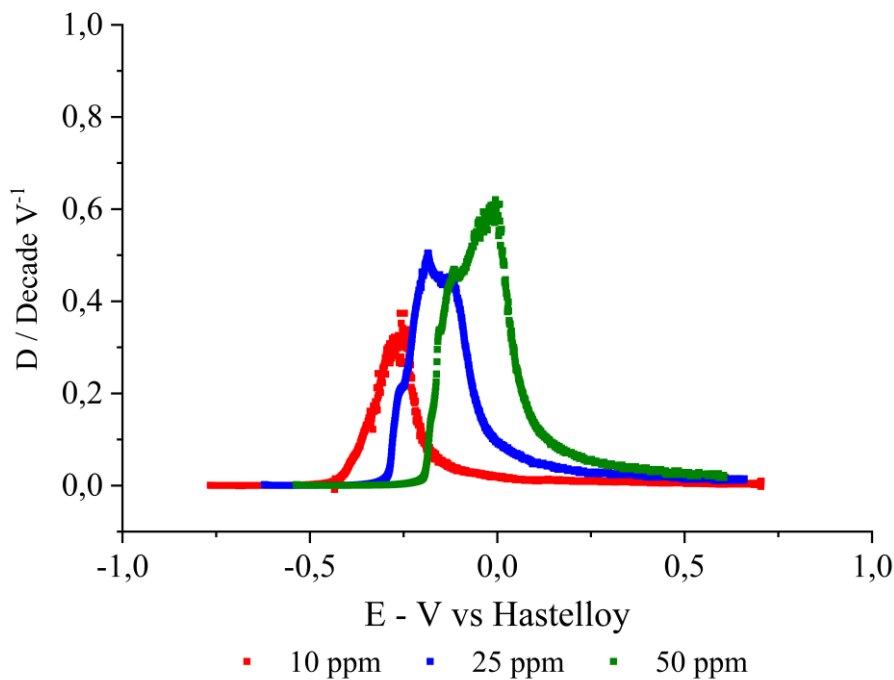
Figura 17 – Curva de polarização diferencial para o sistema NaCl 3,5%p + CO₂



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

A Figura 18 apresenta as curvas para o sistema com contaminação de O_2 . As curvas quando comparadas a Figura 17, revelam uma leve oscilação quando perto do potencial de pico (E_p), podendo ser atribuído a uma menor estabilização do filme para esse sistema, motivado pela presença do oxigênio. A concentração de 50 ppm teve um valor mais nobre de potencial de quebra e total dessorção do filme de adsorção.

Figura 18 – Curva de polarização diferencial para o sistema NaCl 3,5%p + CO_2+O_2



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

Na Tabela 4 é possível ver os potenciais de início de quebra do filme (E_i), de pico (E_p) e o potencial de dessorção completa (E_f), para os dois sistemas. As correntes de pico para o sistema com contaminação de O_2 , são menores que aquelas observadas para o sistema com ausência de oxigênio, sendo assim os filmes formados são mais fáceis de quebrar. Em ambos os sistemas, é observado que há a completa dessorção dos filmes adsorvidos, em potenciais positivos, o que indica que é necessário uma energia externa para que esse processo possa ocorrer [41].

Tabela 4 – Dados obtidos das curvas de polarização diferencial para os sistemas NaCl 3,5%p + CO₂ e NaCl 3,5%p + CO₂ + O₂

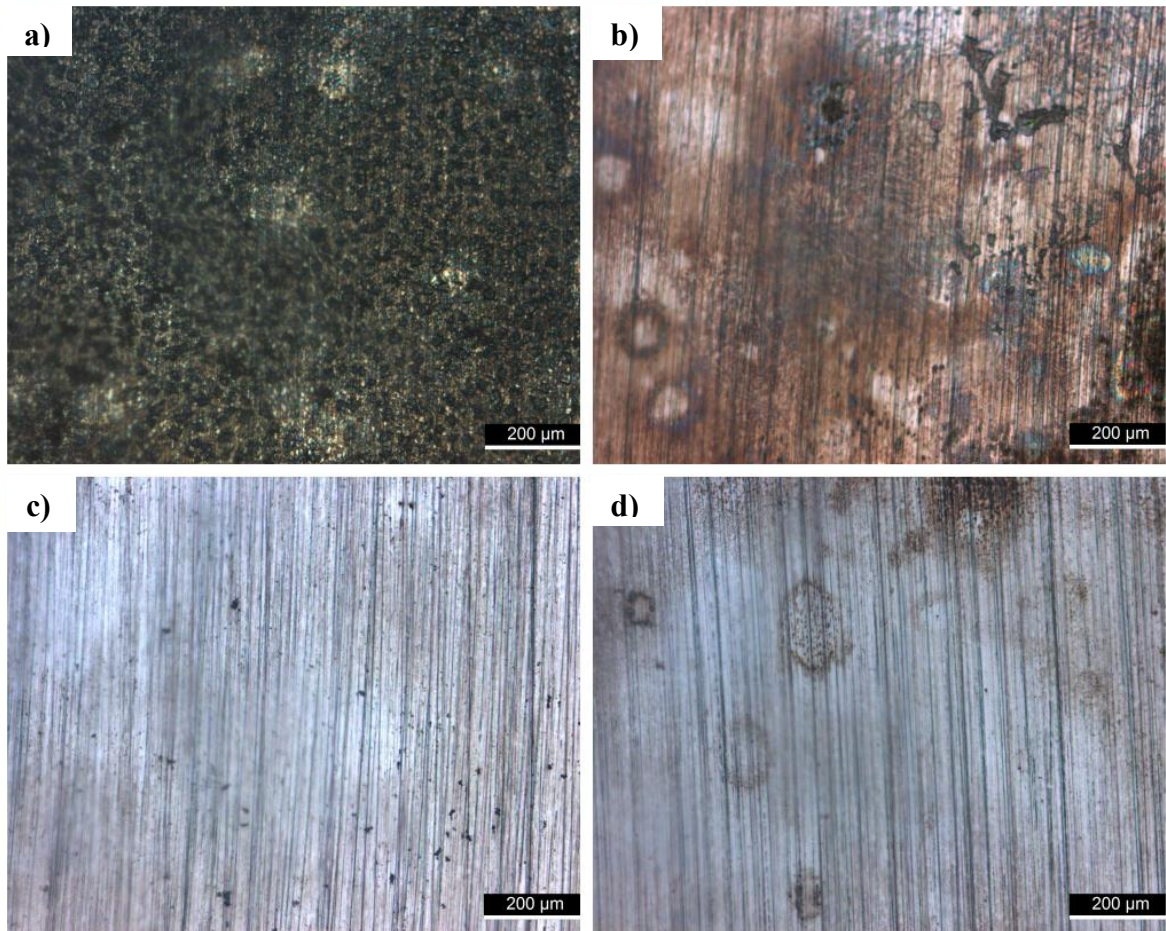
<i>Condições</i>		<i>E_i (V)</i>	<i>E_p (V)</i>	<i>E_f (V)</i>
NaCl 3,5% + CO₂	10 ppm	-0,384	-0,211	0,135
	25 ppm	-0,234	-0,071	0,285
	50 ppm	-0,329	-0,115	0,233
NaCl 3,5% + CO₂ + O₂	10 ppm	-0,511	-0,256	-0,022
	25 ppm	-0,373	-0,185	0,100
	50 ppm	-0,271	-0,011	0,205

Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

5.4 Microscopia Óptica

Após cada análise eletroquímica, foi feita a retirada das imagens das superfícies dos eletrodos, a fim de avaliar o aspecto superficial e ser mais uma forma de comprovar os dados eletroquímicos, em relação a proteção do metal. Na Figura 19 é possível observar as micrografias retiradas após os ensaios eletroquímicos, para as quatro condições estudadas: Branco, 10 ppm, 25 ppm e 50 ppm. É evidente a evolução do aspecto visual a medida que se adiciona inibidor no sistema, sendo o Branco bastante degradado, com 10 ppm já houve diferenças na superfície, com 25 ppm houve a melhor condição visual tendo uma superfície com poucos pontos de degradação e 50 ppm apresentando uma superfície mais degradada que na concentração anterior.

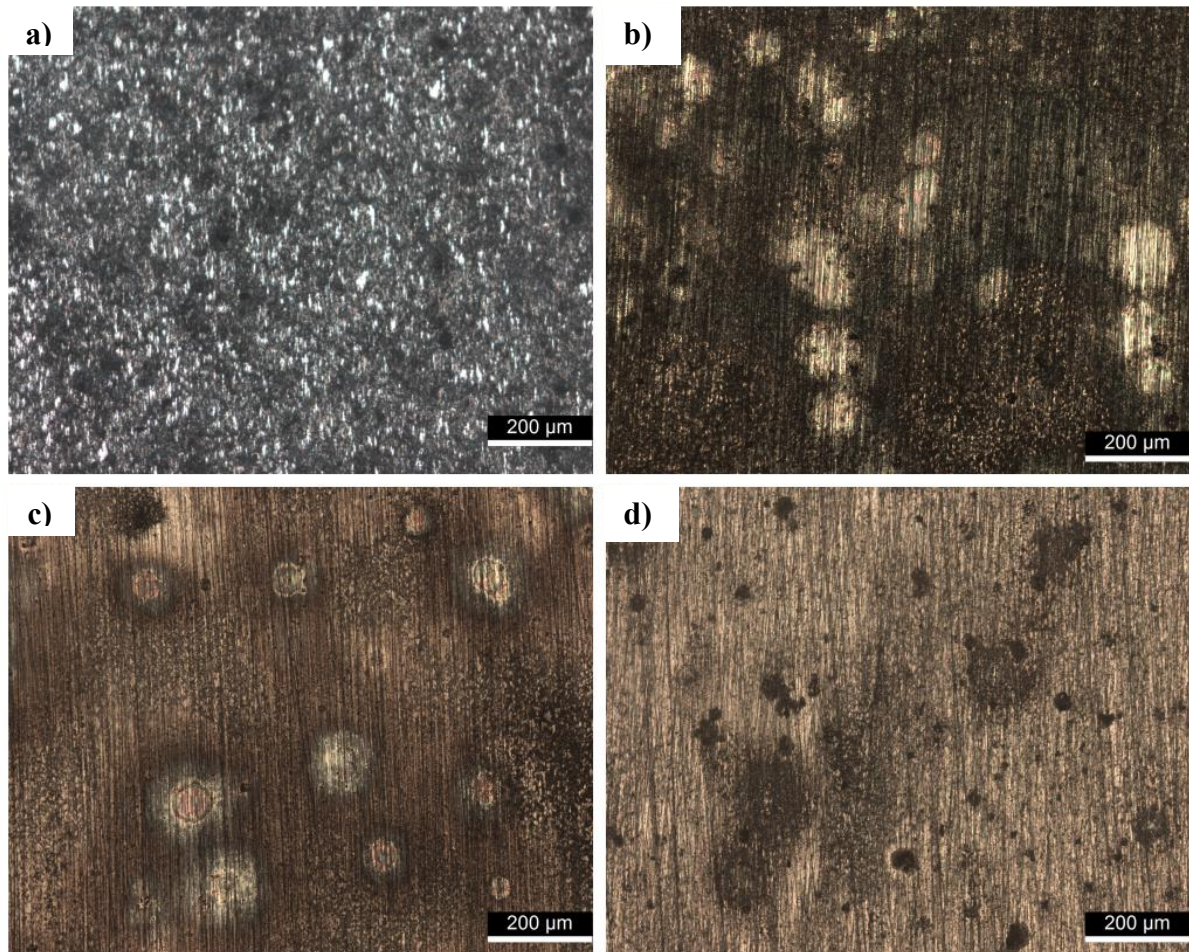
Figura 19 – Micrografia óptica para o sistema NaCl 3,5%p + CO₂ / (a) Branco; (b) 10 ppm; (c) 25 ppm; e (d) 50 ppm



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

A Figura 20 apresenta as micrografias para o sistema contendo 500 ppb de O₂. O aspecto visual inicial, com ausência de inibidor, indica bastante degradação da superfície do eletrodo, a medida que vai sendo adicionado inibidor no sistema observa-se uma redução tanto da área atingida quanto da intensidade da degradação. A concentração de 50 ppm apresentou o melhor resultado visual dentre as demais concentrações.

Figura 20 – Micrografia óptica para o sistema NaCl 3,5%p + CO₂ + O₂ / (a) Branco; (b) 10 ppm; (c) 25 ppm; e (d) 50 ppm



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

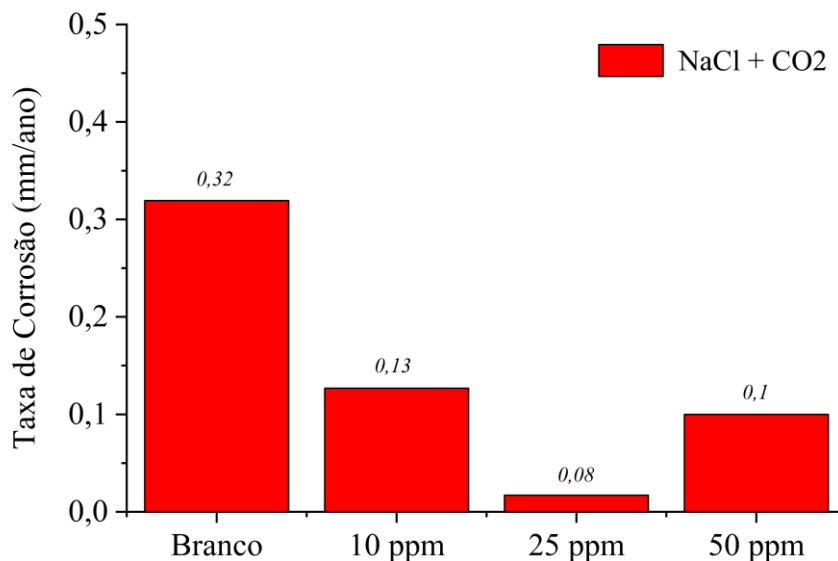
5.5 Perda de Massa

Essa seção trata do ensaio de perda de massa do aço AISI 1018, sujeito aos sistemas de estudo: NaCl 3,5%p com CO₂ e com contaminação de 500 ppb de O₂. A taxa de corrosão obtida foi em milímetros por ano e a equação usada está descrita abaixo.

$$TC = \frac{K*W}{A*T*D} \quad (23)$$

Onde K é uma constante no valor de 8,76E4 e W é a diferença da massa final e inicial dos corpos de prova, A é a área superficial da amostra, T o tempo de imersão e D a densidade do material. A Figura 21 apresenta os resultados obtidos para o sistema NaCl 3,5%p + CO₂, em que se pode observar que a condição Branco teve a maior taxa de corrosão (como era esperado), seguido da condição com inibidor na concentração de 10 ppm como a segunda maior taxa de corrosão, mesmo assim o valor foi bem menor que na condição com ausência de inibidor. O menor valor de TC foi na concentração de 25 ppm com um valor de 0,08 mm/ano.

Figura 21 – Dados da perda de massa do sistema NaCl 3,5%p + CO₂



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

Devido ao alto custo relativo à preparação dos gases para um ensaio de dois dias, não foi possível a realização do ensaio de perda de massa com contaminação de O₂.

5.6 Isoterma de Adsorção

O objetivo dessa análise é tentar entender o mecanismo de adsorção do inibidor na superfície metálica, utilizando os dados obtidos durante os ensaios para tentar estimar qual mecanismo o sistema mais se adequa, os mais conhecidos são: Langmuir, Freundlich, Frumkin e Temkin [42]. A isoterma encontrada para o sistema, nas duas condições estudadas, foi a de Langmuir, cuja equação é:

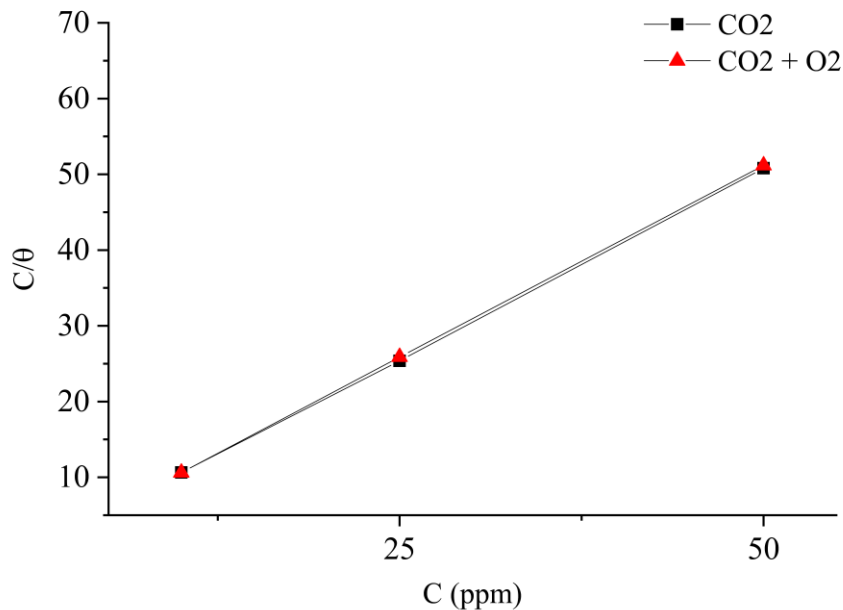
$$\frac{C}{\theta} = C + \frac{1}{K_{ads}} \quad (24)$$

Onde C é a concentração do inibidor, θ é o grau de recobrimento e K_{ads} a constante de equilíbrio para o processo de adsorção. A partir do valor de K_{ads} é possível obter o valor de ΔG°_{ads} que é a energia de adsorção do inibidor e pode ser encontrado pela equação:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(10^6 * K_{ads}) \quad (25)$$

Na equação, R representa a constante universal dos gases, T a temperatura em Kelvin e o valor de 10^6 é referente a concentração da água. A Figura 22 apresenta a curva de Langmuir para as duas condições de estudo, e a Tabela 5 os valores de ΔG°_{ads} .

Figura 22 – Isoterma de adsorção de Langmuir para os sistemas NaCl 3,5%p + CO₂ e NaCl 3,5%p + CO₂ + O₂



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

Tabela 5 – Valores de ΔG°_{ads}

<i>Condições</i>	<i>ΔG_{ads} (kJ/mol)</i>	<i>K_{ads} (L/mg)</i>	<i>R^2</i>
NaCl 3,5% + CO₂	-36,60	2,585	0,99996
NaCl 3,5% + CO₂ + O₂	-33,70	0,801	0,999990

Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

Os valores observados na Tabela 5, para a energia livre, são negativos, indicando um processo de adsorção espontânea na superfície metálica. O valor para a condição contendo somente gás carbônico é mais negativo do que o valor obtido na condição com oxigênio, por serem valores próximos não há como afirmar qual deles é mais espontâneo. Outro fator a ser considerado, é o K_{ads} que nessa mesma condição possui um valor maior, indicando uma forte interação da molécula do inibidor e a superfície do eletrodo [42].

Na literatura os valores de energia livre podem indicar qual a natureza da adsorção, se é quimissorção com valores próximos a -40 kJ/mol ou maiores e fisissorção com valores de -20 kJ/mol. No caso os valores para ambas as condições, estão entre esses dois valores, o que leva a conclusão de que o processo de adsorção possui os dois mecanismos presentes no processo [42].

6 CONCLUSÃO

Nesta seção há os principais resultados e conclusões após a realização das análises dos resultados:

- Analisando as curvas obtidas durante o monitoramento de potencial de circuito aberto, pode-se concluir que ao ser adicionado inibidor no sistema, o potencial avançava para valores mais nobres, chegando a um limite na concentração de 25 ppm para o sistema contendo CO_2 . Na condição com 500 ppb de O_2 , o mesmo comportamento foi observado, tendo a concentração de 50 ppm com o potencial de valor mais nobre nessa situação. O fato de o inibidor elevar o potencial para valores mais positivos, pode ser um indicador de redução da atividade do meio;

- As análises das curvas de Nyquist mostraram a eficiência de inibição do inibidor usado, para os dois sistemas estudados. No meio contendo gás carbônico dissolvido, as concentrações de 25 ppm e 50 ppm ficaram com valores bem próximos na eficiência, no entanto a 25 ppm houve o maior valor, sendo de 97,42%. Na condição com contaminação de oxigênio, a concentração com melhor performance foi de 50 ppm, tendo o valor de eficiência 97,28%;

- Nas análises das curvas de polarização linear, foi possível observar a ação do inibidor na redução da densidade de corrente do sistema. No meio contendo CO_2 o melhor desempenho foi na concentração de 25 ppm. Na condição contendo $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ a concentração de inibidor que mais reduziu a densidade de corrente foi em 50 ppm;

- Utilizando os dados da polarização linear, foi possível realizar um tratamento de dados que deriva a curva de polarização com o intuito de analisar melhor o comportamento do filme adsorvido na superfície metálica. As informações obtidas sugeriram que no meio com gás carbônico, o filme adsorvido possuía uma boa estabilidade e teve sua total dessorção em potências acima de 0 V. Para a condição com oxigênio, a curva obtida não era suave, tendo alguns pontos com pequenas oscilações, indicando uma estabilidade menor em virtude da presença de O_2 ;

- As microscopias feitas no MO, mostraram o aspecto superficial das amostras após os ensaios eletroquímicos e foi bastante evidente a mudança visual à medida que o inibidor era adicionado no meio. O melhor resultado nas imagens foi observado a 25 ppm para a situação com CO_2 e a 50 ppm na condição com $\text{CO}_2 + \text{O}_2$;

- Por motivos de alto custo relativo para a preparação da mistura de gases ($\text{CO}_2 + \text{O}_2$) para ensaios com duração de dois dias, só foi possível realizar o procedimento de perda de massa para o meio contendo NaCl 3,5%p + CO_2 , em que a concentração de 25 ppm ficou com a menor TC, com 0,08 mm/ano;
- Partindo dos resultados eletroquímicos, foi possível realizar a estimativa de qual isoterma de adsorção o sistema mais se enquadrava, sendo obtido como resultado a isoterma de Langmuir. A partir desse resultado, obteve-se que o fenômeno era regido por quimissorção e fisissorção.

7 TRABALHOS FUTUROS

No intuito de contribuir mais com o trabalho, a lista abaixo consta alguns ensaios e análises sugeridos para compreender melhor os fenômenos de corrosão nos dois ambientes estudados e fortalecer os argumentos já existentes:

- Concluir o ensaio de perda de massa para o sistema contendo contaminação de oxigênio;
- Após os ensaios de perda de massa, fazer MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), para analisar o aspecto superficial das amostras, avaliando o grau de degradação ocorrido;
- Nos ensaios de monitoramento de potencial de circuito aberto, fazer o tratamento dos dados utilizando VSTFT para compreender se há, ou não, redução da atividade eletroquímica à medida que se adiciona inibidor no sistema; e
- Realizar microscopia de força atômica para observar o perfil da topografia da superfície, após os ensaios eletroquímicos.

REFERÊNCIAS

- [1] ZHANG, S.; HOU, L.; DU, H.; WEI, H.; LIU, B.; WEI, Y. A study on the interaction between chloride ions and CO₂ towards carbon steel corrosion. **Corrosion Science**, v. 167, p. 108531, 2020.
- [2] FRANKEL, G. S.; SRIDHAR, N. Understanding localized corrosion. **Materials Today**, v. 11, n. 10, p. 38–44, 2008.
- [3] CAO, L.; FRANKEL, G. S.; SRIDHAR, N. Supporting Electrolyte for Corrosion and Cracking Studies in Deaerated Simulated Fuel Grade Ethanol. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 160, n. 1, p. C19–C27, 2013.
- [4] WRIGHT, R. F.; BRAND, E. R.; ZIOMEK-MOROZ, M.; TYLCZAK, J. H.; OHODNICKI, P. R. Effect of HCO₃⁻ on electrochemical kinetics of carbon steel corrosion in CO₂-saturated brines. **Electrochimica Acta**, v. 290, p. 626–638, 2018.
- [5] NEŠIĆ, S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines - A review. **Corrosion Science**, v. 49, n. 12, p. 4308–4338, 2007.
- [6] HAN, J.; NEŠIĆ, S.; YANG, Y.; BROWN, B. N. Spontaneous passivation observations during scale formation on mild steel in CO₂ brines. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 15, p. 5396–5404, 2011.
- [7] SANTOS, B. A. F.; SOUZA, R. C.; SERENARIO, M. E. D.; GONÇALVES, M. C.; MENDES JÚNIOR, E. P.; SIMÕES, T. A.; OLIVEIRA, J. R.; VAZ, G. L.; CALDEIRA, L.; GOMES, J. A. C. P.; BUENO, A. H. S. The effect of different brines and temperatures on the competitive degradation mechanisms of CO₂ and H₂S in API X65 carbon steel. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 80, 2020.
- [8] NAM, N. D.; BUI, Q. V.; MATHESH, M.; TAN, M. Y. J.; FORSYTH, M. A study of 4-carboxyphenylboronic acid as a corrosion inhibitor for steel in carbon dioxide containing environments. **Corrosion Science**, v. 76, p. 257–266, 2013.
- [9] MOURÃO, Marcelo Breda et al. **Introdução a siderurgia**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007. 428 p.

- [10] CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 7ª Edição, ABM, São Paulo, 1996.
- [11] IMAM, A. РАЗВИТИЕ РЕЛЬЕФА ПЕРЕХОДНЫХ ЗОН ГОРНЫХ СТРАН В КАЙНОЗОЕ No Title. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2013.
- [12] SILVA, M. V. F.; PEREIRA, M. C.; CODARO, E. N.; ACCIARI, H. A. Corrosão do aço-carbono: Uma abordagem do cotidiano no ensino de química. **Química Nova**, v. 38, n. 2, p. 293–296, 2015.
- [13] PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. [S. l.: s. n.]
- [14] GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC, 2003.
- [15] BACHARELADO, C. D. E.; CIÊNCIA, E. M. INIBIDORES DE CORROSÃO DA LINHA VERDE : ESTADO DA ARTE. p. 1–12, 2020.
- [16] LEITE, R. A. **Avaliação da Tenacidade à Fratura de uma Junta Soldada de um Aço Inoxidável Super Duplex com a Utilização de Proteção Catódica**. 2009. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [17] DEMORI, D. M. **Avaliação do Aço UNS S32760 Submetido ao Ensaio de Baixa Taxa de Deformação: Influência da Proteção Catódica Aplicada**. 2011. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [18] SILVA, R. S. **Tinta Inteligente na Proteção Anódica de Aço Carbono**. 2016. Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [19] LIMA, H. M. L. F. **Avaliação do Comportamento Eletroquímico, Caracterização Microestrutural e Mecânicos dos Aços Inoxidáveis Fundidos ASTM A 890 Grau 1B e 3A**. 2019. Tese. Universidade Federal do Ceará.
- [20] ASKARI, M.; ALIOFKHAZRAEI, M.; GHAFARI, S.; HAJIZADEH, A. Film former corrosion inhibitors for oil and gas pipelines - A technical review. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 58, p. 92–114, 2018.

- [21] NESIC, S.; NORDSVEEN, M.; MAXWELL, N.; VRHOVAC, M. Probabilistic modelling of CO₂ corrosion laboratory data using neural networks. **Corrosion Science**, v. 43, n. 7, p. 1373–1392, 2001.
- [22] KAHYARIAN, A.; BROWN, B.; NESIC, S. Electrochemistry of CO₂ corrosion of mild steel: Effect of CO₂ on iron dissolution reaction. **Corrosion Science**, v. 129, p. 146–151, 2017.
- [23] DUGSTAD, A. Fundamental aspects of CO₂ metal loss corrosion Part I: Mechanism. **NACE - International Corrosion Conference Series** p. 061111–0611118, 2006.
- [24] NESIC, S.; POSTLETHWAITE, J.; OLSEN, S. An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions. **Corrosion (Houston)**, v. 52, n. 4, p. 280–294, 1996.
- [25] EZUBER, H. M. Influence of temperature and thiosulfate on the corrosion behavior of steel in chloride solutions saturated in CO₂. **Materials and Design**, v. 30, n. 9, p. 3420–3427, 2009.
- [26] BOCKRIS, J. O. M.; DRAZIC, D.; DESPIC, A. R. The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron. **Electrochimica Acta**, v. 4, n. 2–4, p. 325–361, 1961.
- [27] NORDSVEEN, M.; NEŠIĆ, S.; NYBORG, R.; STANGELAND, A. A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films - Part 1: Theory and verification. **Corrosion**, v. 59, n. 5, p. 443–456, 2003.
- [28] SHUFAN, W. **Effect of Oxygen on CO₂ Corrosion of Mild Steel**. 2009. Master of Science. College of Engineering and Technology of Ohio University.
- [29] LIN, X.; LIU, W.; WU, F.; XU, C.; DOU, J.; LU, M. Effect of O₂ on corrosion of 3Cr steel in high temperature and high pressure CO₂-O₂ environment. **Applied Surface Science**, v. 329, p. 104–115, 2015.
- [30] LUO, B. wei; ZHOU, J.; BAI, P. peng; ZHENG, S. qi; AN, T.; WEN, X. li. Comparative study on the corrosion behavior of X52, 3Cr, and 13Cr steel in an O₂-H₂O-CO₂ system: products, reaction kinetics, and pitting sensitivity. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 24, n. 6, p. 646–656, 2017.

- [31] FREIRE, K. R. R. Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto. p. 211, 2005.
- [32] BUENO, G. V. **Formação e Otimização de uma Mistura de Inibidores de Corrosão para Aço Carbono em Meio de Água de Resfriamento Industrial Usando Planejamento Estatístico**. 2008. Dissertação. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- [33] BROWN, M. C.; BERKE, N. S.; COUSINS, T. E.; DUKE, J. C. Assessment of Commercial Corrosion Inhibiting Admixtures Admixtures for Reinforced Concrete. 1999.
- [34] FERREIRA, E. S.; GIACOMELLI, C.; GIACOMELLI, F. C.; SPINELLI, A. Evaluation of the inhibitor effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 83, n. 1, p. 129–134, 2004.
- [35] KODAMA, A. L.; HOTSUMI, T. N. Investigação e caracterização de produtos naturais como inibidores de corrosão atóxicos para aço carbono em meio de ácido clorídrico. **Escola Politécnica Da Universidade São Paulo Investigação**, p. 68, 2011.
- [36] YOUSIF, Q. A.; AL-ZHARA, A. A. Assessment of electrochemical behaviour for X65-steel : part A : OCP and PDP. v. 10, n. 1, p. 477–490, 2017.
- [37] DAS CHAGAS ALMEIDA, T.; BANDEIRA, M. C. E.; MOREIRA, R. M.; MATTOS, O. R. New insights on the role of CO₂ in the mechanism of carbon steel corrosion. **Corrosion Science**, v. 120, p. 239–250, 2017.
- [38] RABIZADEH, T.; ASL, S. K. Casein as a natural protein to inhibit the corrosion of mild steel in HCl solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 276, p. 694–704, 2019.
- [39] TANG, Y.; GUO, X. P.; ZHANG, G. A. Corrosion behaviour of X65 carbon steel in supercritical-CO₂ containing H₂O and O₂ in carbon capture and storage (CCS) technology. **Corrosion Science**, v. 118, p. 118–128, 2017.
- [40] HU, J.; XIONG, Q.; CHEN, L.; ZHANG, C.; ZHENG, Z.; GENG, S.; YANG, Z.; ZHONG, X. Corrosion inhibitor in CO₂-O₂-containing environment: Inhibition effect and mechanisms of Bis(2-ethylhexyl) phosphate for the corrosion of carbon steel. **Corrosion Science**, v. 179, p. 109173, 2021.
- [41] TAO, Z.; HE, W.; WANG, S.; ZHANG, S.; ZHOU, G. A study of differential polarization curves and thermodynamic properties for mild steel in acidic solution with nitrophenyltriazole derivative. **Corrosion Science**, v. 60, p. 205–213, 2012.

[42] VASQUES, R. B.; LEVY, M. M.; RODRIGUES, M. S.; DE QUEIROZ ALMEIDA NETO, F. W.; DA SILVA, L. P.; VAZ, G. L.; MAGALHÃES, Á. A. O.; DE LIMA-NETO, P.; ARAÚJO, W. S. A theoretical and experimental study of phosphate ester inhibitors for AISI 1018 in carbon dioxide-saturated 3.5 wt% NaCl solution. **Materials and Corrosion**, v. 2021.