



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAS

ROBERTA BASTOS VASQUES

ESTUDO DO ÉSTER DE FOSFATO COMO INIBIDOR DE CORROSÃO PARA
SISTEMAS DE AÇO CARBONO SUBMETIDOS A MEIOS CONTENDO CO₂ E CO₂-
O₂: INFLUÊNCIA DA SALINIDADE, PH, TEMPERATURA E PRESSÃO

FORTALEZA

2022

ROBERTA BASTOS VASQUES

ESTUDO DO ÉSTER DE FOSFATO COMO INIBIDOR DE CORROSÃO PARA
SISTEMAS DE AÇO CARBONO SUBMETIDOS A MEIOS CONTENDO CO₂ e CO₂-O₂:
INFLUÊNCIA DA SALINIDADE, pH, TEMPERATURA E PRESSÃO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Processos de transformação e degradação dos materiais.

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)

V462e Vasques, Roberta Bastos.

Estudo do éster de fosfato como inibidor de corrosão para sistemas de aço carbono submetidos a meios contendo CO₂ e CO₂-O₂: Influência da salinidade, pH, temperatura e pressão / Roberta Bastos Vasques – 2022 – 112 f – il. color

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2022. Orientação: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

1. Éster de fosfato 2. CO₂-O₂ 3. CO₂ 4. Inibidor de corrosão. I. Título.

CDD 620.11

ROBERTA BASTOS VASQUES

ESTUDO DO ESTER DE FOSFATO COMO INIBIDOR DE CORROSÃO PARA
SISTEMAS DE AÇO CARBONO SUBMETIDOS A MEIOS CONTENDO CO₂ e CO₂-O₂:
INFLUÊNCIA DA SALINIDADE, pH, TEMPERATURA E PRESSÃO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Processos de transformação e degradação dos materiais.

Orientador: Prof. Dr. Walney Silva Araújo

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Pedro de Lima Neto
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Eliane D'Elia
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Dr. Álvaro Augusto Magalhães Oliveira

Centro de Pesquisa Petrobras (CENPES)

A Deus.

À minha mãe, meu irmão, meu esposo e meu filho.

AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos, sem dúvida é a parte necessária nesse trabalho, que não poderia ter sido realizado sem a participação e colaboração de muitas pessoas. Como forma de gratidão:

Ao meu orientador, Prof. Dr. Walney Silva Araújo, pela oportunidade, por confiar no meu trabalho, pela orientação, suporte, ensinamentos no desenvolvimento desta Tese. Obrigada por todo o apoio profissional.

Aos meus alunos de iniciação científica, Matheus, Marjory, Vinícius, Paulo Vítor, que me deram todo o suporte na execução de muitos ensaios. Vocês foram de extrema importância, e terão muita eterna gratidão.

Ao meu esposo, Victor, por ser minha rede de apoio, meu amigo e um dos maiores incentivadores.

Ao meu filho, Vinícius, que mesmo nessa loucura de tese e pandemia, veio para me dar inspiração e trilhar meu caminho.

À minha mãe, Scheila, por todo amor incondicional; por não medir esforços para me ajudar e ver minha felicidade. Você é meu exemplo.

Ao meu pai (in memoriam), Roberto, por todo o cuidado e dedicação. Você estará sempre no meu coração e lembranças.

Ao meu irmão, Tiago, por todo o amor, união e compartilhamento de momentos de alegria.

A todos os meus amigos e familiares que de alguma forma me ajudaram nessa caminhada.

Aos meus amigos que o LPC trouxe, Hillane, Úrsula, Milena, Caio, Darley, Otílio, Valéria, Henrique, pelos momentos de descontração, confraternizações, café na copa, e por todo o auxílio, críticas e sugestões que também foi importante e necessário nessa trajetória.

Aos professores do departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais por terem contribuído na minha trajetória de pós-graduação.

À Petrobrás pelo apoio financeiro e pelo investimento em pesquisas.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“É justo que muito custe o que muito vale”

Santa Teresa de Jesus

RESUMO

O principal problema da atividade de extração de petróleo é a produção de água nos campos maduros que pode atingir teores de 90% do volume total extraído do poço, os quais podem gerar graves danos nos materiais que compõem os equipamentos do processo de extração, bem como às operações secundárias de recuperação de petróleo. A água produzida possui contaminantes dissolvidos, tais como CO_2 e H_2S que contribuem para o desenvolvimento dos processos corrosivos. A utilização de inibidores de corrosão é uma tecnologia bastante empregada para a redução das taxas de corrosão. Neste contexto, o presente trabalho estudou a eficiência de inibição de um derivado de éster de fosfato (PE) em meios contendo CO_2 e $\text{CO}_2\text{-O}_2$. Foram realizados ensaios eletroquímicos como espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica, ensaios de perda de massa em condições hidrodinâmicas e de alta pressão e temperatura (HPHT). Os resultados obtidos mostraram que em meio de CO_2 , o desempenho do inibidor sofreu influência da temperatura, cloreto, pH. Entretanto, em solução contendo $\text{CO}_2\text{-O}_2$, a temperatura e o teor de cloreto não influenciaram o desempenho de inibição, atingindo alta eficiência, 94%, na dosagem testada de 25 ppm. Além disso, a morfologia da superfície do aço carbono foi estudada por microscopia eletrônica de varredura, que comprovou que o inibidor protege contra a corrosão. O PE foi adsorvido fisicamente na superfície do aço e obedeceu à isoterma de Langmuir.

Palavras-chave: Éster de fosfato, $\text{CO}_2\text{-O}_2$, CO_2 , inibidor de corrosão.

ABSTRACT

The main problem in the oil exploration activity is water produced, which can reach levels of 90%, which generate serious damages in the extraction processes, as well as in secondary oil recovery operations. Produced water has dissolved contaminants such as CO₂, H₂S and O₂ that contribute to the development of corrosive processes. The use of corrosion inhibitors is the most practical way to reduce corrosion rates. In this context, the present work studied the inhibition efficiency of a phosphate ester derivative (PE) in aqueous media containing CO₂ and CO₂-O₂. Electrochemical tests such as electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization curves, mass loss tests under hydrodynamic conditions and in Autoclave (HPHT) were performed. The results obtained showed that in aqueous CO₂ medium, the performance of the inhibitor was influenced by temperature, chloride, pH. However, in a solution containing CO₂-O₂, temperature and chloride content did not influence the inhibition performance, reaching 94% efficiency at 25 ppm. In addition, the surface morphology of carbon steel was studied by scanning electron microscopy, which proved that the inhibitor protects against corrosion. PE was physically adsorbed on the steel surface and obeyed the Langmuir isotherm.

Keywords: phosphate ester, CO₂-O₂, CO₂, corrosion inhibitor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Taxa média de corrosão para 178h em função da pressão parcial de CO ₂ em diferentes temperaturas: a) 26°C; b) 43°C; c) 60°C; e d) 80°C	26
Figura 2	- Classificação inibidores de corrosão	28
Figura 3	- CP's Embutidos - Ensaio de bancada	32
Figura 4	- Estrutura molecular do éster de fosfato	33
Figura 5	- Esquema experimental para os ensaios eletroquímicos – Bancada	34
Figura 6	- Esquema experimental para os ensaios Bubble Test - Partição do Inibidor e Gravimétrico	36
Figura 7	- Esquema experimental para os ensaios em Autoclave (HPHT)	37
Figura 8	- Espectro do FTIR para o éster de fosfato (PE)	42
Figura 9	- Variação da condutividade em função da concentração de PE adicionado a água a 25°C	43
Figura 10	- Estrutura molecular otimizada utilizando o método com o nível de teoria B3LYP/6-31G (d,p).	44
Figura 11	- Orbitais moleculares de fronteira calculados (HOMO e LUMO) com o gap de energia usando o conjunto de base funcional B3LYP e 6-31G (d,p).	46
Figura 12	- Espectro UV-VIS do PE em NaCl 3,5% a 25°C	48
Figura 13	- Curvas de polarização para o aço carbono na presença de éster fosfato em diferentes concentrações em NaCl 3,5% saturado com CO ₂ a 25°C com adição éster fosfato	49
Figura 14	- Diagrama de Nyquist para o aço carbono na presença de éster fosfato em diferentes concentrações em NaCl 3,5% saturado com CO ₂ a 25°C	51
Figura 15	- Diagrama de Bode para o aço carbono na presença de éster fosfato em diferentes concentrações em NaCl 3,5% saturado com CO ₂ a 25°C	52
Figura 16	- Curva de Polarização comparativa em meio de cloreto saturado com CO ₂ pH 4 a 25°C	54
Figura 17	- Diagramas de Nyquist comparativo em meio de cloreto saturado com CO ₂ pH 4 a 25°C	55
Figura 18	- Diagramas de Bode comparativos em meio de cloreto saturado com CO ₂ pH 4 a 25°C	56

Figura 19	- Curva de polarização comparativa em meio de NaCl 3,5% saturada com CO ₂ nas temperaturas de 25 e 60°C	57
Figura 20	- Diagramas de Nyquist comparativo NaCl 3,5% saturado com CO ₂ em diferentes concentrações de éster fosfato 25 e 60°C	59
Figura 21	- Resultado de LPR obtidos para o aço carbono em meio de NaCl 3,5% saturado com CO ₂ em diferentes concentrações de éster de fosfato a 30°C.	60
Figura 22	- Efeito da Temperatura: Resultado de taxa de corrosão para o aço carbono após o ensaio Bubble test em meio de cloreto 1,2 e 3,5% saturado com CO ₂ a 30 e 60°C.	62
Figura 23	- Efeito do pH: Taxa de corrosão para o aço carbono após o ensaio Bubble Test em meio de cloreto saturado com CO ₂ a 30°C pH 4 e 6.....	63
Figura 24	- Resultado de taxa de corrosão para o aço carbono após o ensaio Bubble Test em meio de cloreto saturado com CO ₂ a 30 e 60°C pH 4.	64
Figura 25	- Efeito do cloreto: Resultado de taxa de corrosão para o aço carbono após ensaio em autoclave em meio de cloreto saturado com CO ₂ a 30°C pH 4.	66
Figura 26	- Efeito da temperatura: Resultado de taxa de corrosão para o aço carbono após ensaio em autoclave em meio de cloreto saturado com CO ₂ a 30 e 60°C pH 4.	66
Figura 27	- Efeito do pH: Resultado de taxa de corrosão para o aço carbono após ensaio em autoclave em meio de cloreto saturado com CO ₂ a 30 e 60°C pH 4 e 6.	67
Figura 28	- Isoterma de Langmuir para aço carbono em solução saturada com CO ₂ de NaCl a) 3,5% e b) 1,2% e para o éster fosfato.	69
Figura 29	- Gráfico de Arrhenius para o aço carbono em solução de NaCl 3,5% ausência e presença de PE.	69
Figura 30	- Micrografias da superfície do aço carbono em meio de NaCl 1,2% após ensaio Bubble Test (48h).	71
Figura 31	- Micrografias da superfície do aço carbono em meio de NaCl 1,2% após ensaio em Autoclave (24h).	72
Figura 32	- Curvas de polarização de aço carbono na presença de éster fosfato em diferentes concentrações em solução NaCl 3,5% saturada com CO ₂ e na presença e ausência de 500 ppb de OD a 25°C.	75

Figura 33	- Diagrama de Nyquist do aço carbono na presença de éster fosfato em diferentes concentrações em solução NaCl 3,5% saturada com CO ₂ e 500 ppb de OD a 25°C.	76
Figura 34	- Diagramas de Bode comparativos em meio de cloreto saturado com CO ₂ pH 4 e 500 ppb de OD a 25°C.	77
Figura 35	- Diagrama de Nyquist do aço carbono na presença de éster fosfato em diferentes concentrações em solução NaCl 3,5% saturada com CO ₂ e 500 ppb de OD a 25°C.	78
Figura 36	- Curvas de Polarização comparativa para o aço carbono em meio de NaCl 1,2% e 3,5% saturado com CO ₂ e 500 ppb de OD a 25 e 60°C.	80
Figura 37	- Diagrama de Nyquist comparativa para o aço carbono em meio de NaCl 1,2% e 3,5% saturado CO ₂ e 500 ppb de OD a 25 e 60°C.	81
Figura 38	- Diagrama de Nyquist e Bode fase comparativo para o aço carbono em meio de NaCl 3,5% saturado com CO ₂ e 500 ppb de OD a 25 e 60°C.	82
Figura 39	- Resultado de LPR para o aço carbono em solução de NaCl saturada com CO ₂ e contaminação por O ₂ (500ppb OD) a) NaCl 1,2% pH 4 b) NaCl 1,2% pH 6 c) NaCl 3,5% pH 4 d) NaCl 3,5% pH 6.	84
Figura 40	- Efeito de Cl: Resultado de taxa de corrosão para o aço carbono após ensaio Bubble Test meio de cloreto saturado com CO ₂ -O ₂ a 30 e 60°C pH 4.	85
Figura 41	- Efeito da temperatura: Resultado de taxa de corrosão para o aço carbono após ensaio Bubble Test em meio de cloreto saturado com CO ₂ -O ₂ a 30 e 60°C pH 4.	86
Figura 42	- Efeito de Cl: Resultado de taxa de corrosão para o aço carbono após ensaio em Autoclave meio de cloreto saturado com CO ₂ -O ₂ a 30 e 60°C pH 4.	87
Figura 43	- Efeito da temperatura: Resultado de taxa de corrosão para o aço carbono após ensaio em Autoclave meio de cloreto saturado com CO ₂ -O ₂ a 30 e 60°C pH 4.	88
Figura 44	- Efeito do pH: Resultado de taxa de corrosão para o aço carbono após ensaio em Autoclave meio de cloreto saturado com CO ₂ -O ₂ a 30 e 60°C pH 4.	89

Figura 45	Isoterma de Langmuir para a adsorção do PE na solução de 1,2% e 3,5% NaCl a 25 e 60°C.	91
Figura 46	Gráfico de Arrhenius para o aço carbono em solução de NaCl 3,5% em meio de CO ₂ -O ₂ ausência e presença de PE.	92
Figura 47	Micrografias da superfície do aço carbono após ensaio Bubble Test (48h) em CO ₂ -O ₂ 1,2% NaCl e pH4.	93
Figura 48	Micrografias da superfície do aço carbono após ensaio Bubble Test (48h) em CO ₂ -O ₂ 1,2% NaCl e pH6.	94
Figura 49	Micrografias da superfície do aço carbono após ensaio Bubble Test (48h) em CO ₂ -O ₂ 3,5% NaCl e pH4.	95
Figura 50	Micrografias da superfície do aço carbono após ensaio Bubble Test (48h) em CO ₂ -O ₂ 3,5% NaCl e pH6.	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Reações químicas homogêneas em meio de água/CO ₂	23
Tabela 2	- Composição química do aço carbono AISI 1018.	32
Tabela 3	- Cálculo dos descritores de reatividade através do DFT com B3LYP 631G(d,p).	47
Tabela 4	- Parâmetros da Impedância Eletroquímica NaCl 3,5% saturado com CO ₂ a 25°C.	52
Tabela 5	- Parâmetros da impedância em meio de cloreto saturado com CO ₂ pH 4 a 25°C	56
Tabela 6	- Parâmetros da impedância para o aço carbono em meio de NaCl 3,5% saturado com CO ₂ em diferentes concentrações de éster de fosfato a 25 e 60°C.	59
Tabela 7	- Esquema da análise do procedimento experimental.	61
Tabela 8	- Eficiência de inibição do éster de fosfato após o ensaio Bubble test em meio de cloreto saturado com CO ₂	63
Tabela 9	- Eficiência de inibição do éster de fosfato após o ensaio Bubble Test em meio de cloreto saturado com CO ₂ a 30°C pH 4 e 6.	64
Tabela 10	- Eficiência de inibição do éster de fosfato após o ensaio Bubble Test em meio de cloreto saturado com CO ₂ a 30 e 60°C pH4.	65
Tabela 11	- Eficiência de inibição do éster de fosfato após o ensaio em autoclave em meio de cloreto saturado com CO ₂ a 30 e 60°C pH 4 e 6.	68
Tabela 12	- Parâmetros da impedância para o aço carbono na presença de éster de fosfato em diferentes concentrações em solução NaCl 3,5% saturada com CO ₂ e 500 ppb de OD a 25°C.	78
Tabela 13	- Parâmetros da impedância para o aço carbono na presença de éster de fosfato em diferentes concentrações em solução NaCl 1,2 e 3,5% saturada com CO ₂ e 500 ppb de OD a 25 e 60°C.	83
Tabela 14	- Eficiência de inibição do éster de fosfato após o ensaio Bubble Test em meio de cloreto saturado com CO ₂ -O ₂ a 30 e 60°C pH 4 e 6.....	86
Tabela 15	- Taxa de corrosão do éster de fosfato após o ensaio Bubble Test em meio de cloreto saturado com CO ₂ e CO ₂ - O ₂ a 30 e 60°C pH 4 e 6.	87

Tabela 16	- Eficiência de inibição do éster de fosfato após o ensaio em Autoclave em meio de cloreto saturado com CO ₂ e CO ₂ - O ₂ a 30 e 60°C pH 4 e 6.	89
Tabela 17	- Taxa de corrosão do éster de fosfato após o ensaio Autoclave a 10 bar em meio de cloreto saturado com CO ₂ e CO ₂ - O ₂ a 30 e 60°C pH 4 e 6.	90

NOMENCLATURA

AC	Autoclave
AISI	American Iron and Steel Institute
API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
b_a	Inclinação de Tafel anódica
b_c	Inclinação de Tafel catódica
BSW	Basic Sediment And Water
BT	Bubble Test
C	Concentração do inibidor
CMC	Concentração Crítica Micelar
CP	Corpo de Prova
C_v	Capacidade de calor em volume constante
DFT	Density-functional theory
E_0	Energia vibracional do ponto zero
EBSD	Electron Backscatter Diffraction
E_{corr}	Potencial de Corrosão
E_{dess}	Potencial de Dessorção
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy
E_{tot}	Energia total
E_{vib}	Energia vibracional
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
G	Energia Livre de Gibbs
ΔG°_{ads}	Energia livre padrão de adsorção
H	Entalpia
ΔH°_{ads}	Entalpia de adsorção
HOMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
HPHT	High Pressure High Temperature

i_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
K_{ads}	Constante de equilíbrio para o processo de adsorção
LPR	Linear Polarization Resistance
LUMO	Highest Occupied Molecular Orbital
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
η	Eficiência de Inibição
Θ	Grau de Recobrimento
OCP	Open Circuit Potential
OD	Oxigênio Dissolvido
p_{CO_2}	Pressão Parcial de CO_2
PDP	Polarização Potenciodinâmica
PE	Éster de fosfato
ppb	Partes por bilhão
ppm	Partes por milhão
QAV	Querosene de Aviação
R	Constante universal do gás
R_{ct}	Resistência a transferência de carga
R_{p}	Resistência à polarização
S	Entropia
$\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$	Entropia de adsorção
T	Temperatura
UV	Ultra Violeta
Vis	Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivo Geral	20
2.2	Objetivos Específicos	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1	Corrosão.....	21
3.2	Corrosão por CO ₂	21
3.2.1	<i>Efeito da presença de cloreto na corrosão.....</i>	23
3.2.2	<i>Efeito da temperatura</i>	24
3.2.3	<i>Efeito do pH</i>	25
3.2.4	<i>Efeito da pressão de CO₂</i>	25
3.2.5	<i>Efeito da presença de O₂ dissolvido</i>	26
3.3	Inibidores de corrosão	27
4	MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1	Composição química do aço utilizado	32
4.2	Corpo de Prova	32
4.2.1	<i>Ensaio Bancada</i>	32
4.2.2	<i>Ensaio Bubble Test e Autoclave</i>	33
4.3	Inibidor	33
4.4	Procedimento Experimental	34
4.4.1	<i>Ensaio de bancada</i>	34
4.4.1.1	<i>Polarização Potenciodinâmica Linear</i>	35
4.4.1.2	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i>	35
4.4.2	<i>Ensaio de partição do inibidor</i>	35
4.4.3	<i>Ensaio de High Pressure High Temperature.....</i>	37
4.4.4	<i>Ensaio Perda de Massa</i>	38
4.4.5	<i>Análise de Imagem</i>	38
4.4.6	<i>Espectroscopia UV-Vis.....</i>	38
4.4.7	<i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	39
4.4.8	<i>Isotermas de Adsorção</i>	39
4.4.9	<i>Simulação Molecular – DFT</i>	39
4.4.10	<i>Cálculo de Eficiência de Inibição (η%).....</i>	41

5	RESULTADOS.....	42
5.1	Parte 01 – Caracterização do éster de fosfato	42
5.1.1	<i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier</i>	42
5.1.2	<i>Determinação da concentração crítica micelar – CMC</i>	43
5.1.3	<i>Simulação Molecular – DFT</i>	44
5.1.4	<i>Espectrofotometria ultravioleta-visível</i>	48
5.2	Parte 02- Meio aquoso saturado com CO₂.....	49
5.2.1	<i>Desempenho do Inibidor</i>	49
5.2.1.1	<i>Polarização Potenciodinâmica.....</i>	49
5.2.1.2	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica –EIS</i>	50
5.2.2	<i>Ensaio de bancada – Efeito do teor de cloreto.....</i>	53
5.2.2.1	<i>Polarização Potenciodinâmica.....</i>	53
5.2.2.2	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica –EIS</i>	54
5.2.3	<i>Ensaio de bancada – Efeito da temperatura</i>	57
5.2.3.1	<i>Polarização Potenciodinâmica</i>	57
5.2.3.2	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica –EIS</i>	58
5.2.4	<i>Bubble Test</i>	60
5.2.4.1	<i>Partição do Inibidor</i>	60
5.2.4.2	<i>Taxa de Corrosão – Teste Gravimétrico.....</i>	61
5.2.5	<i>Autoclave (HPHT)</i>	65
5.2.6	<i>Isotermas de adsorção</i>	68
5.2.7	<i>Análise de Imagem</i>	70
5.2.8	<i>Conclusões Preliminares</i>	73
5.3	PARTE 03 – Meio aquoso saturado com CO₂ e contaminação por O₂.....	75
5.3.1	<i>Desempenho do Inibidor – Ensaio Eletroquímico.....</i>	75
5.3.2	<i>Efeito da temperatura e teor de cloreto– Ensaio Eletroquímico.....</i>	79
5.3.3	<i>Bubble Test</i>	83
5.3.3.1	<i>Partição do Inibidor</i>	83
5.3.3.2	<i>Taxa de Corrosão – Teste Gravimétrico</i>	84
5.3.4	<i>Autoclave (HPHT)</i>	87
5.3.5	<i>Isotermas de adsorção</i>	90
5.3.6	<i>Análise de Imagem</i>	92
5.3.6	<i>Conclusões preliminares</i>	96

6	CONCLUSÃO	97
7	REFERÊNCIAS	98
	ANEXO A	108
	ANEXO B.....	110

1 INTRODUÇÃO

Os problemas de corrosão são frequentes nas mais variadas atividades como, por exemplo, na indústria química, petrolífera, petroquímica, naval, de construção civil, automobilística, nos meios de transporte, nos sistemas de telecomunicações, na odontologia, na medicina e em obras de arte como monumentos históricos (GENTIL, 2011). Dentre essas, na indústria de óleo e gás, a corrosão é responsável pelas principais falhas em equipamentos e tubulações, prejudicando o processo, gerando altos custos de manutenção, além de gerar riscos à saúde e ao meio ambiente. (CARVALHO, 2011).

No processo de extração do petróleo, associado ao óleo e ao gás, é comum a extração de água, a qual pode ser proveniente da formação geológica (água de formação) ou decorrente de água de injeção ou ainda da mistura de ambas. Em campos novos, há a produção de 5 a 15% de volume de água e ao passo que a vida econômica dos poços se esgota, essa água produzida pode atingir uma faixa de 75 a 90% volume total extraído (COTOVICZ JUNIOR & SILVA, 2009). A água muitas vezes tem salinidade elevada, aumentando a condutividade do meio e, altos teores de gases corrosivos como CO_2 , H_2S e O_2 , que modificam as características da água, aumentando a agressividade corrosiva do meio. (ABREU *et al*, 2019)

Entre os gases dissolvidos, o CO_2 é o mais comum e é o gás que representa uma das principais formas de degradação dos materiais metálicos. Ele forma um ácido fraco quando dissolvido, porém em água torna-se agressivo, promovendo a corrosão. (SOUZA *et al*, 2020 e TIU e ADVINCULA, 2015). Outro gás que contribui com o fenômeno é o oxigênio, em um meio salino com CO_2 , mesmo em baixas concentrações torna a corrosão do aço carbono mais severa. (JOHN *et al*, 2007 e MARTIN, 2005).

O aço carbono é um material bastante aplicado em dutos, poços e equipamentos devido a suas boas características mecânicas. No entanto, ele tem grande susceptibilidade à corrosão (FRANKEL e SRIDHAR, 2008; CAO *et al*, 2013). Quando aplicado, deve ser prevista uma sobresspesura, revestimento, ou o emprego de inibidores de corrosão, de modo a garantir uma operação com confiabilidade. Os estudos visam diminuir custos associados aos reparos ou substituição de equipamentos danificados pela corrosão, mas principalmente para controlar os custos diretos decorrentes da perda do volume de petróleo produzido.

Uma tecnologia tradicional para se reduzir as taxas de corrosão é a aplicação de substâncias que promovam a inibição da corrosão. Essas substâncias são denominadas de inibidores de corrosão (SHAMSA et al, 2020). Dentre os vários inibidores de corrosão, têm se destacado o uso dos inibidores orgânicos. Eles atuam formando um filme protetor na interface metal-meio corrosivo, cuja eficiência depende dos metais e ligas, da qualidade do filme formado, o que torna de fundamental importância o conhecimento de suas propriedades físicas e químicas, como também, o seu mecanismo de ação e a natureza do meio e do metal a ser protegido. (RAMIREZ-ESTRADA et al 2017, CEN et al, 2019, SHAMSA et al, 2020)

Portanto, o presente trabalho de pesquisa teve como objetivo avaliar o comportamento do inibidor de corrosão orgânico comercial derivado de éster de fosfato em diferentes concentrações, estudando o efeito da temperatura, pressão, pH e teor de cloreto em um meio aquoso contendo CO_2 e $\text{CO}_2 + \text{O}_2$. A avaliação do comportamento anticorrosivo foi investigada por meio de técnicas eletroquímicas, ensaio gravimétrico e teste de campo em autoclave-HPHT. A análise de superfície do aço carbono foi realizada por microscopia eletrônica de varredura – MEV para caracterizar e inspecionar a confiabilidade do fenômeno de inibição.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência de proteção contra a corrosão de inibidor orgânico comercial derivado de éster de fosfato em soluções de cloreto com CO_2 e $\text{CO}_2\text{-O}_2$ dissolvidos, variando teor de cloreto, pH, temperatura e pressão.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar o éster de fosfato por meio da técnica de espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier e UV-Vis
- Determinar a concentração crítica micelar do éster de fosfato em meio aquoso.
- Realizar a simulação molecular do éster de fosfato para correlacionar propriedades moleculares com o poder de inibição.
- Investigar o éster de fosfato como inibidor de corrosão em meios de cloreto 1,2% e 3,5% saturado com CO_2 e $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ dissolvidos.
- Estudar o efeito de partição do éster de fosfato por meio do Bubble Test.
- Avaliar a influência do teor de cloreto, temperatura, pH e pressão no desempenho anticorrosivo do inibidor orgânico.
- Levantar isotermas de adsorção para o inibidor orgânico para determinar o tipo de interação de suas moléculas com o metal, bem como o mecanismo da adsorção.
- Estudar a morfologia da superfície dos corpos de prova após ensaio de perda de massa através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corrosão

A corrosão pode ser definida como a transformação de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio em que interage aliada ou não a esforços mecânicos. A corrosão está relacionada com a oxidação de um metal para a formação de um composto mais estável termodinamicamente nas condições a que está submetido. Esses processos corrosivos estão presentes direta ou indiretamente no nosso cotidiano, pois ocorrem em grades, automóveis, eletrodomésticos e instalações industriais. (GENTIL, 2012)

O processo de corrosão causa alterações indesejáveis no material original, como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado ao uso. Sua ocorrência causa perdas econômicas diretas, quando associadas à manutenção e substituição de peças, e indiretas, quando relacionadas, por exemplo, à paralisação de produção e contaminação de produtos. (TELES, 2001).

A corrosão apresenta-se de diversas maneiras com características físicas e químicas distintas e em diferentes formas, sendo o seu conhecimento muito importante no estudo de um processo de degradação, que auxilia no esclarecimento do mecanismo e na aplicação das medidas adequadas de proteção.

Problemas de corrosão são frequentes e afetam diversos setores da economia como na indústria química, petroquímica, naval, construção civil, entre outras. (VERMA *et al*, 2017, SIMONS,2008). Na indústria de óleo e gás, durante seu processo de extração, há produção também de água que é inevitável durante a vida útil dos poços, e aumenta com a vida produtiva do reservatório por processos naturais ou por processos de recuperação secundária. Essa água é chamada de água de formação e pode apresentar alta salinidade, elevadas temperaturas e altos teores de gases corrosivos, como dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio (CO_2 e H_2S). Esses fatores promovem mudanças, como a diminuição do pH, provocando a aceleração do processo corrosivo.

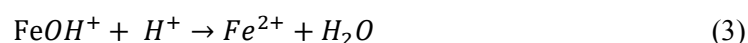
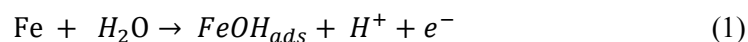
3.2 Corrosão por CO_2

A corrosão de materiais metálicos em contato com os fluidos produzidos merece destaque devido à complexidade que estes mecanismos apresentam. O dióxido de carbono é um componente que ocorre naturalmente em campos de petróleo e gás, associado à água, petróleo ou

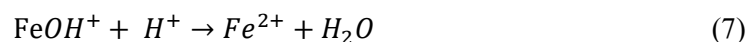
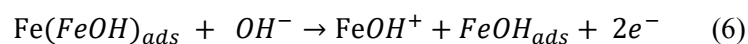
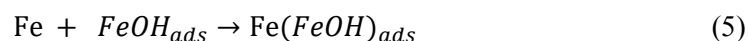
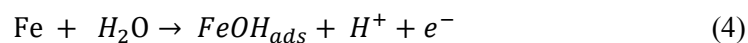
gás. Além da presença devido à própria formação rochosa, o CO₂ também pode ser adicionado como técnica em processos de recuperação de petróleo para diminuir viscosidade e tensões superficiais (NAM et al., 2013). A presença do CO₂ ocasiona a corrosão e resulta em falhas oleodutos, gasodutos e equipamentos, acarretando muitos acidentes e perdas econômicas (ZHU et al., 2011, ZHANG et al., 2012, LIU et al., 2014).

A corrosão é um fenômeno eletroquímico constituído por reações anódicas e catódicas, sendo fundamental conhecer o papel do CO₂ e os mecanismos de corrosão. Neste contexto, o mecanismo de corrosão do aço carbono por dióxido de carbono (CO₂) tem sido um assunto controverso por décadas devido à complexidade decorrentes da presença de numerosas espécies quimicamente e eletroquimicamente ativas em um sistema aquoso, e não foi possível determinar um único mecanismo que abranja todos os sistemas aquosos devido à variabilidade de parâmetros que podem influenciar na corrosão como salinidade, concentração de CO₂, temperatura, formação de incrustação, fluxo e material metálico. Entre os vários estudos, alguns podem ser identificados como marcos que contribuíram significativamente para a nossa compreensão desse processo.

Em 1961, BOCKRIS et al 1961 propuseram o “mecanismo consecutivo”. As reações 1-3 exibem as etapas do modelo:



Em 1982, HEUSLER et al, 1982 propuseram o “mecanismo catalítico”. As reações 4-7 exibem as etapas:



Esses dois processos foram estudados ao longo dos anos, e evoluiu gradualmente, observando que as reações ocorriam em paralelo, e foi denominada por mecanismo clássico. No entanto, nas últimas duas décadas, novas pesquisas vêm sendo realizadas, introduzindo novos modelos para elucidar ainda mais os mecanismos de corrosão. Alguns pesquisadores desenvolveram modelos matemáticos para descrever as etapas do processo de corrosão do CO₂ (FANG, 2006; FANG et al., 2013; HAN et al., 2011, ELGADDAFI et al., 2015, ALMEIDA et al, 2017, KAHYARIAN e NESIC, 2020; ELGADDAFI et al., 2021).

A corrosão pelo CO₂ ocorre principalmente em meios aquosos, ou seja, em presença de água. Dessa forma torna-se relevante compreender os processos físico-químicos envolvidos na corrosão do aço em soluções aquosas contendo CO₂. Na tabela 1 estão as principais reações químicas em soluções aquosas de CO₂ e os equilíbrios químicos correspondentes.

Tabela 1 – Reações químicas homogêneas em meio de água/CO₂.

Reações Químicas	Eq. de Equilíbrio
$CO_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(aq)}$	$H_{CO_2} = \frac{[CO_{2(aq)}]}{pCO_2}$
$CO_{2(aq)} + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_{3(aq)}$	$K_{hidr} = \frac{[H_2CO_{3(aq)}]}{[CO_{2(aq)}}$
$H_2CO_{3(aq)} \rightleftharpoons HCO_{3(aq)}^- + H_{(aq)}^+$	$K_{ca} = \frac{[HCO_{3(aq)}^-][H_{(aq)}^+]}{[H_2CO_{3(aq)}]}$
$HCO_{3(aq)}^- \rightleftharpoons CO_{3(aq)}^{2-} + H_{(aq)}^+$	$K_{bi} = \frac{[CO_{3(aq)}^{2-}][H_{(aq)}^+]}{[HCO_{3(aq)}^-]}$
$H_2O \rightleftharpoons OH_{(aq)}^- + H_{(aq)}^+$	$K_{ag} = [H_{(aq)}^+][OH_{(aq)}^-]$

Fonte: Adaptada ALMEIDA *et al*, 2017.

Por outro lado, KAHYARIAN et al relataram em diversos trabalhos que o processo de corrosão é resultado apenas de duas reações eletroquímicas, a redução do íon hidrogênio como a única reação catódica e a dissolução do ferro como única reação anódica. A redução direta de H₂CO₃ e HCO₃⁻ que anteriormente se acreditava serem aspectos essenciais da corrosão de CO₂ na visão mecanicista clássica, mostraram-se insignificantes em uma ampla gama de condições de pH, temperatura e pressão. Portanto, o efeito do CO₂ nas correntes catódicas é refletido principalmente na corrente limitante, que aumenta devido à reação de hidratação de CO₂ que repõe a concentração superficial do ácido carbônico e a dissociação do ácido carbônico que mantém a concentração de H⁺ na superfície do metal, aumentando as taxas de corrosão do aço-carbono em soluções ácidas na presença de CO₂.

Dessa forma, a taxa de corrosão do aço carbono em meios contendo CO₂ sofre mais influência de fatores físicos e condições ambientais: pH, pressão parcial de CO₂, temperatura, teor de O₂ e H₂S, fluxo, solução química, inibidores de corrosão, dentre outros.

3.2.1 Efeito da presença de cloreto na corrosão

O cloreto é bem conhecido por desempenhar um papel crucial na corrosão do aço, mas seu efeito depende se das condições dos sistemas aquosos:

- 1) Des aerado (livre de oxigênio) – CO₂;

- 2) Aerado (O_2);
- 3) Aerado (O_2) na presença de CO_2 .

A concentração de sal tem o potencial de alterar a velocidade de corrosão do CO_2 . LIU et al, 2014 investigaram o efeito de diferentes teores de Cl (0-150 g / L) na corrosão de CO_2 do aço carbono em condições de campo simuladas. Os resultados mostraram que a taxa de corrosão cresceu acentuadamente com o aumento do teor de cloreto até atingir o valor máximo a 25 g/L. Em concentrações menores que 25 g/L, o aumento do cloreto pareceu promover a corrosão por CO_2 por acelerar a reação anódica. A taxa de corrosão diminuiu bruscamente à medida que o teor de cloreto aumentou na faixa de 25 a 100 g/L e mais lentamente entre 100 e 150 g/L. Essa redução na taxa de corrosão é explicada pelos autores como sendo devido à diminuição da solubilidade do CO_2 , o que resulta em uma redução de espécies (H_2CO_3 , HCO_3^- , H^+) disponíveis para reação.

O aumento da concentração de sal reduz notavelmente a solubilidade de CO_2 e afeta sua hidratação, causando uma redução no teor de ácido carbônico e um aumento no pH (DUAN E SUN, 2003; ELGADDAFI et al., 2016). Adicionalmente, o aumento do teor de sal pode alterar a viscosidade e a densidade do fluido, dificultando o processo de transporte de massa. A influência do teor de sal no transporte de massa não é relevante apenas para a mudança nas propriedades físico-químicas da solução, mas também na limitação da densidade de corrente (HAN et al., 2011). Além disso, a alta concentração de sal, afeta reações químicas homogêneas por meio dos coeficientes de atividade das espécies ácidas e da constante de ionização de equilíbrio do ácido carbônico.

3.2.2 Efeito da temperatura

A temperatura é um dos parâmetros mais importantes que influenciam a corrosão do aço carbono em ambiente com CO_2 . Em baixos valores de pH (quando a solubilidade do $FeCO_3$ é alta), um aumento na temperatura acelera tanto o transporte de massa nas soluções quanto na cinética das reações químicas e eletroquímicas na interface metal-eletrólito. Isso leva a um aumento na taxa de corrosão. Em pH mais elevados, a solubilidade do $FeCO_3$ é excedida e um aumento na temperatura acelera a precipitação do filme protetor de $FeCO_3$, diminuindo a taxa de corrosão (RIZZO et al, 2020). Em temperaturas abaixo de $60^\circ C$, a camada protetora ($FeCO_3$) não é formada e os produtos de corrosão são porosos e não aderem bem à superfície do aço. (NAZARI et al., 2010; XIANG et al., 2013). Em temperaturas acima de $60^\circ C$ mais altas, no entanto, pode retardar a corrosão devido à camada de $FeCO_3$ tornar-se mais densa e aderente à superfície, criando uma barreira sólida entre o metal e o eletrólito, o que reduz a taxa de corrosão do aço.

Adicionalmente, o aumento da temperatura reduz substancialmente a solubilidade de CO_2 e FeCO_3 que também influencia a ionização do ácido carbônico e, posteriormente, o pH da solução. (XIANG et al., 2013)

3.2.3 Efeito do pH

O pH tem um efeito significativo na taxa de corrosão e influência indireta na formação de FeCO_3 . Em soluções saturadas com CO_2 , o pH do meio é ácido ($\cong 4$), o qual favorece a reação de redução do H^+ , conseqüentemente ocorre a dissolução do ferro, aumentando a taxa de corrosão. Em meios com $\text{pH} > 6$, há a redução da solubilidade do FeCO_3 , ocasionando a supersaturação e a precipitação. Com isso, há a formação do filme na superfície que também influencia no processo de corrosão (TANUPABRUNGSUN et al 2013).

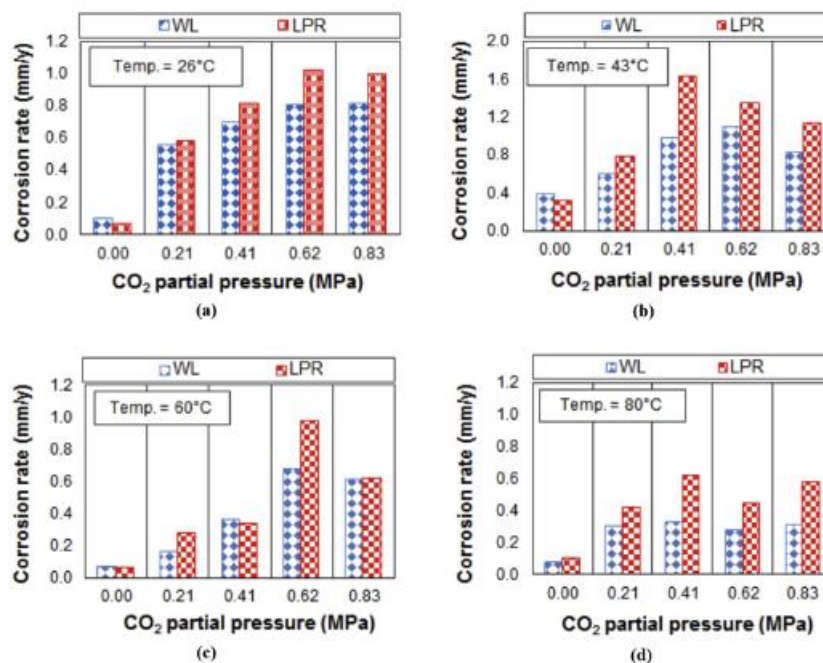
Na literatura relatam que a influência do pH na formação do filme de FeCO_3 só é possível ser observado em temperaturas acima de 65°C , onde houve uma maior precipitação à medida que o pH aumentou de 5,5-6 (NAZARI et al 2010). KAHYARIAN e NESIC 2020 estudaram o efeito do pH (4, 5 e 6) no mecanismo de corrosão por CO_2 em baixas temperaturas, e observaram que o aumento do pH reduziu a densidade de corrente, o que está associada à reação de oxidação do ferro.

3.2.4 Efeito da pressão de CO_2

Em geral, na corrosão em meio de CO_2 , um aumento da pressão parcial de CO_2 normalmente leva a um aumento na taxa de corrosão, o que foi verificado por diversos estudos. Tal comportamento é explicado pela lei de Henry, onde o aumento da pressão parcial, leva à um aumento da solubilidade de CO_2 no meio aquoso, e, portanto, um aumento da concentração de H_2CO_3 , HCO_3^- , H^+ , acelerando as reações químicas e conseqüentemente aumenta a taxa de corrosão. (ALMEIDA et al, 2017).

Para examinar o efeito da pressão parcial de CO_2 na corrosão, ELGADDAFI et al., 2015 realizaram experimentos em diferentes pressões parciais de CO_2 (0-0,83 MPa) e temperatura ($26-80^\circ\text{C}$). A taxa de corrosão aumentou com o aumento da pressão parcial de CO_2 . No entanto, em altas pressões parciais, a taxa de corrosão tornou-se menos sensível à mudança na pressão parcial de CO_2 . O aumento na taxa de corrosão é atribuído à alteração das características do produto de corrosão. Além disso, conforme a pressão parcial aumentou ainda mais, a redução na taxa de corrosão ocorreu devido à formação de um filme de corrosão denso e mais compacto de FeCO_3 .

Figura 1- Taxa média de corrosão para 178h em função da pressão parcial de CO₂ em diferentes temperaturas: a) 26 °C; b) 43 °C; c) 60 °C; e d) 80 °C

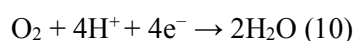


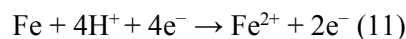
Fonte: ELGADDAFI et al., 2015

Em outra pesquisa, KAHYARIAN e al 2017 avaliaram o comportamento das curvas polarização anódica do API 5L X65 variando a pressão parcial de CO₂ a 30 ° C e 10 ° C. Um efeito significativo nas correntes anódicas com a pressão de CO₂ foi observado ao longo das faixas de dissolução ativa, transição e pré-passivação. Na faixa de dissolução ativa, a presença de CO₂ (1 bar) diminuiu a inclinação de Tafel, enquanto um aumento adicional de p_{CO2} não ampliou esse efeito. Essas observações sugerem que o CO₂ e/ou as espécies de carbonato relacionadas estão diretamente envolvidas na reação de dissolução do ferro e influenciaram significativamente as correntes anódicas em baixas pressões parciais de CO₂ (1 bar).

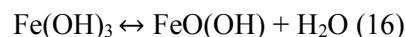
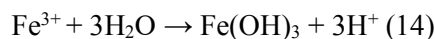
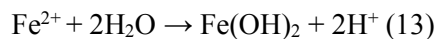
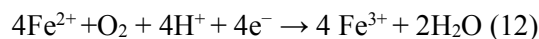
3.2.5 Efeito da presença de O₂ dissolvido.

Na produção de petróleo e gás, a contaminação por O₂ pode ocorrer em sistemas de dutos. Uma pequena quantidade de O₂ em meio aquoso podem causar um aumento significativo nas taxas de corrosão normalmente observadas pela presença de CO₂ dissolvido. (Dunlop, 1987). OLDFIELD e TODD, 1979. O oxigênio é um oxidante muito forte e quando está presente em sistema contendo CO₂, há a adição de uma nova reação catódica (Eq. 10). Os elétrons necessários são provenientes da oxidação do Fe (Eq. 11)





Além das reações acima, outras reações químicas acontecem na presença de oxigênio e são cruciais para a formação do produto de corrosão.

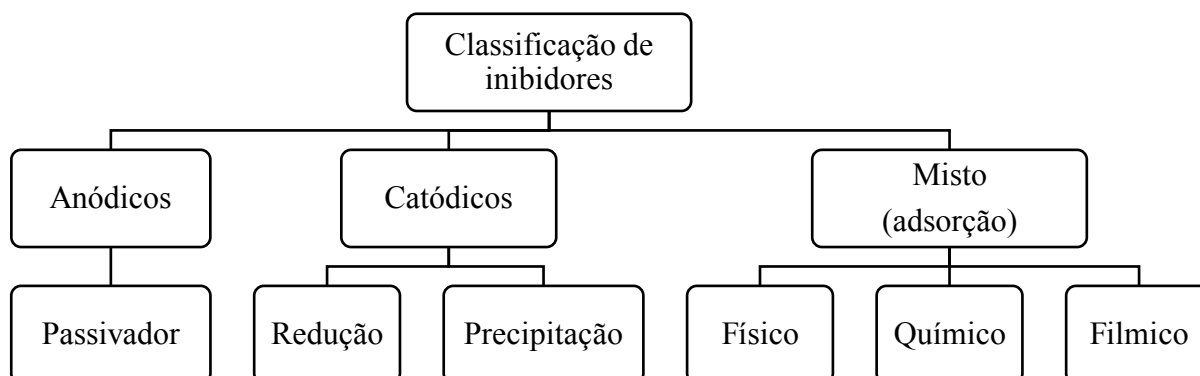


A presença do oxigênio pode também impedir a formação do filme de carbonato de ferro (FeCO_3), ocorrendo a oxidação de íons ferrosos em íons férricos (Eq. 12), o que resulta na formação de um filme não protetor de óxido de ferro, Eq. 15 ((CHOI et al, 2010; ROSLI et al, 2014).

3.3 Inibidores de corrosão

Inibidores de corrosão são compostos químicos que são adicionados em pequena concentração no fluido para minimizar ou prevenir os problemas relacionados à corrosão. (HEDGES *et al*, 2004). Os inibidores de corrosão podem ser quimicamente adsorvidos (quimissorção) na superfície dos substratos metálicos e formar um filme fino protetor com efeito inibidor ou aumentar o potencial da superfície metálica para que o metal entre na região de passivação. Os inibidores de corrosão também podem reagir com as espécies corrosivas presente no meio aquoso, impedindo assim o processo anódico ou catódico bloqueando os locais ativos na superfície do metal (GENTIL,2012; JU *et al* 2008). Dependendo de seu mecanismo de ação e composição, esses inibidores de corrosão podem ser classificados como orgânicos ou inorgânicos ou classificados como anódicos, catódicos e adsorção, conforme Fig 2. MUTHUKUMAR *et al* 2014.

Figura 2 - Classificação inibidores de corrosão



Fonte: MUTHUKUMAR *et al* 2014

INIBIDOR ANÓDICO: os inibidores anódicos bloqueiam a reação de oxidação. Eles atuam na reação de passivação da superfície metálica, formando um filme protetor sobre o metal. Esta proteção faz com que o inibidor reaja com o produto de corrosão inicialmente formado, gerando óxidos ou hidróxidos. Bons inibidores anódicos são os nitritos, por exemplo, pois possuem características oxidantes. Há também os não oxidantes, como é o caso de molibdatos, boratos, vanadatos e tungstatos, que aderem no metal, diminuindo a corrente crítica para passivação do metal. (GAIDIS, 2004)

INIBIDOR CATÓDICO: A forma de atuação dos inibidores de corrosão catódicos é prevenindo que a liga metálica sofra uma reação catódica. As substâncias inibidoras podem fornecer íons metálicos que reagem com as hidroxilas (OH⁻), formando compostos insolúveis que dificultam a continuidade da reação de corrosão catódica. Com isso, dificultam o processo difusivo do oxigênio e a condutividade de elétron nestas superfícies. Para isso, alguns elementos são utilizados como inibidor de corrosão como íons de cálcio, magnésio, níquel e zinco. (ALIOFKHAZRAEI, 2014)

INIBIDOR DE ADSORÇÃO: São também chamados de inibidores orgânicos. O processo de adsorção pode ser físico ou químico, e pode ocorrer tanto em regiões anódicas como em regiões catódicas. Podem atuar como inibidores anódicos, catódicos ou mistos (atuando como os dois). A eficiência de inibição é dependente da qualidade e homogeneidade do filme formado, o que torna

fundamental o conhecimento das propriedades físicas e químicas como também do meio corrosivo, da temperatura e da sua faixa de concentração. (GARCIA, 2013; SOLMAZ, 2014)

Na indústria de óleo e gás, os inibidores mais utilizados são os orgânicos ricos em heteroátomos, oxigênio, nitrogênio e enxofre. Os compostos orgânicos usados como inibidores podem bloquear os sítios anódicos ou catódicos ou os dois, impedindo a dissolução do metal ou a evolução de hidrogênio com a formação de um filme adsorvido na superfície, que tem a característica hidrofóbica. A seguir estão alguns dos inibidores mais comuns formadores de filmes (ACHOUR E KOLTS, 2015):

- Alquil Moforlina
- Amida
- Amida/Imidazolina
- Amida/Imidazolina + Sais quaternários
- Aminas
- Aminoácidos
- Sais de amina
- Etoxilatos
- Ácidos Carboxílicos de cadeia longa
- Polímeros multifuncionais de baixo peso molecular
- Fosfonatos e Éster Fosfonatos
- Sais de Piridina
- Sais de quaternários de amônia
- Sulfonatos

O mecanismo de adsorção é dependente dos seguintes fatores: estrutura da molécula, solução química, características da superfície metálica e potencial eletroquímico na interface. O mecanismo de inibição desses compostos orgânicos tem como origem a adsorção química e física devido à interação dos centros polares das moléculas inibidoras com os sítios ativos presentes na superfície metálica. Essas moléculas usam os elétrons π e/ou os pares de elétrons presentes nos heteroátomos S, P, N, O. No estudo e na prevenção da corrosão, é essencial compreender o mecanismo da corrosão e da inibição da corrosão.

Compostos orgânicos de nitrogênio, como aminas, amidas e amidazolina e seus sais são empregados com resultados positivos. ZHANG *et al*, 2011 testaram a imidazolina e obteve eficiência de 98,7%, para meio com CO₂ e salinidade 3%, no entanto o produto de corrosão

formado inicialmente diminui a eficiência e há a presença de corrosão localizada. DESIMONE *et al*, 2011 estudaram os compostos de amino-amida para substituir as imidazolinas, como forma de reduzir custos de produto. Os resultados mostraram que com aumento da concentração do inibidor, a porosidade do filme protetor diminui. E obteve alta eficiência em meios contendo CO₂ e 25°C.

Os estudos por compostos para aplicação na corrosão por CO₂ ainda possuem grande interesse por parte dos pesquisadores. Derivados de tiadiazóis foram avaliados como inibidores de corrosão em água de formação saturada com CO₂. Os ensaios eletroquímicos indicaram que os derivados de tiadiazol sintetizados inibem efetivamente a corrosão do aço carbono N80, sendo classificados como inibidores de tipo misto com predominância anódica. O mecanismo de adsorção foi por quimissorção, por meio da ligação do átomo de S com o Fe da superfície (ZHANG *et al*, 2020). SILVA *et al* 2019, estudaram o fosfato de poliálcool em meio de cloreto com adição de glicoxal (agente removedor de H₂S). Foi observado que o inibidor apresentou forte adsorção, atuando como uma barreira física entre o metal e a solução.

Como citado anteriormente, a contaminação por oxigênio em meios saturados de CO₂ é uma outra preocupação na indústria de óleo e gás. Com isso, a influência de O₂ no comportamento de corrosão de aços carbono em sistemas com CO₂ tem sido considerada na literatura (HUA *et al*, 2018; CHOI *et al* 2010; JOHN *et al*, 2007; MARTIN, 2002; ROSLI *et al*, 2014; KVAREKVAL *et al* 2005, ZHANG *et al*, 2013). Entretanto, os estudos sobre inibidores de corrosão em meio de CO₂-O₂ ainda são muito limitados. De acordo com GULBRANDSEN *et al* 2005; JOHN *et al*, 2007, a contaminação por oxigênio, em um meio salino com CO₂ torna a corrosão do aço carbono mais severa, como também modifica a atuação dos inibidores de corrosão utilizados.

GULBRANDSEN *et al* 2005 relataram que as eficiências de inibição diminuíram para todos os inibidores testados, quaternário de amônia, derivado de imidazolina e amina, na presença de 100 ppb O₂ em solução de 1 % de NaCl a 40 °C (1 bar CO₂, pH 5,5). WANG *et al*. 2017 também relataram que a eficiência de inibição de corrosão de 8 × 10⁻⁵ mol/L de amidas em ambiente com O₂-CO₂ foi apenas 80,3%, enquanto em ambiente apenas com CO₂ foi 98,3%. Adicionalmente, os resultados de polarização mostraram que na presença de O₂, a densidade da corrente de corrosão para a concentração de amida, 8 × 10⁻⁵ mol/L foi alta, 0,793 A/m², e uma taxa de corrosão relativamente alta em torno de 0,92 mm/ano. NAM *et al*, 2014 avaliaram o comportamento de inibição do 4-hidroxicinamato de praseodímio em solução saturada de CO₂. Os resultados mostraram que o desempenho foi muito melhor do que em solução aerada naturalmente (atmosférico). HU *et al*, 2020 reportaram que o desempenho anticorrosivo de um derivado de éster de fosfato foi afetado quando a concentração de oxigênio aumentou de 0,05mg/l

para 3,00mg/L, uma vez a reação catódica intensificada impede a formação de camada de inibidor na superfície do aço, e a eficiência de inibição passou de 95,73% para 59,52%.

É claro que a presença de O₂ pode diminuir significativamente a eficiência de inibição do inibidor de corrosão em meio aquoso saturado com CO₂, no entanto, seus mecanismos ainda não foram totalmente compreendidos. Atualmente, são propostas duas explicações principais para esse fenômeno. A primeira explicação é atribuída à permeação da estrutura do filme inibidor pelas pequenas moléculas não polares de oxigênio (GULBRANDSEN *et al* 2005). Logo, o O₂ penetra pelo filme e atinge a superfície metálica, onde pode ocorrer redução, portanto, a reação de corrosão é potencializada, levando à diminuição da eficiência de inibição. A segunda é a adsorção competitiva entre o inibidor e o O₂ na superfície do aço (WANG *et al.* 2017). A consequência dessa competição é a redução do número de sítios de adsorção, uma vez que algumas regiões na superfície são ocupadas por moléculas de O₂ e seus produtos de corrosão, conseqüentemente, há a redução da quantidade efetiva de inibidor adsorvido e da cobertura do filme de inibidor. Embora os produtos de corrosão na presença de O₂ sejam geralmente porosos e soltos, ele ainda pode bloquear as regiões e diminuir o contato direto entre o inibidor e a superfície do aço (NAM *et al*, 2014).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Composição química do aço utilizado

O metal utilizado no estudo foi o aço carbono AISI 1018 fornecidos pela Metal Samples. Na tabela 1 é apresentada a composição química fornecida pela fabricante:

Tabela 2- Composição química do aço carbono AISI 1018

<i>Elemento Químico</i>	<i>Fe</i>	<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Si</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>N</i>
Teor (%)	Bal.	0,197	0,84	0,011	0,007	0,19	0,02	0,01	0,009	0,003	0,0035

Fonte: Elaborada pelo autor.

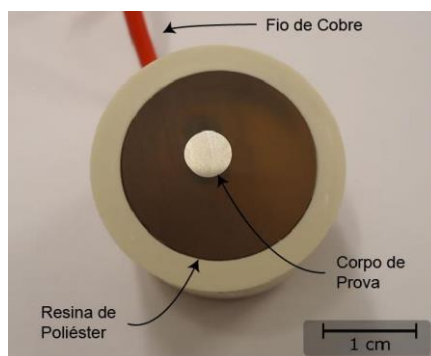
4.2 Corpo de Prova

Foram confeccionados três tipos de corpos de prova (CP's) para cada ensaio distinto, bancada, bubble test e autoclave.

4.2.1 Ensaios Bancada

Para os ensaios de bancada, os eletrodos de trabalho foram usinados, embutidos a frio com resina epóxi e o contato elétrico foi realizado por meio de fio de cobre. Antes de cada ensaio, a superfície foi lixada até a lixa de 600mesh, lavada com álcool etílico e seca com ar quente.

Figura 3 - CP's Embutidos - Ensaios de bancada



Fonte: elaborada pelo autor.

A interface resina/eletrodo de trabalho foi protegida com esmalte transparente a fim de evitar a corrosão por frestas. Adicionalmente, foi utilizado eletrodo de platina como contra eletrodo e um eletrodo de hastelloy como eletrodo de referência. O tradicional eletrodo de referência (Ag/AgCl ou calomelano saturado) não pode ser aplicado neste estudo, pois o inibidor penetra pela ponta porosa e contamina a solução interna. (MERWIN and CHIDAMBARAM, 2015)

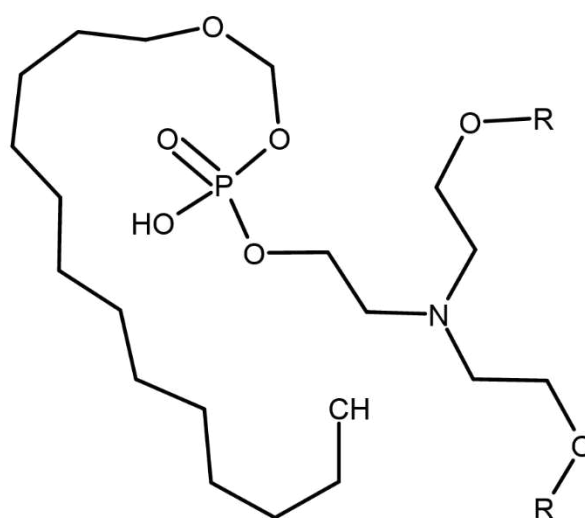
4.2.2 Ensaio Bubble Test e Autoclave

Para os ensaios de Bubble Test e Autoclave, foram utilizados corpos de prova cilíndricos com comprimento 1,5cm e 2,5cm respectivamente, e 0,6cm de diâmetro. Antes do experimento, cada amostra foi lixada até a lixa de 600mesh, em seguida colocada no banho ultrassônico por 30s em acetona e seca com ar. Adicionalmente, foi utilizado eletrodo eletrodos de hastelloy como contra eletrodo e eletrodo de referência.

4.3 Inibidor

O inibidor de corrosão estudado é orgânico, derivado de éster de fosfato com estrutura molecular (Figura 4). Os testes foram realizados utilizando três concentrações diferentes: 10, 25 e 50ppm.

Figura 4 - Estrutura molecular do éster de fosfato



Fonte: elaborada pelo autor.

4.4 Procedimento Experimental

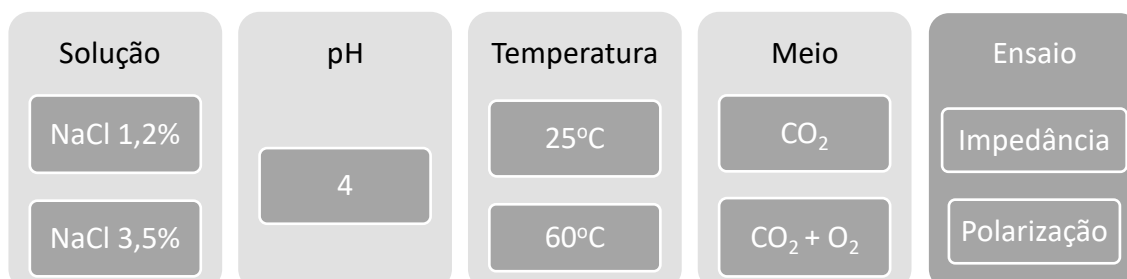
Para estudar a influência do teor de cloreto, do dióxido de carbono, do oxigênio dissolvido, do pH, da temperatura e da pressão no comportamento anticorrosivo do derivado de éster de fosfato foram realizados os experimentos divididos em 3 partes. O ajuste do pH foi realizado com bicarbonato de sódio (NaHCO_3).

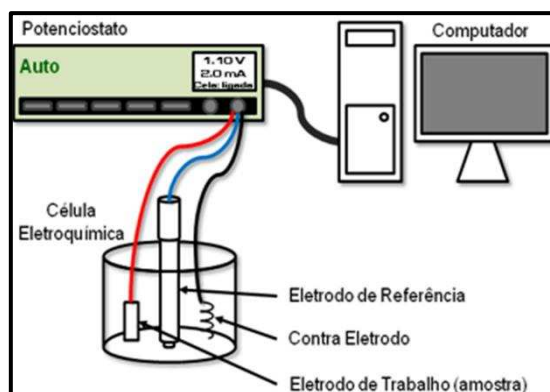
4.4.1 Ensaios de bancada

Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos em um potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT302N e uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos em soluções de cloreto em meio de CO_2 saturado e CO_2 saturado com contaminação de oxigênio, Figura 5. Para as medidas com $\text{CO}_{2(\text{sat.})}$, o procedimento de desaeração e saturação foi realizada por meio do borbulhamento de nitrogênio N_2 por 15 minutos (alta pureza > 99,998 %). Em seguida, diminuiu-se a vazão desse gás e elevou-se o capilar para que ficasse sobre a solução, mas ainda dentro da célula para evitar a contaminação por O_2 do ar. O borbulhamento de dióxido de carbono CO_2 (pureza > 99,8 %) foi realizado em seguida por 15 minutos até a atingir o valor de 0 ppb de O_2 dissolvido, o qual foi monitorado por meio de sensor de oxigênio dissolvido VisiFerm da Hamilton®. A vazão do CO_2 foi então diminuída com o capilar ainda dentro da solução para que a condição de saturação fosse mantida.

Para o meio de CO_2 com contaminação por oxigênio, foi utilizada uma mistura gasosa (99% CO_2 e 1 % O_2) após o borbulhamento com nitrogênio até atingir o valor de 500ppb de oxigênio dissolvido (OD), monitorado por meio de sensor de oxigênio dissolvido VisiFerm da Hamilton®. O pH do meio foi verificado com o auxílio do 913 pH Meters da Methrom®. Os testes foram realizados em triplicata.

Figura 5 - Esquema experimental para os ensaios eletroquímicos - Bancada





Fonte: elaborada pelo autor.

4.4.1.1 Polarização Potenciodinâmica Linear

As curvas de polarização potenciodinâmica linear foram obtidas a uma velocidade de varredura de 1 mVs^{-1} de forma contínua e ascendente do potencial após 3600s de imersão no potencial de circuito aberto a partir da região catódica e seguindo para valores mais positivos, região anódica. As temperaturas dos ensaios foram 25°C e 60°C .

4.4.1.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

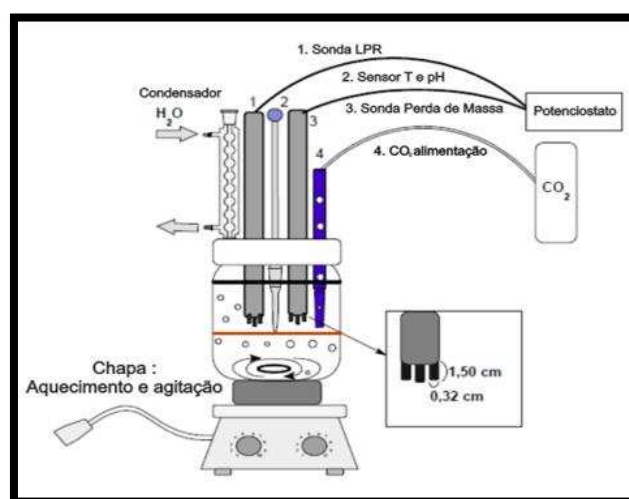
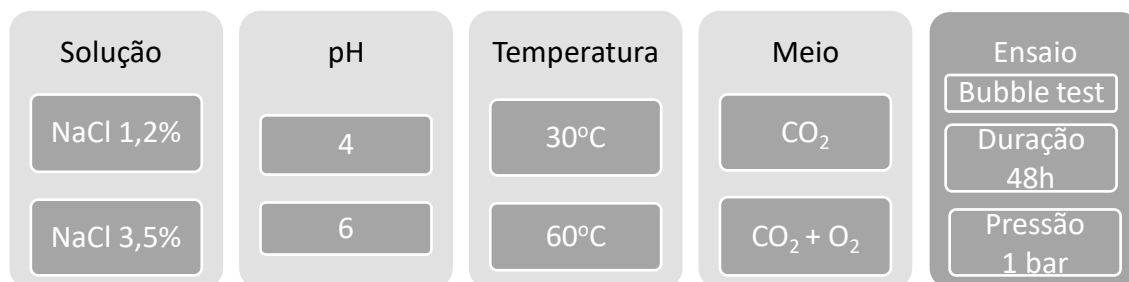
Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados com intervalo de frequência de 100 KHz – 6 mHz distribuído de forma logarítmica em 51 pontos com amplitude 10 mV. As medidas de impedância foram realizadas após 3600s de imersão no potencial de circuito aberto. As temperaturas dos ensaios foram 25°C e 60°C .

4.4.2 Ensaios de partição do inibidor

Os ensaios de partição do inibidor foram realizados no sistema chamado *Bubble Test*. O aparato experimental está ilustrado na Figura 6. Os experimentos foram conduzidos com uma baixa velocidade de agitação de 300rpm, a proporcionar uniformização da temperatura da solução. As condições dos ensaios realizados foram em soluções de cloreto em meio de CO_2 saturado (0ppb de OD) e CO_2 saturado com contaminação de oxigênio (500ppb de OD), seguindo o seguinte procedimento de desaeração: Injeção contínua de gás por 24h antes de iniciar o procedimento, monitorando

o pH e teor de oxigênio dissolvido.

Figura 6- Esquema experimental para os ensaios Bubble Test - Partição do Inibidor e Gravimétrico



Fonte: elaborada pelo autor.

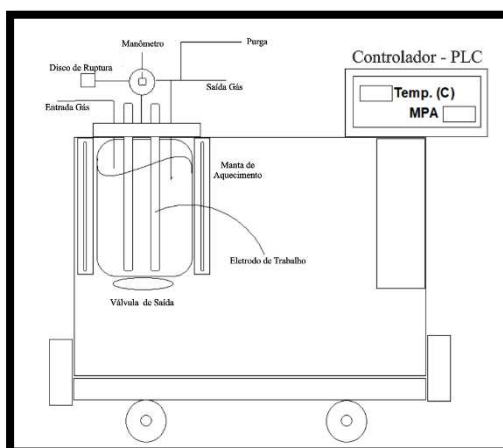
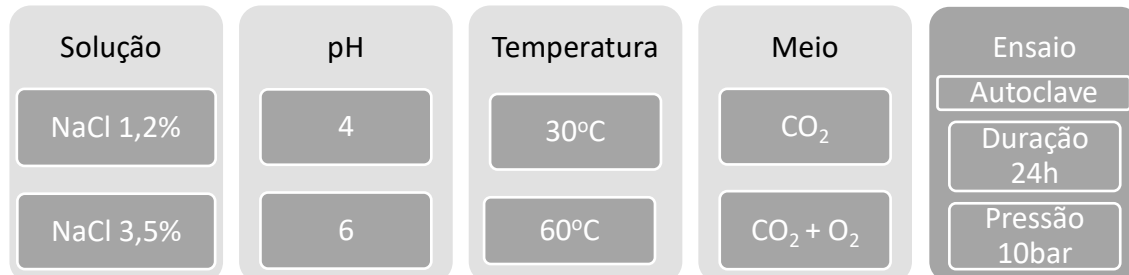
As medidas de Resistência de Polarização Linear (LPR) foram realizadas por meio da polarização do eletrodo de trabalho a ± 20 mV a partir do potencial de circuito aberto (OCP), a uma velocidade de varredura de $0,001 \text{ Vs}^{-1}$ para obter a resistência de polarização, R_p (Ohm.cm^2). O inibidor foi adicionado à solução de teste após 2 horas de pré-corrosão. As medições eletroquímicas foram realizadas usando um potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT302N conectado a uma célula convencional de três eletrodos, contendo um eletrodo de referência e o contra-eletrodo de hastelloy.

Em todos os experimentos, quatro amostras de $3,2 \text{ cm}^2$ de aço AISI 1018 foram colocadas em cada célula de 2,5L com 1L de NaCl e 1,5L de querosene (QAV); uma amostra para medições eletroquímicas (uma para OCP e LPR) e três amostras para análise de perda de massa e superfície após o ensaio. Os testes de perda de massa foram realizados em triplicata.

4.4.3 Ensaio de Alta Pressão e temperatura (HPHT)

Os ensaios de perda de massa em autoclave foram aplicados para estudar o efeito da pressão no processo de inibição. O aparato experimental consiste em um vaso de transferência de 5L interligado ao vaso da autoclave de 8L. Inicialmente, O vaso da autoclave da fabricante CORTEST com flange de 12 parafusos é fechado com os torques 40,90,150 e 220lbf. Em seguida o vaso de transferência é conectado às linhas da autoclave e à alimentação de gases (Figura 7). O eletrólito é colocado no vaso de transferência e inicia o procedimento de desaeração do sistema. Há a injeção de nitrogênio N_2 por 3 horas (alta pureza $> 99,998\%$) para a remoção do oxigênio. Em seguida, pressuriza o vaso da autoclave para realizar o teste de estanqueidade, e paralelamente, no vaso de transferência, o processo de saturação com dióxido de carbono CO_2 (pureza $> 99,8\%$) é iniciado até a atingir o valor de OD desejado (0 ppb e 500ppb de O_2 dissolvido), o qual foi monitorado por meio de sensor de oxigênio dissolvido VisiFerm da Hamilton®.

Figura 7 - Esquema experimental para os ensaios em Autoclave (HPHT)



Fonte: elaborada pelo autor.

Após concluída a primeira etapa, o eletrólito é transferido para vaso da autoclave por diferença de pressão, o sistema é pressurizado até 10 bar, e inicia o experimento. Os testes de perda de massa foram realizados em duplicata.

4.4.4 Ensaio Perda de Massa

Os ensaios de perda de massa foram realizados de acordo com a norma ASTM G1. Os corpos de prova foram imersos em solução na autoclave e no *Bubble Test* mantendo o pH e temperaturas constantes por um período de 24h e 48h, respectivamente. As condições de cada ensaio seguem os parâmetros das Figuras 5 e 6. Os ensaios foram realizados no mínimo em duplicata.

Todas os corpos de prova, após o fim do experimento, foram limpos com solução Clark por 30s, lavados com pasta cristal, água destilada, álcool etílico e seco com ar. Em seguida, eles foram pesados em balança analítica com precisão de 0,001g.

4.4.5 Análise de Imagem

A análise da superfície dos corpos de prova foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura FEI - FEG Quanta 450 ambiental com EDS/EBSD. As imagens foram realizadas após os ensaios de perda, quando o objetivo foi verificar o filme do inibidor ou de produto de corrosão, as amostras foram apenas retiradas do experimento e secas com ar quente. No entanto, para a morfologia da superfície, as amostras foram limpas com solução Clark para remover traços de corrosão ou filme.

4.4.6 Espectroscopia UV-Vis

Os espectros de refletância difusa de UV / Vis foram medidos à temperatura ambiente em três condições, isto é, PE puro, PE após 1 h de borbulhamento de CO₂ (alta pureza) e PE após 1 h de mistura CO₂-O₂. A aquisição dos dados foi realizada em espectrofotômetro UV-Vis (modelo Shimadzu UV-2600 acoplado a ISR 2600 Plus). Os espectros de UV / Vis da solução do inibidor são mostrados como absorbância calculada a partir da refletância por meio da transformação Kubelka-Munk.

4.4.7 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Espectrometria por Transformada de Fourier foi utilizada para obter evidências da presença de grupos funcionais presentes na estrutura do éster de fosfato (PE). Foi utilizado um espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier Perkin Elmer, modelo FT-IR / NIR FRONTIER, usando um acessório de refletância total atenuada (ATR) com superfície de cristal de seleneto de zinco (ZnSe). Os espectros foram adquiridos com 32 scans entre 4000 e 550 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

4.4.8 Isotermas de Adsorção

O estudo das isotermas de adsorção é de fundamental importância para o entendimento do mecanismo de adsorção, bem como descrever como os íons do adsorbato interage com o adsorvente. Para explicar os fenômenos da adsorção foram calculados os graus de recobrimento (Θ) a partir dos resultados obtidos nos ensaios de perda de massa. Simula-se graficamente através de isotermas para determinar em qual teoria de adsorção o inibidor se enquadra.

As isotermas de adsorção foram testadas nos modelos de Langmuir, Temkin, Frunkin, Flory-Huggins.

4.4.9 Simulação Molecular – DFT

A química computacional pode ser usada para investigar a inibição do processo de corrosão em nível molecular. Portanto, para entender a relação entre o desempenho de inibição de corrosão da molécula e suas propriedades eletrônicas, cálculos de modelagem molecular foram realizados com o método da Teoria do Funcional da Densidade, utilizando o software Gaussian 09. (FRISCH et al, 2016).

Os esboços moleculares para os arquivos de entrada foram desenhados usando Gauss View 5.0.8 (FRISCH et al, 2000) e os resultados foram analisados usando o software ChemCraft versão de teste. A otimização da geometria foi totalmente realizada na fase gasosa empregando os três parâmetros de Becke (BECKE, 1992; BECKE, 1993; BECKE, 2003) com o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr (LYP) (LEE et al, 1988) e combinado com o 6-31 G (d, p) conjunto de base (DITCHFIELD et al, 1971). As frequências vibracionais foram obtidas utilizando a mesma teoria e com o objetivo de

verificar se a molécula está realmente em estado de mínima energia pela ausência de valores de frequência negativos.

Os orbitais moleculares de fronteira, o Orbital Molecular Mais Alto Ocupado (HOMO) e o Orbital Molecular Mais Baixo Desocupado (LUMO) foram usados para calcular os descritores de reatividade global e local, para descobrir como a molécula pode interagir com a superfície metálica do aço carbono (PARR and YANG, 1989; FUKUI, 1982). Os seguintes descritores de reatividade foram calculados no nível B3LYP / 6-31 G (d, p): o gap de energia ($[\Delta E]_{gap}$), o potencial de ionização (I), a afinidade eletrônica (A), eletronegatividade (χ), dureza global (η), suavidade global (S), índice de eletrofilicidade global (ω) e índice de nucleofilicidade global (ε). As expressões matemáticas para esses descritores são mostradas abaixo (Eq. 11 -18)

$$\Delta E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (11)$$

$$I = -E_{HOMO} \quad (12)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (13)$$

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (14)$$

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (15)$$

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (16)$$

$$\omega = \frac{\chi^2}{4\eta} \quad (17)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{\omega} \quad (18)$$

Para analisar a reatividade local, as funções condensadas de Fukui para ataque nucleofílico (f^+) e ataque eletrofilico (f^-) foram calculadas pela análise de carga de Hirshfeld. O descritor dual (Δf) e o índice multifilico ($\Delta\omega$) também foram determinados. Todas as equações matemáticas para os descritores locais são mostradas abaixo (Eq. 19 - 22):

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \quad (19)$$

$$f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \quad (20)$$

Onde, $q_k(N)$, and $q_k(N - 1)$ denotam a carga de Hirshfeld no átomo k nas espécies aniônicas, neutras e catiônicas, respectivamente.

$$\Delta f = f_k^+ - f_k^- \quad (21)$$

$$\Delta\omega = \omega\Delta f \quad (22)$$

As funções Fukui foram determinadas pelo software Multiwfn e os resultados foram desenhados usando o software VESTA. Por fim, a interação química entre a molécula e a superfície do aço carbono foi estudada pelo descritor denominado fração de elétrons transferidos (ΔN), conforme apresentado na Eq. 23

$$\Delta N = \frac{\chi_M - \chi_{inh}}{2(\eta_M + \eta_{inh})} \quad (23)$$

Onde χ_M χ_M descrevem a eletronegatividade e dureza global para a superfície metálica e χ_{inh} e η_{inh} descrevem a eletronegatividade e dureza global da molécula do inibidor. Cálculos teóricos mostram que, para aço carbono (considerado como uma superfície de ferro), os valores $\chi_M = 7$ eV [56,57] e $\chi_M = 0$ [56,57] são aceitos uma vez que, para estruturas em massa, o potencial de ionização e o elétron afinidade têm o mesmo valor.

4.4.10 Cálculo de Eficiência de Inibição ($\eta\%$)

O cálculo de eficiência de inibição foi realizado a partir dos obtidos nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (24), taxa de corrosão – Bubble Test (25) e Autoclave (26) por meio das fórmulas abaixo:

$$(\eta\%)_{Impedância} = \frac{R_{ct(inib)} - R_{ct Branco}}{R_{ct(inib)}} \times 100 \quad (24)$$

$$(\eta\%)_{Bubble Test} = \frac{TC_{Branco} - TC_{inib}}{TC_{Branco}} \times 100 \quad (25)$$

$$(\eta\%)_{Autoclave} = \frac{TC_{Branco} - TC_{inib}}{TC_{Branco}} \times 100 \quad (26)$$

5 RESULTADOS

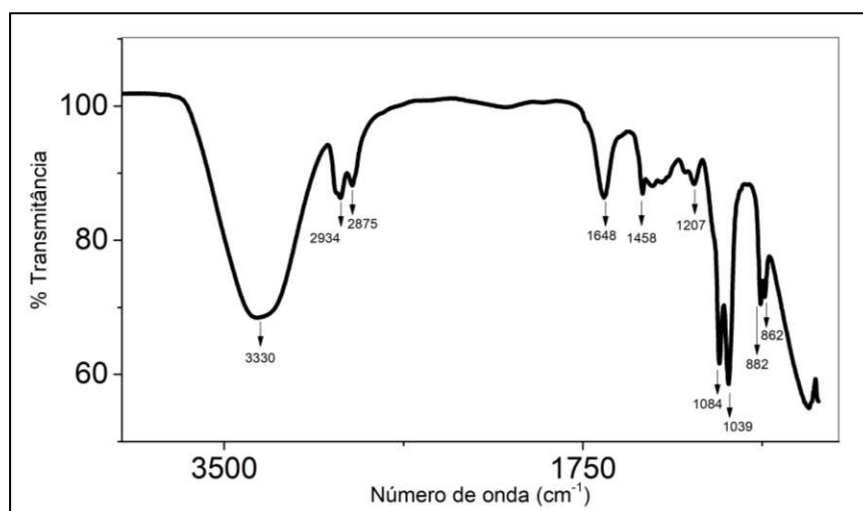
O inibidor de éster de fosfato (PE) foi estudado como inibidor de corrosão em meio aquoso saturados com CO₂ e com contaminação por oxigênio (500ppb).

5.1 Parte 01 – Caracterização do éster de fosfato

5.1.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A análise de FTIR é uma técnica simples que permite identificar grupamentos funcionais. A Figura 8 ilustra o espectro de absorção do infravermelho para o inibidor PE juntamente com as bandas de absorção identificadas.

Figura 8 - Espectro do FTIR para o éster de fosfato (PE)



Fonte: elaborado pelo autor

Observa-se um pico largo próximo de 3331cm^{-1} que representa o estiramento O-H e um par de bandas fracas (2934 e 2875cm^{-1}) referente ao estiramento C-H. As bandas em 1648 e 1458cm^{-1} são atribuídas à deformação axial P=O de ésteres de fosfatos. Em 1207cm^{-1} ocorre o estiramento C-N da amina terciária, o qual é confirmada pela ausência de estiramento N-H. Os picos 1084 e 1039cm^{-1} são referentes ao estiramento R-O e os 862 e 882 são referentes ao estiramento característicos do éster de fosfato.

A eficiência do inibidor de corrosão está relacionada com a presença de grupos orgânicos polares com heteroátomos (P, O, S e N), compostos heterocíclicos e elétrons pi. A parte polar da molécula é, usualmente, o centro da reação para que ocorra o processo

de adsorção. Portanto, a caracterização permitiu revelar a presença de heteroátomos de acordo com o descrito para as substâncias inibidoras.

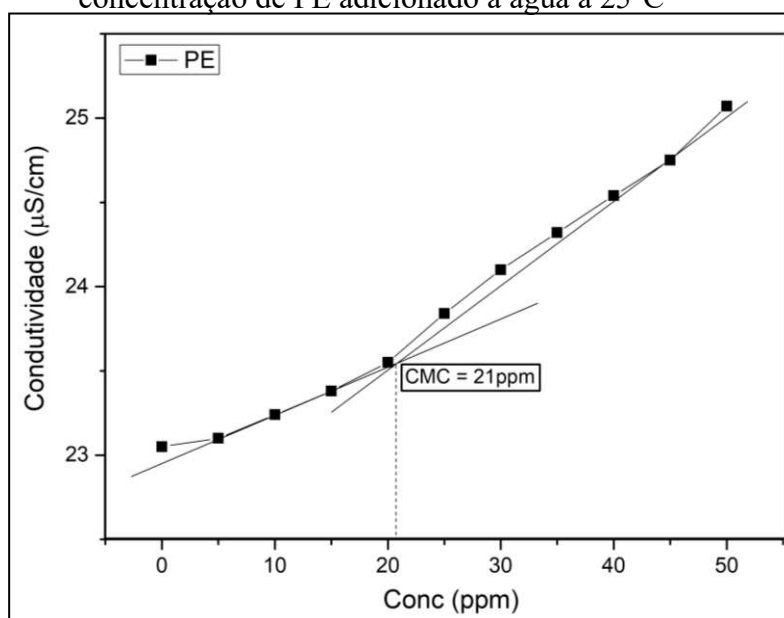
5.1.2 Determinação da concentração crítica micelar - CMC

Os inibidores de corrosão são moléculas que podem possuir características tensoativas, portanto possuem regiões estruturais hidrofílicas e hidrofóbicas que se associam em soluções aquosas, formando agregados moleculares. Em uma determinada concentração, denominada de concentração micelar crítica (CMC), há a formação das micelas ou o acúmulo de moléculas em multicamadas que irão se adsorver na superfície metálica, garantindo uma cobertura do metal protegendo contra a corrosão. (MORAES E REZENDE, 2004)

A determinação da CMC permite elucidar os comportamentos de adsorção do inibidor na superfície metálica, a qual a eficiência de inibição do filme formado depende da concentração, e segundo a literatura, é atingido um máximo próximo ao valor da concentração micelar crítica. (HAMSA et al, 2022)

Para determinar a CMC foi medida a condutividade com a adição de éster de fosfato na temperatura de 25°C, e o valor foi obtido pela intercessão de duas retas. A Figura 9 exibe a variação da condutividade em função da concentração do éster de fosfato adicionado a água.

Figura 9 - Variação da condutividade em função da concentração de PE adicionado a água a 25°C

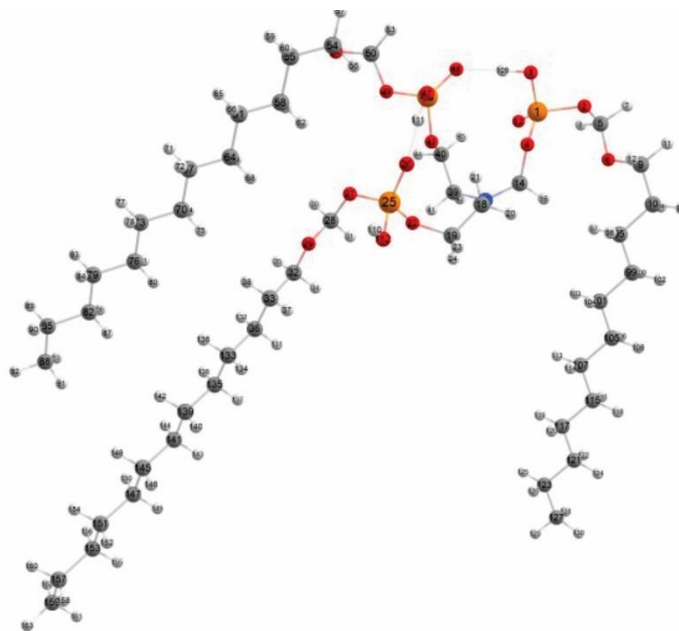


Fonte: elaborado pelo autor

5.1.3 Simulação Molecular – DFT

A estrutura otimizada da molécula na fase gasosa, usando o método Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o funcional híbrido B3LYP e conjunto de base 6-31G (d, p), é mostrada na Fig. 10. O valor mínimo da energia eletrônica para esta molécula é $-4019,554 \text{ Eh}$ ($-2,522 \text{ kcal/mol}$). Os dados termodinâmicos foram obtidos a partir dos cálculos de frequência vibracional e os resultados são descritos a seguir: $T = 298,15 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$, Energia total (E_{tot}) = $964,823 \text{ kcal/mol}$, Energia vibracional (E_{vib}) = $963,045 \text{ kcal/mol}$, Energia vibracional do ponto zero (E_0) = $912,94390 \text{ kcal/mol}$, capacidade de calor em volume constante (C_V) = $294,972 \text{ kcal/mol}$, entalpia (H) = $965,41444 \text{ kcal/mol}$, entropia (S) = $481,007 \text{ kcal/mol}$ e energia livre de Gibbs (G) = $822,00228 \text{ kcal/mês}$. É interessante notar que a molécula permanece estável nesta configuração devido a duas ligações de hidrogênio entre O26-H111 e O48-H109.

Figura 10 - Estrutura molecular otimizada utilizando o método com o nível de teoria B3LYP/6-31G (d,p).



Fonte: elaborado pelo autor

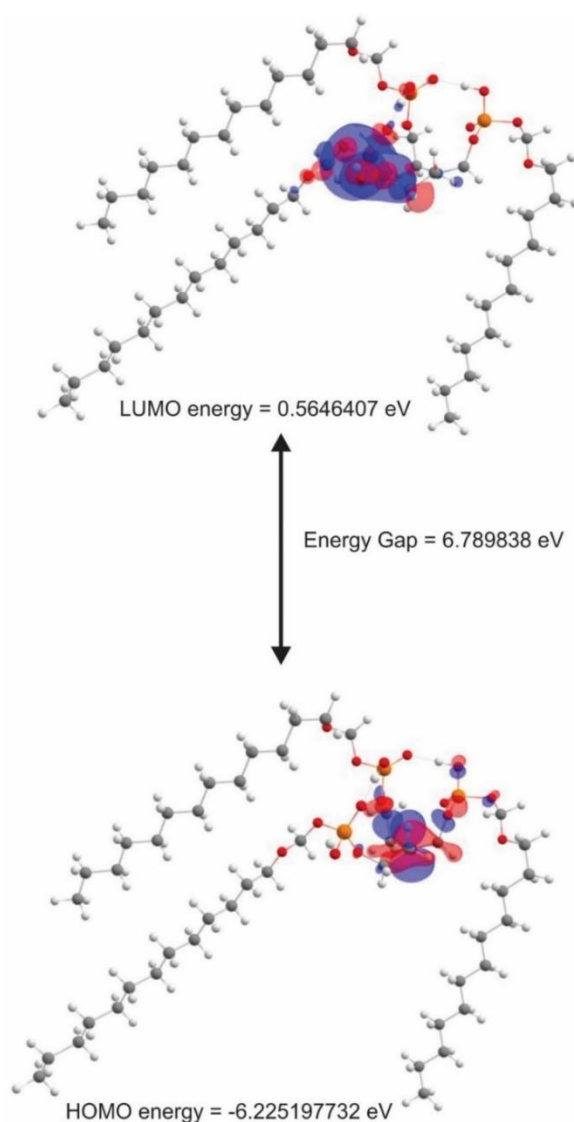
Os parâmetros quânticos derivados da DFT e sua aplicação na inibição da corrosão são reportados em diversos trabalhos (ZHANG, Q.H. et al 2019 e Dkhireche et al., 2020). Fukui reconheceu pela primeira vez a importância dos orbitais de fronteira como principais fatores que governam a facilidade das reações químicas e a estereosseletividade

do caminho da reação. É bem conhecido que a adsorção de um inibidor em uma superfície metálica pode ocorrer com base nas interações doador-aceitador entre os elétrons do composto heterocíclico e os orbitais d vagos dos átomos da superfície metálica. Com base na reatividade do orbital molecular de fronteira (Fig 11), a interação entre os níveis HOMO e LUMO de espécies orgânicas é a razão para a transição do elétron.

A energia HOMO está diretamente relacionada ao potencial de ionização e reflete a tendência da molécula de corrosão orgânica de ser atacada por um eletrófilo. A distribuição eletrônica do HOMO indica os locais na molécula que pode doar elétrons para um orbital aceitador. De acordo com a Fig 11, os orbitais de fronteira HOMO está localizado, principalmente sobre os átomos O2, O3, O4, O22, O43, C14, C18, C19, C40, N15, H16, H19, H20, H41, H42 e H44. Enquanto o LUMO indica a capacidade da molécula de aceitar elétrons, ou seja, indica os locais na molécula que podem aceitar elétrons de um átomo doador. O orbital de fronteira LUMO está localizado principalmente sobre os átomos O22, O26, O27, O29, O43, O47, O48, O112, C18, C19, C28, C32, C39, H20, H110 e P25. Portanto, na molécula do inibidor (PE), a presença dos heteroátomos (fósforo, oxigênio e nitrogênio) são relevantes no processo de adsorção no metal.

O valor calculado do orbital HOMO foi -6,225 eV e para o LUMO 0,5646407 eV. As moléculas orgânicas com valor de energia HOMO menos negativo exibem valores de potencial de ionização mais baixos e devem ter maior capacidade de doar elétrons, o que indica um melhor desempenho de adsorção e proteção de inibição da superfície metálica. Enquanto, para o LUMO, quanto menor o valor energético, maior sua eficiência de inibição, devido à capacidade da molécula de aceitar a densidade eletrônica do metal. O LUMO tem um volume maior que o HOMO, portanto, pode-se supor que, apesar da ligação química entre a molécula e a superfície do aço carbono ocorrer pelo HOMO interagindo com os orbitais d vazios do metal, o processo de adsorção também é controlado pela doação dos elétrons d para o LUMO da molécula pelo metal.

Figura 11 - Orbitais moleculares de fronteira calculados (HOMO e LUMO) com o gap de energia usando o conjunto de base funcional B3LYP e 6-31G (d, p)



Fonte: elaborado pelo autor

O gap de energia, $\Delta E = \text{LUMO} - \text{HOMO}$, pode se correlacionar com muitos sistemas (GECE, 2008), entretanto é importante ser avaliado a interação dos orbitais de fronteira com o metal. Com isso, foi aplicado o teorema de Koopman (1933), onde o potencial de ionização (I), afinidade eletrônica (A), a eletronegatividade (χ) e a dureza (η), podem ser definidos em termos da energia do HOMO e do LUMO (Eq 12-15) conforme Tabela 3.

Tabela 3 - Cálculo dos descritores de reatividade através do DFT com B3LYP 6-31G(d,p).

Descritores	Valor
HOMO (E_{HOMO}/eV)	-6,225
LUMO (E_{LUMO}/eV)	0,565
Energia ($\Delta E_{gap}/eV$)	6,789
Potencial de ionização (I/eV)	6,225
Afinidade Eletrônica (A/eV)	-0,565
Eletronegatividade (χ/eV)	2,830
Dureza Global (η/eV)	3,395
Maciez Global (S/eV ⁻¹)	0,295
Eletrofilicidade index (ω/eV)	0,590
Nucleofilicidade index (ε/eV^{-1})	1,70

Fonte: elaborado pelo autor

Para a ocorrência do processo de adsorção, há uma ligação entre o metal e a molécula do inibidor, o fluxo de elétrons poderá ocorrer do inibidor, que possui uma menor eletronegatividade, para o metal com maior eletronegatividade, até que os potenciais químicos se igualem. A fração de elétrons ΔN transferidos é dada segundo a equação 27:

$$\Delta N = \frac{\chi_{metal} - \chi_{inibidor}}{2(\eta_{metal} + \eta_{inibidor})} \quad (27)$$

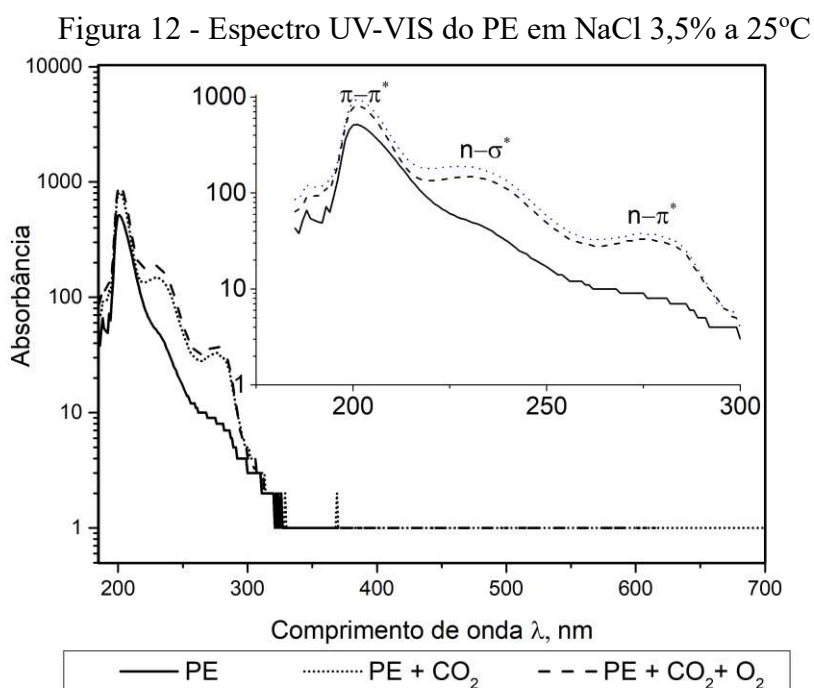
Onde χ_{metal} e η_{metal} são a eletronegatividade e a dureza absoluta do metal respectivamente, e $\chi_{inibidor}$ e $\eta_{inibidor}$ e a eletronegatividade e a dureza absoluta do inibidor, respectivamente. No cálculo da transferência de elétrons entre o ferro e a molécula de inibidor (ΔN), atribuiu-se um valor teórico de 7 eV mol⁻¹ para a eletronegatividade do ferro e um valor nulo para a dureza global do Fe. O valor calculado para ΔN foi 0,114.

De acordo com a literatura (WÖLL, 2007), se $\Delta N < 3,6$, o processo de inibição da corrosão ocorre pela transferência de elétrons do inibidor para o metal, por outro lado, se o valor encontrado é maior, ocorre transferência de elétrons do metal para o inibidor. Portanto, para a molécula PE, o valor de ΔN foi menor que o valor referência, indicando que há a transferência de elétrons do PE para o metal.

O processo de inibição ocorrerá porque a molécula pode atuar como nucleófilo e eletrófilo. Isso também pode ser visto usando a eletrofilicidade e o índice de nucleofilicidade. Um bom nucleófilo é caracterizado por altos valores do índice de nucleofilicidade e um bom eletrófilo é descrito por altos valores do índice de eletrofilia. A molécula apresenta um valor mais alto para o índice de nucleofilicidade ($\epsilon = 1,69523959$ eV) do que o índice de eletrofilicidade ($\omega = 0,589887$ eV). A capacidade de doação de elétrons para esta molécula também é importante para o processo de inibição de corrosão.

5.1.4 Espectrofotometria ultravioleta-visível

A espectroscopia UV-vis foi realizada para obter mais informações sobre as interações entre a molécula de corrosão no meio saturado com CO_2 e com $\text{CO}_2\text{-O}_2$. Uma solução de NaCl 3,5% com PE foi usada para estudar o comportamento do inibidor de corrosão na presença de CO_2 e $\text{CO}_2\text{-O}_2$. Para tanto, o gás foi borbulhado na solução por 1h, em seguida, realizada a amostragem, a fim de verificar as alterações ocorridas e a possível liberação do PE para o eletrólito.



Fonte: elaborado pelo autor

A Fig. 11 exibe a absorvância de éster de fosfato (PE), PE + CO_2 e PE + $\text{CO}_2\text{-O}_2$ na faixa de 185-700nm. PE exibe três bandas de absorção em 201, 232 e 278nm que são

uma indicação da presença de heteroátomos (N, O, S) (IZADI et al 2019). O borbulhamento do gás aumentou as bandas de absorção. Os picos de absorção observados em 201 e 278nm são atribuídos à vibração $\pi - \pi^*$ de P = O do grupo fosfato e vibração $n - \pi^*$ de grupos funcionais e transferências de carga intramolecular, respectivamente, e a transição $n \rightarrow \sigma^*$ devido à amina. A contaminação por O₂ não apresentou mudança no perfil da curva. Nenhum pico de absorção no espectro visível é observado.

5.2 Parte 02- Meio aquoso saturado com CO₂

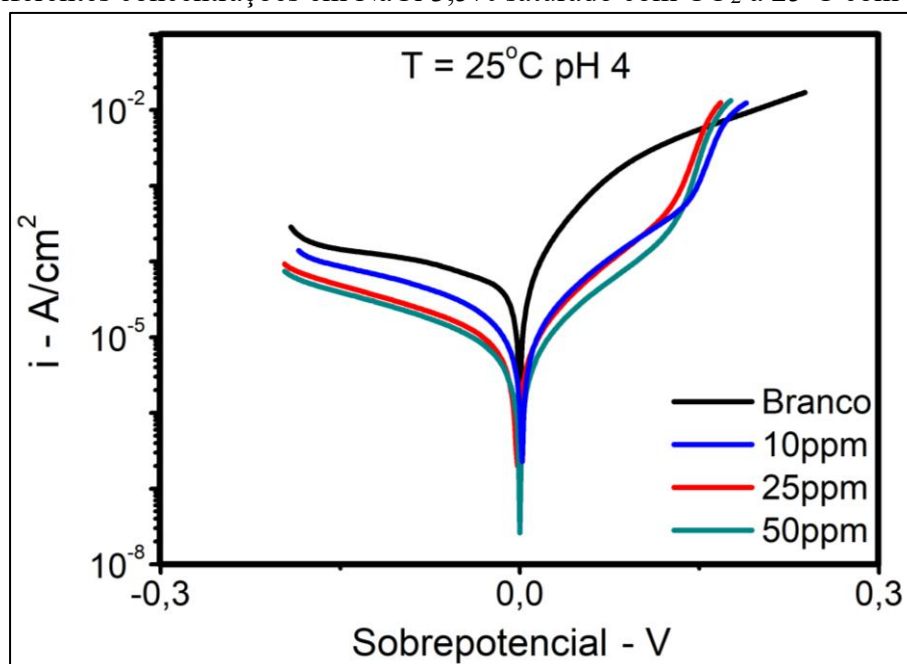
5.2.1 Desempenho do Inibidor

Os ensaios em meio saturado com CO₂ foram realizados para avaliação do éster de fosfato como inibidor de corrosão para definição dos parâmetros estudados no meio de CO₂ com contaminação por oxigênio.

5.2.1.1 Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização obtidas para o aço carbono AISI 1018 na ausência e presença de diferentes concentrações de inibidores de corrosão (éster de fosfato - PE) em solução saturada de CO₂ em 3,5% NaCl a 25 °C são retratadas na Fig. 13.

Figura 13 - Curvas de polarização para o aço carbono na presença de éster fosfato em diferentes concentrações em NaCl 3,5% saturado com CO₂ a 25°C com adição



Fonte: elaborado pelo autor

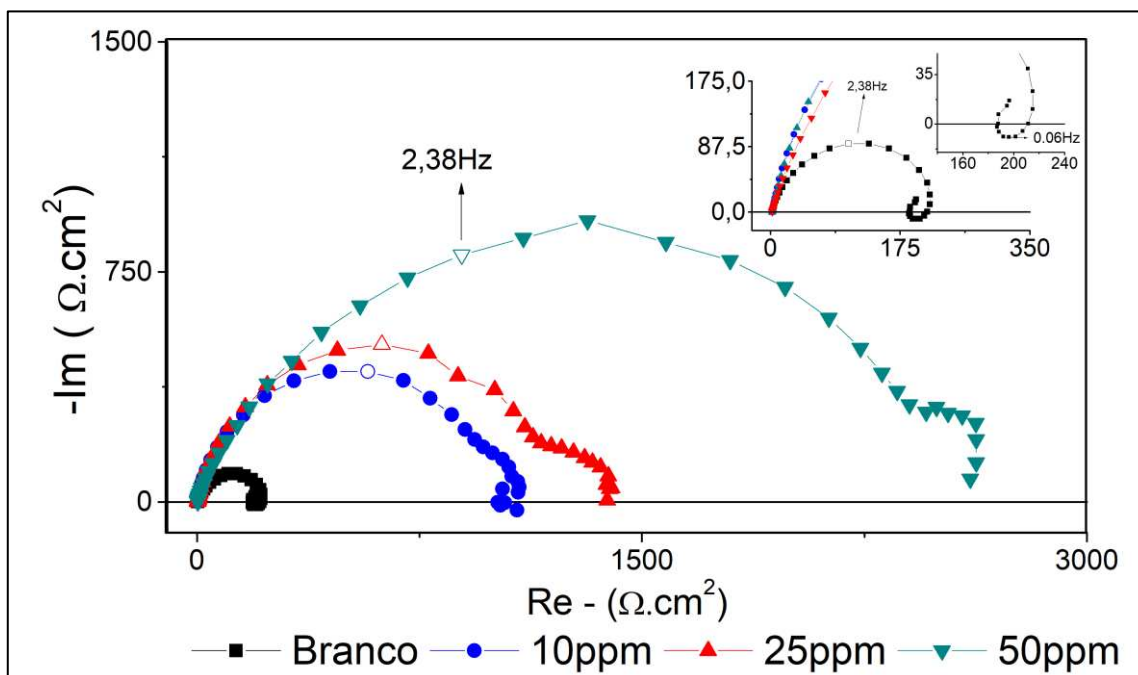
A partir da Figura 13, observa-se que há uma diminuição das densidades de corrente com o aumento da concentração de éster de fosfato em ambas as curvas anódicas e catódicas, indicando que o PE apresenta um bom poder de inibição tanto na dissolução anódica do aço carbono como a evolução catódica de hidrogênio. No ramo catódico, as curvas na presença do inibidor são paralelas às curvas na ausência do inibidor, indicando que as moléculas de inibidor não modificaram os processos. Porém, as curvas anódicas possuem comportamento diferente àquelas na ausência do inibidor, sugerindo que a adsorção de moléculas do inibidor altera o mecanismo de dissolução do aço carbono, onde o filme adsorvido na superfície metálica bloqueia os sítios anódicos, impede o contato metal/solução, com isso, retarda o processo de corrosão. (DESIMONE et al, 2011, FURTADO et al, 2019, HARUNA et al, 2018, ZHANG et al, 2011)

Ademais, nas curvas de polarização potenciodinâmica na presença de PE, observa-se uma mudança abrupta na inclinação do ramo anódico, bem como um aumento acentuado na densidade de corrente em um determinado potencial, chamado de potencial de desorção E_{des} , o que significa que as moléculas do inibidor começam a se desorver consideravelmente da superfície do metal e reduzem a eficiência de corrosão (DESIMONE et al, 2011, ZHANG et al, 2001).

5.2.1.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica -EIS

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi conduzida para investigar o desempenho de inibição do éster de fosfato no aço carbono AISI 1018. A Fig. 14 mostra os diagramas de Nyquist para o aço AISI 1018 em solução saturada com CO_2 em NaCl 3,5%, com e sem adição de PE a 25°C.

Figura 14 - Diagrama de Nyquist para o aço carbono na presença de éster fosfato em diferentes concentrações em NaCl 3,5% saturado com CO₂ a 25°C.



Fonte: elaborado pelo autor

O diagrama EIS para a amostra sem inibidor (branco) exibe três arcos distintos em diferentes frequências. Um arco capacitivo em uma faixa de frequência mais alta (atribuída ao relaxamento da dupla camada e transferência de carga), seguido por dois processos faradaicos: um loop indutivo e um loop capacitivo em frequências mais baixas. A presença do arco indutivo em todas as condições experimentais foi associada ao relaxamento dos FeOH_{ads} e não foi detectada participação direta do CO₂ no processo eletroquímico.

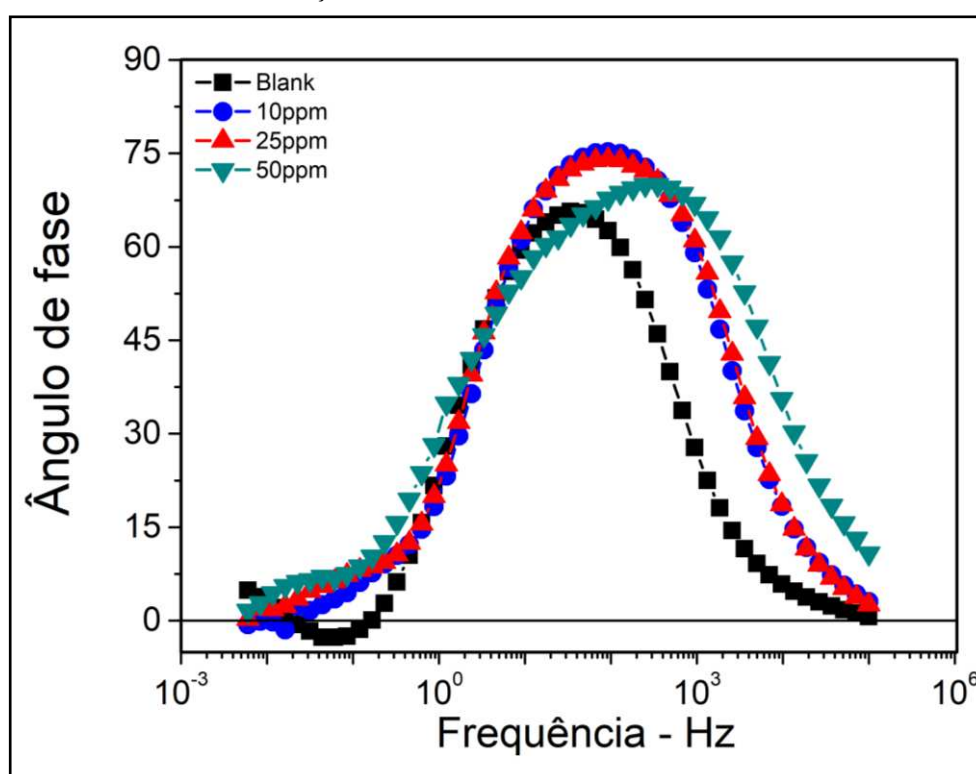
Esses trabalhos mostram que nem ânions, como cloreto ou sulfato, nem CO₂ podem substituir a água na superfície do eletrodo. Isto sugere que o loop indutivo aqui observado está relacionado ao relaxamento de FeOH_{ads}. (ALMEIDA et al, 2017).

Na presença de PE a 25°C, o gráfico de Nyquist mostra dois arcos capacitivos, um relacionado ao processo de transferência de carga e o segundo, em baixa frequência, pode estar relacionado ao processo de corrosão nas áreas onde o eletrólito penetra os poros do filme de inibidor (DESIMONE et al, 2011, PAOLINELLI et al, 2008). Adicionalmente, a adição de PE sugere a inibição dos processos faradaicos com o desaparecimento dos arcos indutivos em frequências mais baixas e um aumento significativo no diâmetro do primeiro

arcos capacitivo, com conseqüente aumento da resistência à transferência, indicando uma proteção contra a corrosão em meios com CO₂

Os dados de resposta da impedância eletroquímica também podem ser exibidos no diagrama de Bode fase, Fig 15. Comparando a condição na ausência de PE, o ângulo de fase aumenta com a adição de inibidor na região de frequência média. Além disso, observa-se na região de baixa frequência um novo processo, diferente do meio branco, referente ao segundo arco capacitivo, conforme observado no diagrama de Nyquist. (ZAHER et al, 2022).

Figura 15 - Diagrama de Bode para o aço carbono na presença de éster fosfato em diferentes concentrações em NaCl 3,5% saturado com CO₂ a 25°C



Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 4 - Parâmetros da Impedância Eletroquímica NaCl 3,5% saturado com CO₂ a 25°C.

	Conc. (ppm)	R _{ct} (Ω.cm ²) T 25°C	η (%) 25°C
3,5% NaCl	Branco	169,11 ± 25,05	
	10	1023,21 ± 232,84	83% ± 4
	25	1480,48 ± 182,95	89% ± 3
	50	2816,04 ± 131,81	94% ± 3

Fonte: elaborado pelo autor

Os parâmetros de impedância foram obtidos por extrapolação usando software NOVA 2.0 e a eficiência de inibição (% η) é dada na Tabela 4. Os valores de R_{ct} aumentam com o aumento da concentração de inibidor devido ao grau de cobertura em concentrações mais altas, corroborando com os resultados de polarização linear, confirmando que o éster de fosfato possui um ótimo desempenho anticorrosivo em meio de cloreto saturado com CO_2 .

O processo de inibição observado pode ser explicado por meio da presença do inibidor na solução alterando a composição da solução e a interface metálica e, portanto, a estrutura da dupla camada elétrica. Conforme as moléculas do inibidor se aproximam da superfície do aço, elas deslocam as moléculas de água que são adsorvidas na superfície do aço. A adsorção do inibidor ocorre uma vez que a energia de interação entre os átomos de ferro e o éster de fosfato é mais forte do que entre as moléculas de água e os átomos de ferro (FURTADO et al, 2019).

5.2.2 Ensaios de bancada – Efeito do teor de cloreto

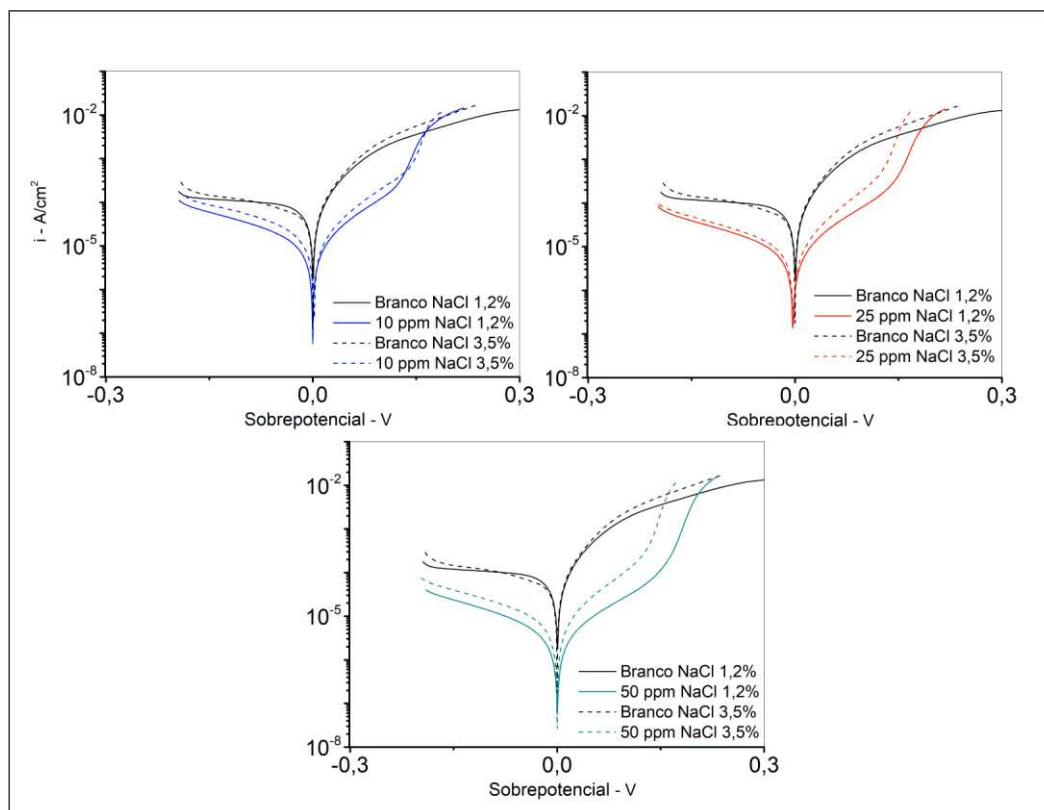
Para estudar o teor de cloreto no desempenho anticorrosivo do éster de fosfato, foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica em meio de NaCl 1,2% e 3,5% saturado com CO_2 a 25°C.

5.2.2.1 Polarização Potenciodinâmica

A figura 16 exibe as curvas de polarização referente aos ensaios com e sem adição de inibidor nas duas concentrações de cloreto avaliadas. Na condição sem inibidor, pode-se observar que as densidades de correntes estão bem próximas para as duas condições (NaCl 1,2% e 3,5%), comportamento explicado conforme citado anteriormente, onde em meio de CO_2 , a taxa de corrosão tende a aumentar até uma concentração de 2,5% e acima a corrosão atinge um patamar devido a redução da solubilidade do CO_2 , reduzindo as espécies potencialmente corrosivas disponíveis para a reação (LIU et al, 2014). No entanto, em potências acima de 0,04V (sobrepotencial), as densidades de corrente para o NaCl 1,2% ficam menores. As curvas com a adição de inibidor de corrosão possuem comportamentos diferentes quando comparadas as curvas sem PE. Observa-se uma

diminuição significativa nos valores de densidade de corrente a partir da concentração inicial estudada de 10ppm, sendo reduzida um pouco mais à medida que a concentração de inibidor aumenta. Além disso, observa-se nas curvas que o potencial de desorção foram desviados para valores mais negativos com o aumento do teor de cloreto no meio.

Figura 16 - Curva de Polarização comparativa em meio de cloreto saturado com CO₂ pH 4 a 25°C



Fonte: elaborado pelo autor

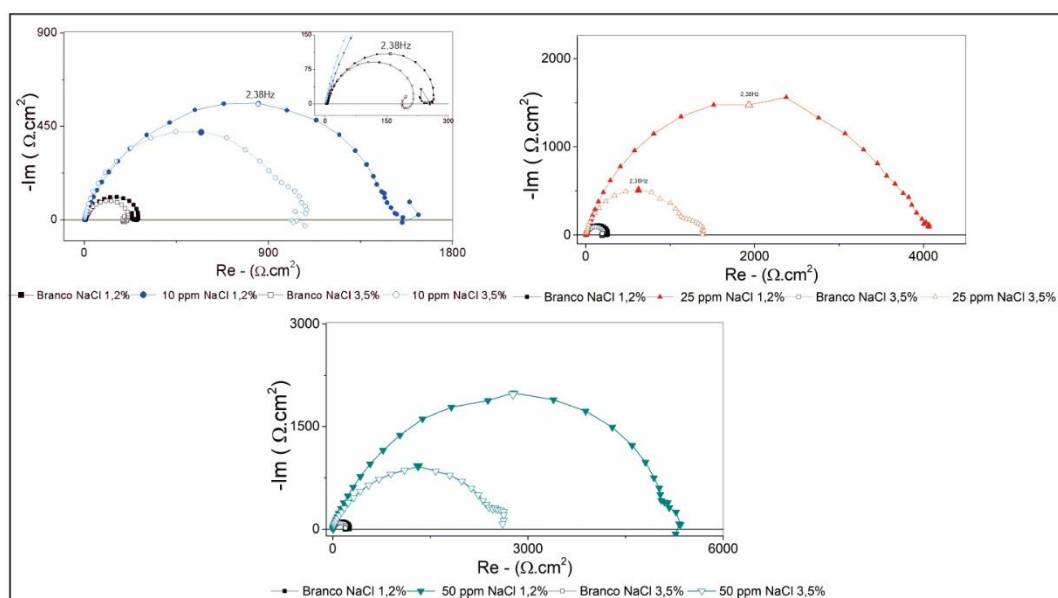
5.2.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica -EIS

Os diagramas de Nyquist foram obtidos para o aço AISI 1018 em solução aquosa saturada com CO₂ em NaCl 1,2% e 3,5%, com e sem adição de PE a 25°C (Fig 17). Na condição sem inibidor em ambas as concentrações de cloreto avaliadas, é possível observar o mesmo perfil, aos quais exibem três arcos distintos já discutido no item 5.1.1.2. Os diâmetros dos semicírculos são discretamente menores para o meio de NaCl 3,5%, corroborando com o resultado obtido na polarização, onde o aumento do teor de cloreto pode ocasionar na redução da solubilidade do CO₂ (LIU et al, 2014). Os diagramas com adição do éster de fosfato exibem diâmetros do arco capacitivo distintos, onde o aumento

na concentração de cloreto, reduziu o valor de resistência a transferência de carga, porém não modificou o perfil do arco.

Os diagramas de Bode, figura 18, mostram que tanto para o meio na ausência e presença de inibidor, os processos para as duas concentrações de cloreto são iguais, confirmando que o teor de cloreto não modificou as reações anódicas e catódicas. Os diagramas na presença de inibidor apresentaram um aspecto mais largo e um maior valor do ângulo de fase em comparação ao meio sem adição, indicando uma maior quantidade de moléculas de inibidor aderidas, tornando a superfície mais homogênea. Como também, a redução do teor de cloreto 3,5% para 1,2%, provocou um pequeno aumento nos ângulos de fase. Ademais, observa-se na região de baixa frequência um novo processo ocorrendo, o qual está mais definido na concentração de 50 ppm.

Figura 17 - Diagramas de Nyquist comparativo em meio de cloreto saturado com CO_2 pH 4 a 25°C



Fonte: elaborado pelo autor

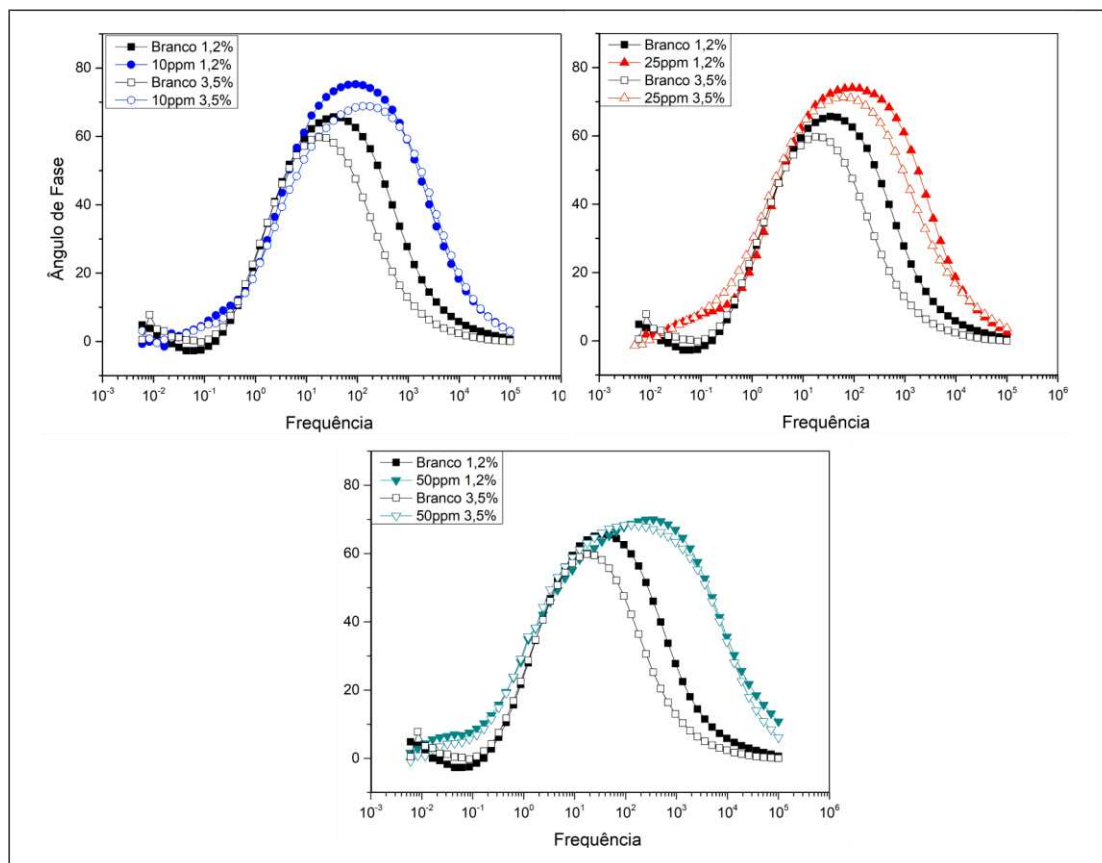
Portanto, conforme discutido, as moléculas de PE inibem o processo faradáico do arco indutivo em ambas as concentrações de cloreto. Além disso, o aumento do teor de cloreto reduziu o valor da resistência desse filme, entretanto não reduziu a eficiência de inibição. Os parâmetros obtidos da resposta de impedâncias estão listados na tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros da impedância em meio de cloreto saturado com CO₂ pH 4 a 25°C

	Conc. (ppm)	R _{ct} (Ω.cm ²) T 25°C	η(%) 25°C
3,5% NaCl	Branco	169,11 ± 25,05	
	10	1023,21 ± 232,84	83% ± 4
	25	1480,48 ± 182,95	89% ± 3
	50	2816,04 ± 131,81	94% ± 3
1,2% NaCl	Branco	285,44 ± 17,30	
	10	1482,78 ± 125,68	81% ± 2
	25	4006,01 ± 263,70	93% ± 0
	50	4338,81 ± 835,12	93% ± 2

Fonte: elaborado pelo autor

Figura 18 - Diagramas de Bode comparativos em meio de cloreto saturado com CO₂ pH 4 a 25°C



Fonte: elaborado pelo autor

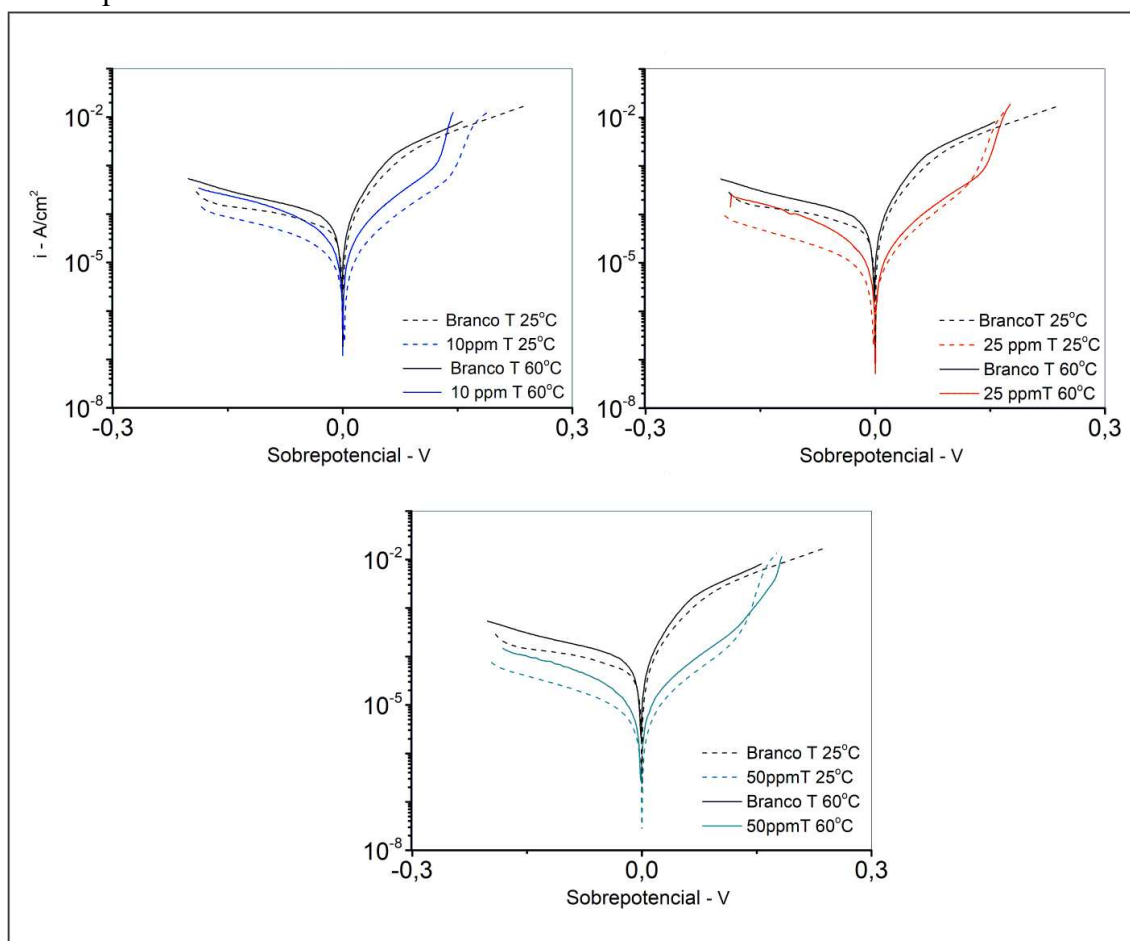
5.2.3 Ensaios de bancada – Efeito da temperatura

Para avaliar o efeito da temperatura do desempenho do éster de fosfato na proteção do aço carbono contra a corrosão foram feitos ensaios de eletroquímicos (PDP e EIS) em meio de cloreto (NaCl 3,5%) saturado com CO₂ nas temperaturas de 25°C e 60°C.

5.2.3.1 Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização foram plotadas para cada concentração de inibidor nas temperaturas de 25°C e 60°C (Figura 19) em NaCl 3,5% pH 4. A temperatura é um parâmetro determinante na dissolução anódica do aço carbono, devido, geralmente, acelerar todos as etapas envolvidas no processo de corrosão, e consequentemente sua taxa

Figura 19- Curva de polarização comparativa em meio de NaCl 3,5% saturada com CO₂ nas temperaturas de 25 e 60°C



Fonte: elaborado pelo autor

de corrosão. Isto pode ser confirmado pelas curvas, onde verifica-se um aumento nas densidades de corrente nos ensaios na ausência e presença de inibidor com o aumento da temperatura (DESIMONE et al, 2011, NESIC, 2007).

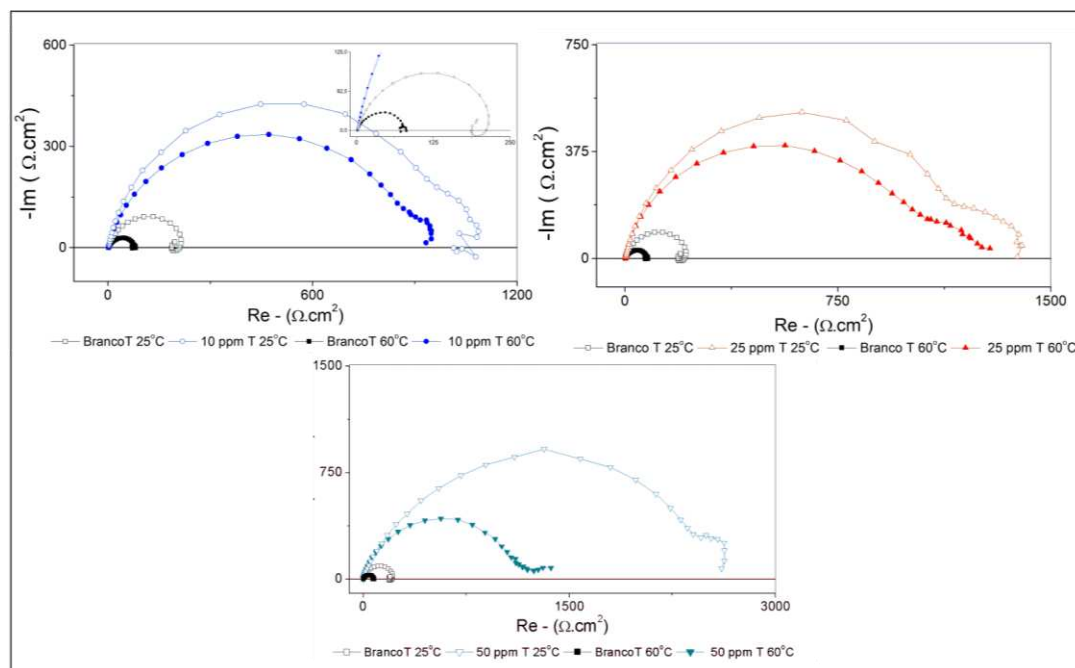
O efeito da temperatura nos ensaios com adição do inibidor é um pouco diferente, pois muitas alterações ocorrem na superfície do aço, tais como, rápido ataque; ou o próprio inibidor sofre decomposição e/ou rearranjo (BENTISS et al, 2005). Por conseguinte, o aumento da temperatura contribui com processo de desorção, embora o aumento da densidade da corrente tenha sido discreto, indicando que as moléculas de éster de fosfato protegem a superfície contra o ataque da corrosão e possui uma boa estabilidade na faixa de temperatura estudada.

Os resultados de eficiência mostram um ótimo desempenho anticorrosivo, na temperatura de 60°C, o aumento inicial da concentração de PE levou a um aumento na $\eta\%$, até atingir o máximo em 25 ppm. Logo, a adição de uma quantidade na concentração do éster de fosfato, não modificou a eficiência de inibição. Logo, a superfície do metal é considerada coberta por uma camada protetora e a adição de moléculas de inibidor não contribui consideravelmente para a proteção. Este comportamento é explicado que, a 60°C, a solução atingiu a concentração micelar crítica (CMC) entre 25 e 50 ppm. (PAKIET et al, 2018). Os resultados mostram que o aumento da temperatura reduziu a CMC, assim ocorreu uma redução no grau de hidratação da parte polar da molécula de éster de fosfato (MINATTI E ZANETTE, 1996).

5.2.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica -EIS

Os diagramas EIS para as amostras sem inibidor para ambas as temperaturas (Fig. 20) exibem três arcos distintos em diferentes frequências, conforme discutido no item 5.2.1.2.(ALMEIDA et al, 2017). Na presença de PE a 25°C, conforme discutido anteriormente, o gráfico de Nyquist mostra dois arcos capacitivos. Enquanto a 60°C, há um semicírculo e um segundo arco não bem definido em baixa frequência. (FERNANDES *et al*, 2019). Observa-se que o aumento da temperatura diminui o diâmetro do semicírculo, o que indica maiores taxas de corrosão.

Figura 20 - Diagramas de Nyquist comparativo NaCl 3,5% saturado com CO₂ em diferentes concentrações de éster fosfato 25 e 60 °C



Fonte: elaborado pelo autor

Os parâmetros de impedância foram obtidos por extrapolação usando software NOVA 2.0 e a eficiência de inibição (% η) é dada na Tabela 6. Os valores de R_{ct} aumentam com a concentração devido ao grau de cobertura da superfície metálica pelo filme depositado. O aumento da temperatura não afetou de forma significativa a eficiência de inibição, indicando que as moléculas do inibidor possuem boa eficiência no processo de adsorção mesmo em temperaturas maiores.

Além disso, é observado que a 60°C, os valores de R_{ct} são muito próximos para concentrações de 25 e 50 ppm, onde o aumento na concentração de moléculas de éster de fosfato não conferiu um maior poder de inibição.

Tabela 6 - Parâmetros da impedância para o aço carbono em meio de NaCl 3,5% saturado com CO₂ em diferentes concentrações de éster de fosfato a 25 e 60°C

Conc. (ppm)		R_{ct} ($\Omega.cm^2$) T 25°C	η (%) 25°C	R_{ct} ($\Omega.cm^2$) T 60°C	η (%) 60°C
3,5% NaCl	Branco	169,11 ± 25,05		78,00 ± 15,23	
	10	1023,21 ± 232,84	83% ± 4	1105,51 ± 125,24	93% ± 1
	25	1480,48 ± 182,95	89% ± 3	886,0 ± 284,77	91% ± 3
	50	2816,04 ± 131,81	94% ± 3	800,77 ± 191,52	90% ± 2

Fonte: elaborado pelo autor

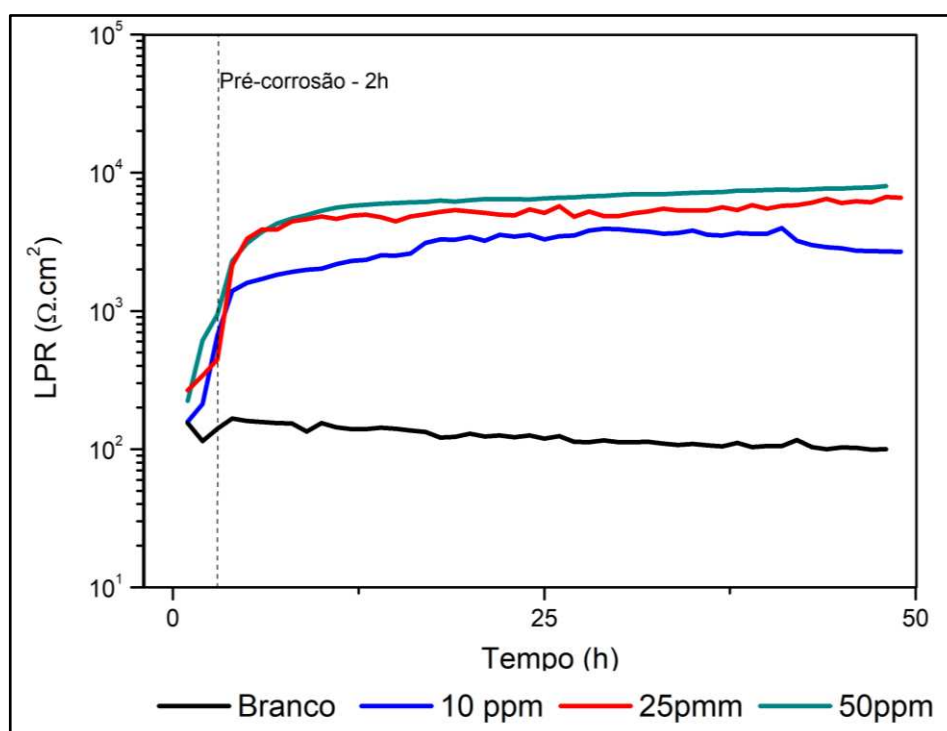
5.2.4 Bubble Test

5.2.4.1 Partição do Inibidor

O Bubble test foi realizado com o objetivo de avaliar o desempenho do inibidor em condições hidrodinâmicas mais brandas, onde foram obtidos resultados de resistência à polarização, partição do inibidor e persistência do filme em solução (NaCl 3,5% e QAV. BSW= 20%; com agitação de 300rpm e 30°C) saturada com CO₂ à pressão atmosférica.

Os resultados de LPR estão exibidos na Figura 21. A adição do inibidor ocorreu após duas horas de pré corrosão, onde o produto foi injetado na fase óleo (QAV) e um aumento da resistência a corrosão é observado com o aumento da concentração, devido a uma boa natureza de particionamento das moléculas ativas do produto (ROJAS-FIGUEROA E FAIRUZOV, 2002). Adicionalmente, o valor de LPR aumenta com o tempo de duração do ensaio, indicando que as moléculas de inibidor formam um filme persistente, protegendo o metal contra a corrosão. Com exceção da concentração de 10ppm que demonstra um leve aumento da resistência a polarização e a partir de 40 horas, há uma redução, atingindo valores próximos a condição sem inibidor.

Figura 21- Resultado de LPR obtidos para o aço carbono em meio de NaCl 3,5% saturado com CO₂ em diferentes concentrações de éster de fosfato a 30°C.



Fonte: elaborado pelo autor

Vale salientar que podemos também obter do teste a cinética de atuação das moléculas de inibidor, ou seja, o tempo necessário para os componentes ativos formarem um filme protetor. Os resultados mostram um tempo de atuação bom, em torno de 2h, garantindo uma condição de proteção favorável para os dutos de petróleo em condições de meio saturadas com CO₂.

5.2.4.2 Taxa de Corrosão – Teste Gravimétrico

A influência da temperatura, pH e teor de cloreto na eficiência do inibidor foi estudada por meio de ensaio de perda de massa em meio de NaCl 1,2 e 3,5% saturado com CO₂ nas temperaturas de 30 e 60°C; pH 4 e 6 e foi dividido em três partes conforme tabela 7. Os valores de taxa de corrosão (TC) foram obtidos após 48 horas de imersão.

Tabela 7 - Esquema da análise do procedimento experimental

Parte 1	Efeito da Temperatura	NaCl 1,2% pH 4 T 30 °C e T 60 °C NaCl 3,5% pH 4 T 30 °C e T 60 °C
Parte 2	Efeito do pH	NaCl 1,2% T 30 °C pH 4 e 6 NaCl 3,5% T 30 °C pH 4 e 6
Parte 3	Efeito do teor de Cl ⁻	pH 4 T 30 °C NaCl 1,2% e 3,5% pH 6 T 30 °C NaCl 1,2% e 3,5%

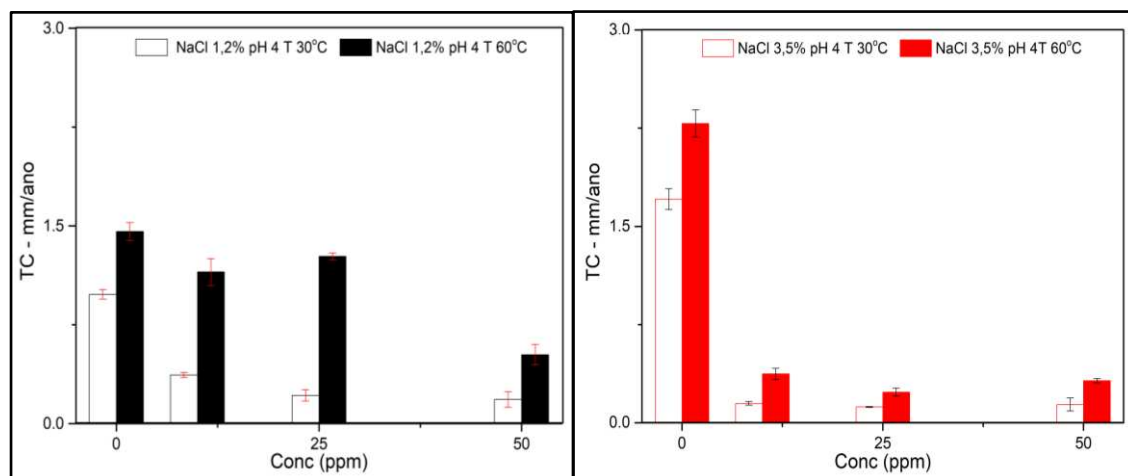
Fonte: elaborado pelo autor

Parte 1 - Efeito da Temperatura

Na Figura 22 exibe os gráficos de barras com os valores de taxa de corrosão para o estudo do efeito da temperatura. Em ambas as soluções de cloreto na ausência de PE, observa-se um aumento da taxa de corrosão com a temperatura. Na corrosão do aço carbono, o principal produto de corrosão em meio saturado com CO₂ é o FeCO₃. Em valores baixos de pH (a solubilidade do FeCO₃ é alta), um aumento na temperatura acelera tanto o transporte de massa do meio da solução, quanto na cinética das reações químicas e eletroquímicas na interface metal-eletrólito. Essa camada de produto de corrosão apresenta alta solubilidade e alta porosidade, causando aumento da taxa de corrosão. (RIZZO et al, 2020). Os resultados obtidos após ensaio de Bubble Test mostraram que

em NaCl 1,2% sem adição de PE, a taxa de corrosão aumentou de 0,53mm/ano para 1,46mm/ano e em NaCl 3,5% aumentou de 1,71mm/ano para 2,28mm/ano.

Figura 22 - Efeito da Temperatura - Resultado de taxa de corrosão para o aço carbono após o ensaio Bubble test em meio de cloreto 1,2 e 3,5% saturado com CO₂ a 30 e 60°C.



Fonte: elaborado pelo autor

Com a adição de éster de fosfato, há a redução das taxas de corrosão em todas as condições avaliadas. Em NaCl 3,5%, as moléculas de inibidor formam um filme resistente adsorvido na superfície metálica e com o aumento da temperatura, a taxa de corrosão não aumentou significativamente. Entretanto, em meio de NaCl 1,2%, houve uma maior redução da eficiência com a temperatura nas concentrações de 10 e 25ppm, e o máximo de eficiência foi a 50ppm de 64% (tabela 8). Com o aumento da temperatura, há um desfavorecimento do processo de adsorção do inibidor no aço carbono, em contrapartida, as moléculas possuem maior mobilidade e a solução eletrolítica maior condutividade, desse modo, com uma maior disponibilidade de inibidor, 50ppm, pode-se observar uma maior eficiência de inibição (XIANG et al., 2013). Portanto, as moléculas de éster de fosfato protegem a superfície contra o ataque da corrosão e possui uma boa estabilidade na faixa de temperatura estudada.

Tabela 8 - Eficiência de inibição do éster de fosfato após o ensaio Bubble test em meio de cloreto saturado com CO₂

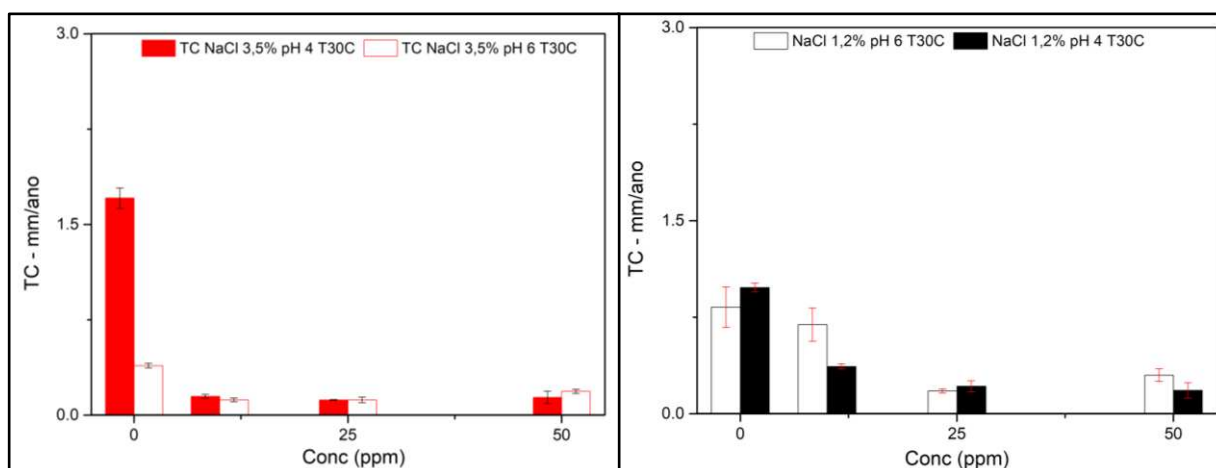
		Conc. (ppm)	η (%) 30°C	η (%) 60°C			η (%) 30°C	η (%) 60°C
3,5% NaCl pH 4	Branco		-	-	1,2% NaCl pH 4			-
	10	91% ± 2	84% ± 1	61% ± 3		21% ± 2		
	25	93% ± 1	90% ± 2	78% ± 1		13% ± 1		
	50	92% ± 3	86% ± 1	81% ± 2		64% ± 1		

Fonte: elaborado pelo autor

Parte 2 - Efeito do pH

A corrosão do aço carbono está relacionada com o pH do meio devido influenciar as reações eletroquímicas de dissolução do ferro, como também a precipitação de camadas protetoras que estão ligadas aos fenômenos de transporte de massa (NAZARI et al 2010). A Figura 23 estão retratadas as taxas de corrosão para os dois pH avaliados, 4 e 6. O gráfico revela uma redução na taxa de corrosão com o aumento do pH do meio em ambos os teores de cloreto para a solução sem inibidor (TANUPABRUNGSUN et al 2013).

Figura 23 - Efeito do pH - Taxa de corrosão para o aço carbono após o ensaio Bubble Test em meio de cloreto saturado com CO₂ a 30°C pH 4 e 6.



Fonte: elaborado pelo autor

Na tabela 9, os resultados revelam que para ambas as soluções de NaCl, o éster de fosfato reduziu sua eficiência de inibição com o aumento do pH, exibindo melhor desempenho em pH mais ácido.

Tabela 9 - Eficiência de inibição do éster de fosfato após o ensaio Bubble Test em meio de cloreto saturado com CO₂ a 30°C pH 4 e 6.

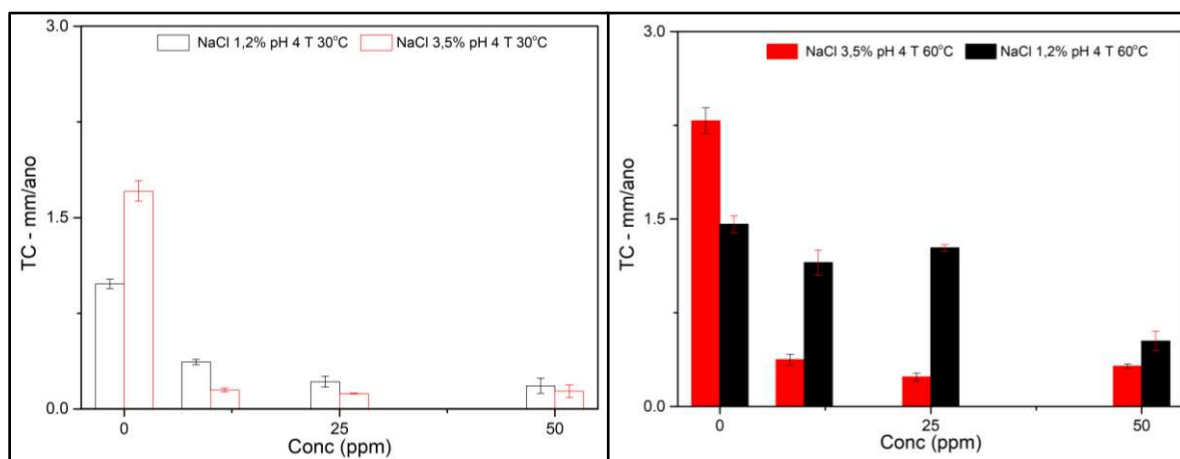
	Conc. (ppm)	η (%) pH 4	η (%) pH 6		η (%) pH 4	η (%) pH 6
3,5% NaCl T 30°C	Branco	-	-	1,2% NaCl T 30°C		-
	10	92% ± 2	69% ± 1		61% ± 3	16% ± 1
	25	93% ± 1	69% ± 2		78% ± 1	79% ± 3
	50	92% ± 3	52% ± 1		81% ± 2	64% ± 3

Fonte: elaborado pelo autor

Parte 3 - Efeito do teor de Cl⁻

Outro fator que pode influenciar na corrosão do aço carbono e no desempenho anticorrosivo de inibidores é o teor de cloreto na solução. Na figura 24, estão expostas as taxas de corrosão para as soluções de NaCl 1,2 e 3,5% nas temperaturas de 30 e 60°C. Observa-se que os valores de taxa de corrosão aumentam de 0,53 para 1,71 mm/ano na temperatura de 30°C e de 1,46 para 2,28 mm/ano na temperatura de 60°C para a condição sem inibidor. De acordo com a literatura, o aumento da salinidade do meio provoca um aumento da condutividade das espécies potencialmente oxidantes, promovendo um processo de degradação maior. (ELGADDAFI et al., 2016)

Figura 24 - Resultado de taxa de corrosão para o aço carbono após o ensaio Bubble Test em meio de cloreto saturado com CO₂ a 30 e 60 °C pH 4.



Fonte: elaborado pelo autor

Entretanto, os resultados com adição de éster de fosfato apresentaram um comportamento inverso, onde meio com menor teor de cloreto obteve um desempenho inferior. Na tabela 10 estão os valores de eficiência de inibição calculados a partir das taxas de corrosão. Em solução de NaCl 1,2%, as menores eficiências podem estar relacionadas com uma menor condutividade do eletrólito (QU et al, 2011), a qual dificulta a mobilidade do inibidor, e conseqüentemente poucas moléculas de éster de fosfato atingem a superfície metálica (ZHANG et al, 2003). Dessa forma, o aumento da concentração de cloreto, 3,5%, apresentou menores taxas de corrosão com a adição do inibidor em todas as concentrações.

Tabela 10 - Eficiência de inibição do éster de fosfato após o ensaio Bubble Test em meio de cloreto saturado com CO₂ a 30 e 60°C pH 4.

		Conc. (ppm)	η (%) NaCl 1,2%	η (%) NaCl 3,5%		
pH 4 T 30°C	Branco	-	-	pH4 T 60°C	-	-
	10	61% ± 3	91% ± 2		21% ± 2	84% ± 1
	25	78% ± 1	93% ± 1		13% ± 1	90% ± 2
	50	81% ± 2	92% ± 3		64% ± 1	86% ± 1

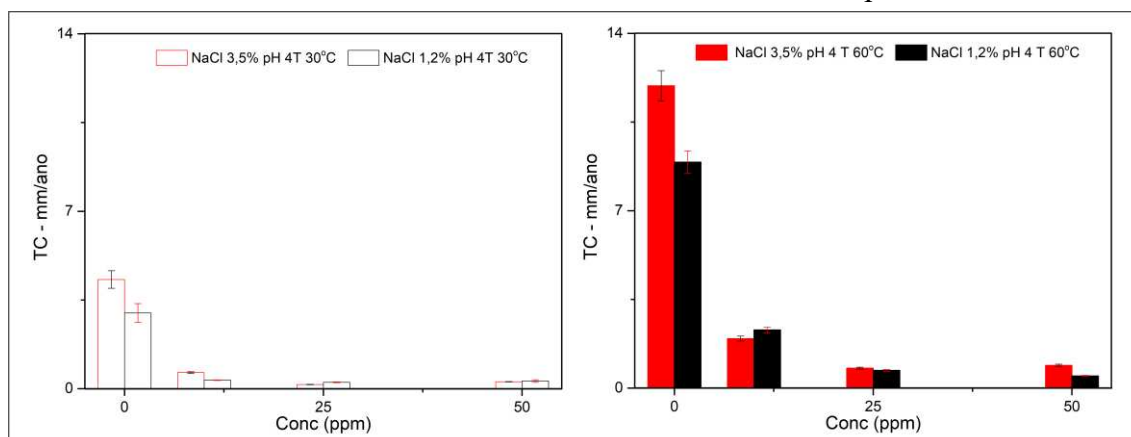
Fonte: elaborado pelo autor

5.2.5 Autoclave (HPHT)

Por último, foi avaliado o desempenho do éster de fosfato quando submetido à pressão de 10bar de CO₂ com a finalidade de simular em laboratório as condições de sistemas de transporte de petróleo em campo. As condições testadas foram em NaCl 1,2 e 3,5% saturado com CO₂ nas temperaturas de 30 e 60°C; pH 4 e 6, nas mesmas condições do ensaio Bubble, entretanto a duração foi de 24 horas devido a maior agressividade do efeito da pressão.

Na figura 25, avalia-se o efeito da concentração de sal no desempenho anticorrosivo do éster de fosfato (PE). A adição de éster de fosfato diminuiu expressivamente a taxa de corrosão do aço carbono a partir de 10ppm de concentração, entretanto a uma pressão parcial de 10bar, o parâmetro não exerceu influência. Comportamento distinto dos resultados exposto na seção anterior.

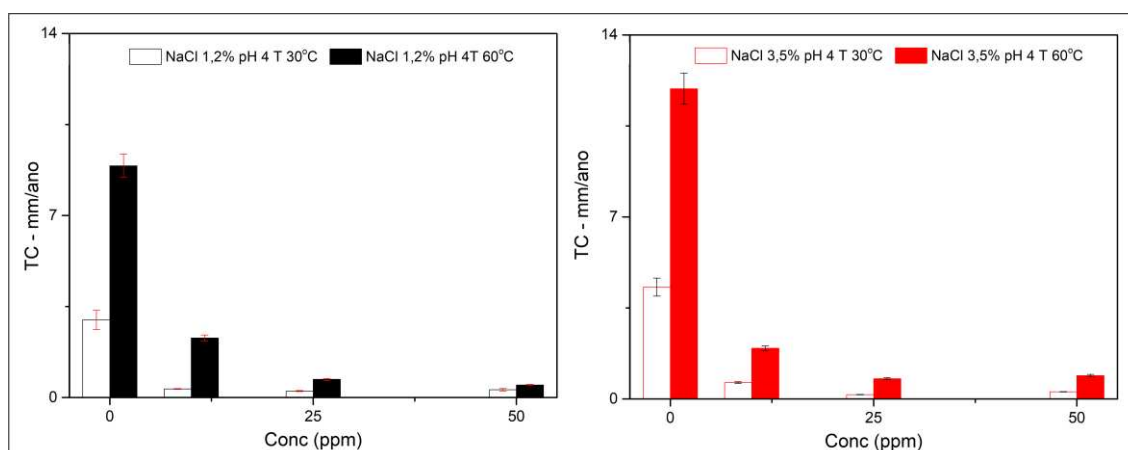
Figura 25 – Efeito do cloreto - Resultado de taxa de corrosão para o aço carbono após ensaio em autoclave em meio de cloreto saturado com CO₂ a 30°C pH 4.



Fonte: elaborado pelo autor

É sabido que em baixas concentrações de sal, há um aumento na condutividade específica com o aumento da pressão parcial de CO₂, devido aos íons adicionais provenientes da dissociação do ácido carbônico (ELGADDAFI et al., 2016). Por outro lado, quando a salinidade é alta, esse efeito é menor, pois a solubilidade de CO₂ irá contribuir pouco na condutividade total, o que poderia justificar valores próximos de condutividade para os dois teores de cloreto utilizados (LIU et al, 2014). Com isso, semelhante mobilidade do inibidor nas soluções e, portanto, valores de eficiência de corrosão próximo (tabela 13).

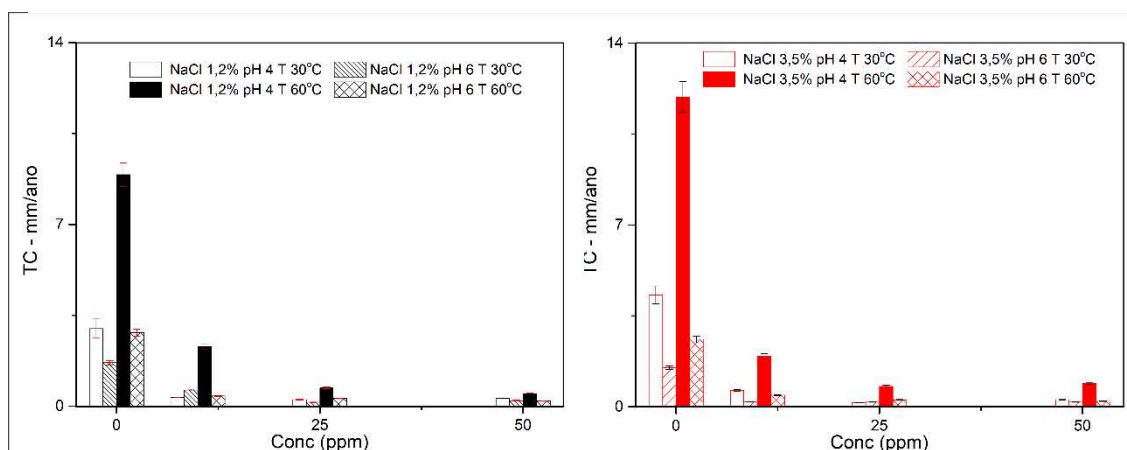
Figura 26- Efeito da temperatura - Resultado de taxa de corrosão para o aço carbono após ensaio em autoclave em meio de cloreto saturado com CO₂ a 30 e 60°C pH 4.



Fonte: elaborado pelo autor

A taxa de corrosão para as temperaturas 30 e 60°C em meio de NaCl 1,2 e 3,5% estão na Figura 25. O gráfico de barra mostra que tanto na concentração de 1,2% como na 3,5% o aumento da temperatura gerou um aumento na taxa de corrosão. De uma forma geral, a temperatura acelera todos os processos relacionados com a corrosão. Além disso, na faixa de temperatura testadas e pH baixo, a literatura sugere que a camada de FeCO_3 formada é amorfa e não compacta, gerando uma porosidade que permite a penetração do eletrólito e a continua dissolução (RIZZO et al, 2020). Entretanto, o éster de fosfato mostrou uma boa eficiência mesmo sob o efeito de pressão e temperatura, a qual obteve para NaCl 1,2% 60°C uma eficiência de 95% na concentração de 50ppm e para NaCl 3,5% 60°C 93% para a concentração de 25ppm (tabela 11).

Figura 27- Efeito do pH - Resultado de taxa de corrosão para o aço carbono após ensaio em autoclave em meio de cloreto saturado com CO_2 a 30 e 60°C pH 4 e 6.



Fonte: elaborado pelo autor

Por último foi estudado a influência do pH na eficiência de inibição e taxa de corrosão. O aumento no pH reduziu os valores de taxas de corrosão, como mostra a figura 26. A literatura relata que em pH 6, a solubilidade do Fe^{2+} reduz 100 vezes (BARKER, 2012), podendo ocorrer a precipitação de uma camada FeCO_3 , compacta que atua como um filme protetor. Contudo, o éster de fosfato mostrou eficiência semelhante para os meios em pH 4 e pH 6 (tabela 13).

Tabela 11 - Eficiência de inibição do éster de fosfato após o ensaio em autoclave em meio de cloreto saturado com CO₂ a 30 e 60°C pH 4 e 6.

		Conc. (ppm)	η (%) 30°C	η (%) 60°C			η (%) 30°C	η (%) 60°C
3,5% NaCl pH 4	Branco		-	-	1,2% NaCl pH 4			-
	10		85% ± 2	84% ± 1		89% ± 2	74% ± 1	
	25		96% ± 1	93% ± 1		92% ± 1	92% ± 2	
	50		94% ± 2	92% ± 2		90% ± 2	95% ± 3	
3,5% NaCl pH 6	Branco		-	-	1,2% NaCl pH 6		-	-
	10		88% ± 1	83% ± 3		81% ± 2	86% ± 3	
	25		88% ± 2	90% ± 1		91% ± 3	90% ± 2	
	50		88% ± 3	92% ± 2		93% ± 1	93% ± 1	

Fonte: elaborado pelo autor

5.2.6 Isotermas de adsorção

Os dados de perda de massa (BT) e da técnica impedância foram usados para calcular a cobertura de superfície (θ) e, em seguida, ajustados a isotermas: Langmuir, Freundlich, Frumkin e Temkin. A melhor correlação encontrada foi para a isoterma de adsorção de Langmuir:

$$\frac{C}{\theta} = C + \frac{1}{K_{ads}} \quad (28)$$

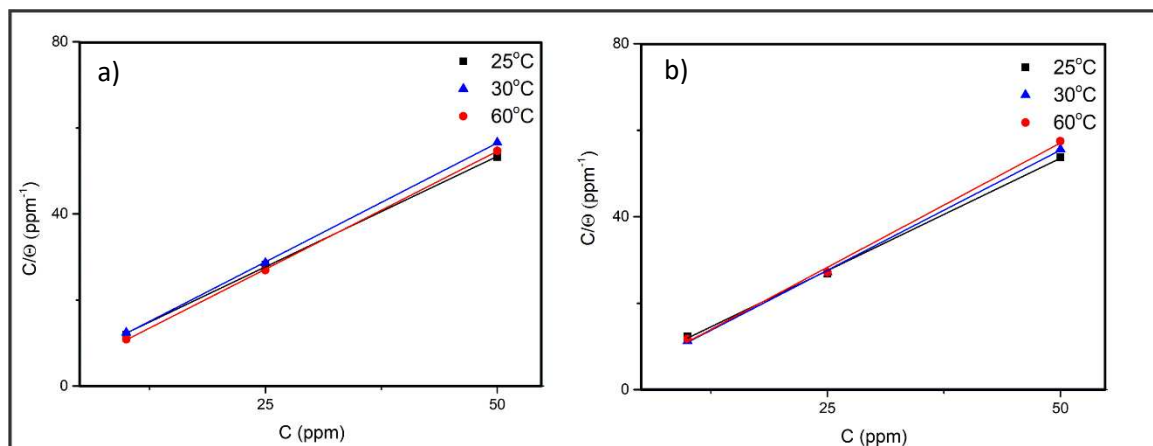
onde K_{ads} é a constante de equilíbrio para o processo de adsorção, θ é o grau de cobertura da superfície e C é a concentração do inibidor. Um gráfico de C / θ versus C foi plotado para obter uma linha reta (Fig.28).

Os valores de K_{ads} podem ser obtidos a partir da interceptação das linhas no eixo C / θ . Como a massa molar do PE é desconhecida, o valor de (ΔG°_{ads}) não pôde ser calculado.

Parâmetros termodinâmicos são muito importantes para entender os diferentes valores de eficiência obtidos após os experimentos. Assim, utilizando os resultados dos ensaios de variação da temperatura foram calculados os valores de energia de ativação (E_a) pela equação de Arrhenius (Equação 29):

$$\ln R_p = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (29)$$

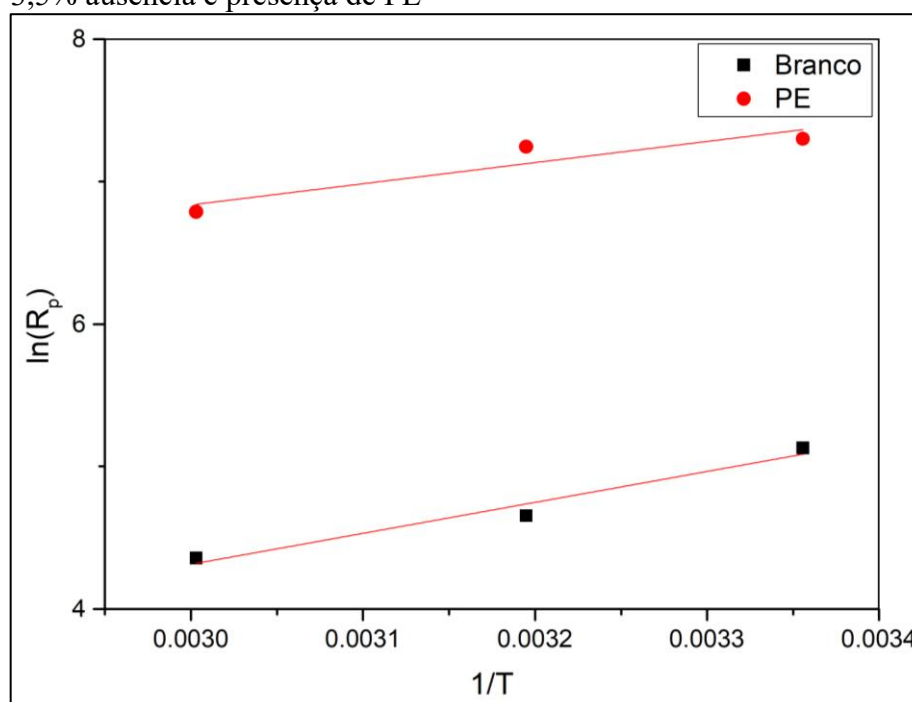
Figura 28 - Isoterma de Langmuir para aço carbono em solução saturada com CO₂ de NaCl a) 3,5% e b) 1,2% e para o éster fosfato.



Fonte: elaborado pelo autor

onde R_p é a resistência a polarização, E_a é a energia de ativação, A é o fator de frequência, T é a temperatura absoluta e R é a constante molar dos gases. Os gráficos de Arrhenius ($\ln R_p$ vs. $1/T$) em ausência e presença de PE são mostrados na Figura 29.

Figura 29 - Gráfico de Arrhenius para o aço carbono em solução de NaCl 3,5% ausência e presença de PE



Fonte: elaborado pelo autor

A energia de ativação (E_a) para corrosão do aço carbono em meio com CO_2 na ausência de PE foi de 18,07 kJ/mol, enquanto na presença de 50 ppm de PE foi de 29,69 kJ/mol. A energia de ativação (E_a) na presença de PE é maior em comparação com o branco, sugerindo que a adsorção da molécula inibidora na superfície do metal pode ser física e indica a maior barreira energética à reação de corrosão na presença de PE. Geralmente, uma barreira de energia mais alta reflete uma reação de corrosão mais difícil. Um possível mecanismo de adsorção é proposto onde as moléculas de água se aproximam e são rapidamente adsorvidas na superfície do aço devido ao seu tamanho relativamente pequeno em comparação com as moléculas orgânicas (VASQUES et al, 2021). Além disso, a partir da simulação quântica, após a adição de PE, os átomos do grupo fosfato e do átomo de nitrogênio atuam como nucleófilos e podem se fixar diretamente à superfície do aço por fisissorção e substituir as moléculas de H_2O (IZADI et al, 2018).

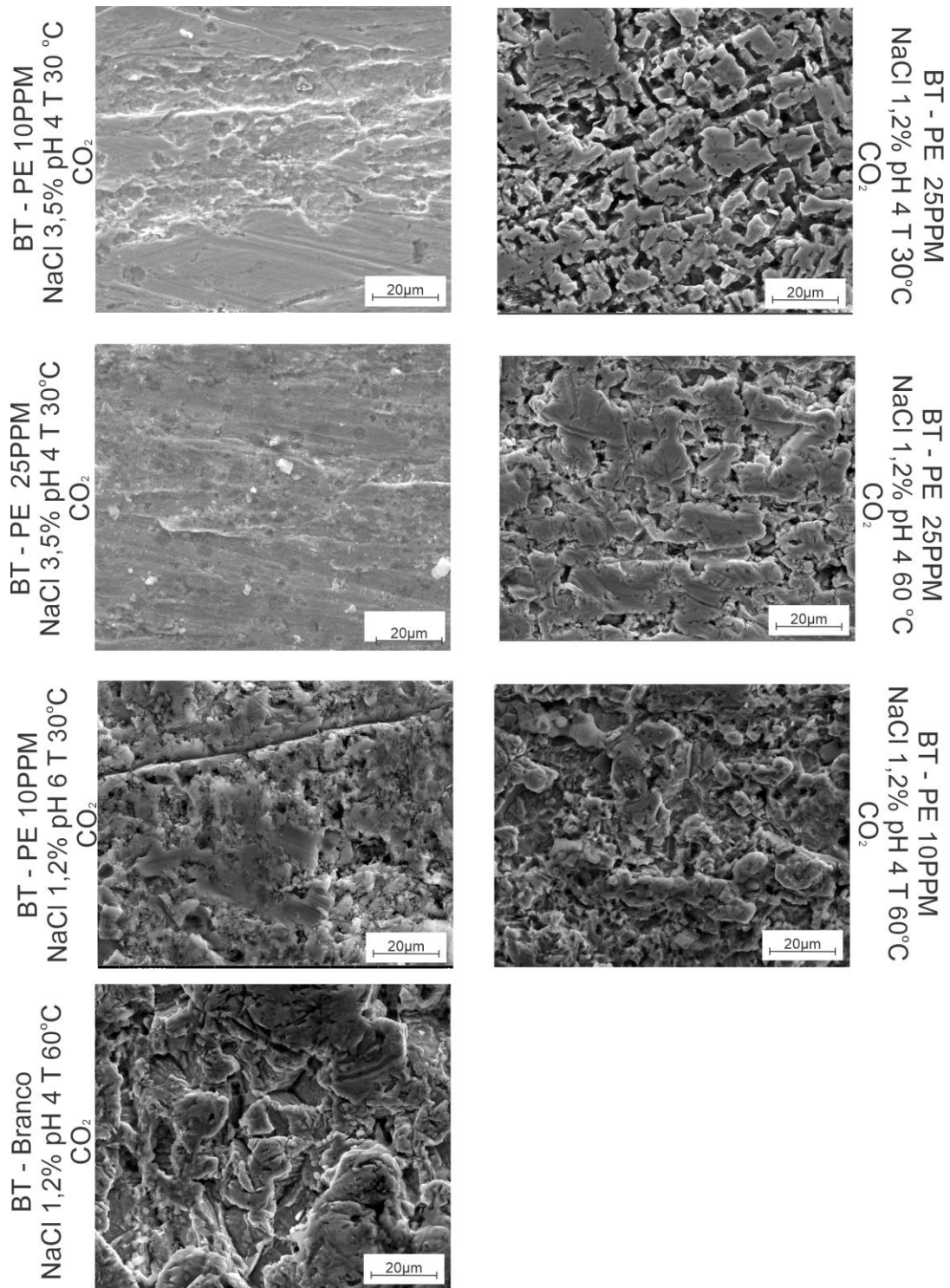
5.2.7 Análise de Imagem

Figura 30 apresenta as imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) de uma amostra após o ensaio gravimétrico (Bubble teste – BT) em várias condições avaliadas.

As imagens mostram que em meio de NaCl 3,5% saturado com CO_2 , o desgaste da amostra de aço carbono é menor. Adicionalmente, em meio de NaCl 1,2% saturado com CO_2 com adição de inibidor exibem um desgaste severo na superfície, mostrando que para baixos teores de cloreto, o éster de fosfato não exibe um bom desempenho anticorrosivo.

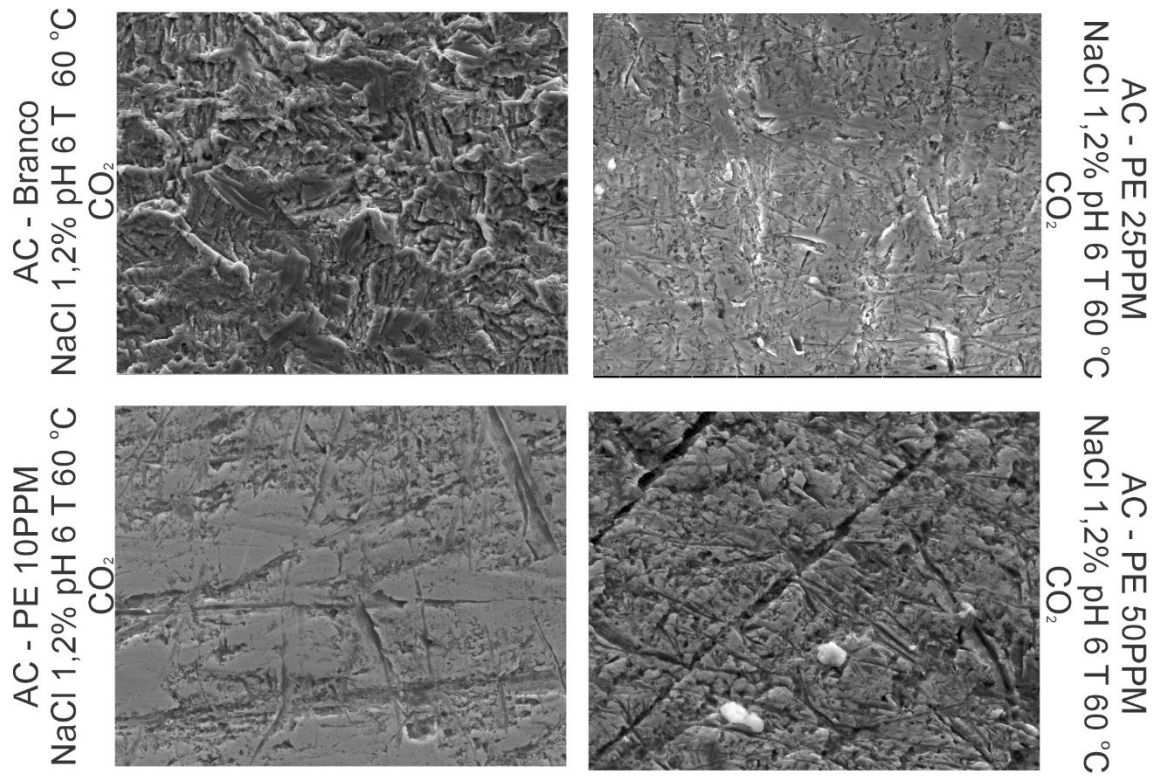
Figura 30 apresenta micrografias de uma amostra após o ensaio em autoclave em NaCl 1,2% saturado com CO_2 pH 6 a 60°C com e sem adição de éster de fosfato. É possível observar na morfologia da superfície metálica que a adição reduziu a corrosão do aço carbono. Além disso, a concentração de 10ppm apresentou menor desgaste, com a presença de marcas originais de polimento.

Figura 30 - – Micrografias da superfície do aço carbono em meio de NaCl 1,2% após ensaio Bubble Test (48h)



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 31 - Micrografias da superfície do aço carbono em meio de NaCl 1,2% após ensaio em Autoclave (24h)



Fonte: elaborado pelo autor

5.2.8 Conclusões Preliminares

Esta seção estudou o desempenho anticorrosivo do inibidor orgânico a base de éster de fosfato (PE) em meio saturado com CO₂ em diferentes teores de cloreto, pH, temperaturas e pressões. As principais conclusões foram:

- Os ensaios de bancada, LPR e perda de massa (Autoclave e Bubble Test) mostraram o éster de fosfato confere uma excelente eficiência de inibição para aço carbono AISI 1018 em NaCl 1,2% e 3,5% saturado com CO₂, pH 4 nas temperaturas de 25 e 60 °C, portanto as quatro técnicas independentes confirmam a validade dos resultados. Nas condições estudadas foi observado que, a melhor desempenho foi a 25ppm, corroborando com o resultado da concentração crítica micelar (CMC).
- O estudo do efeito do teor de cloreto mostrou que em ensaios eletroquímicos de contato rápido (1 hora), a concentração de cloreto mostrou pouca influência no desempenho de proteção, por outro lado, nos ensaios de maior tempo de contato (24 ou 48 horas), mostrou maior influência, principalmente em temperaturas mais elevadas.
- O estudo do efeito da temperatura mostrou que os processos relacionados as reações eletroquímicas são aceleradas, entretanto o éster de fosfato obteve boa eficiência de inibição, indicando boa estabilidade térmica.
- O estudo do efeito do pH mostrou que o aumento promoveu uma redução na eficiência de inibição, mostrando que o éster de fosfato possui melhor desempenho em pH mais ácido.
- Os resultados dos ensaios em autoclave mostraram que em condições de pressão e temperatura elevadas, o desempenho anticorrosivo em todas as condições avaliadas atingiu eficiência superior a 88% na concentração de 25ppm.
- O éster de fosfato possui uma boa natureza de particionamento com tempo de formação de filme persistente de 2 horas em meio com CO₂
- As curvas de polarização anódica e catódica apresentaram desvios para valores menores de densidade de corrente, devido às moléculas do inibidor estarem adsorvidas na superfície do metal, atuando como um inibidor do tipo misto.

- A adsorção de PE em uma superfície de aço AISI 1018 obedeceu à isoterma de adsorção de Langmuir, e os dados obtidos pela equação de Arrhenius mostrou adsorção física.

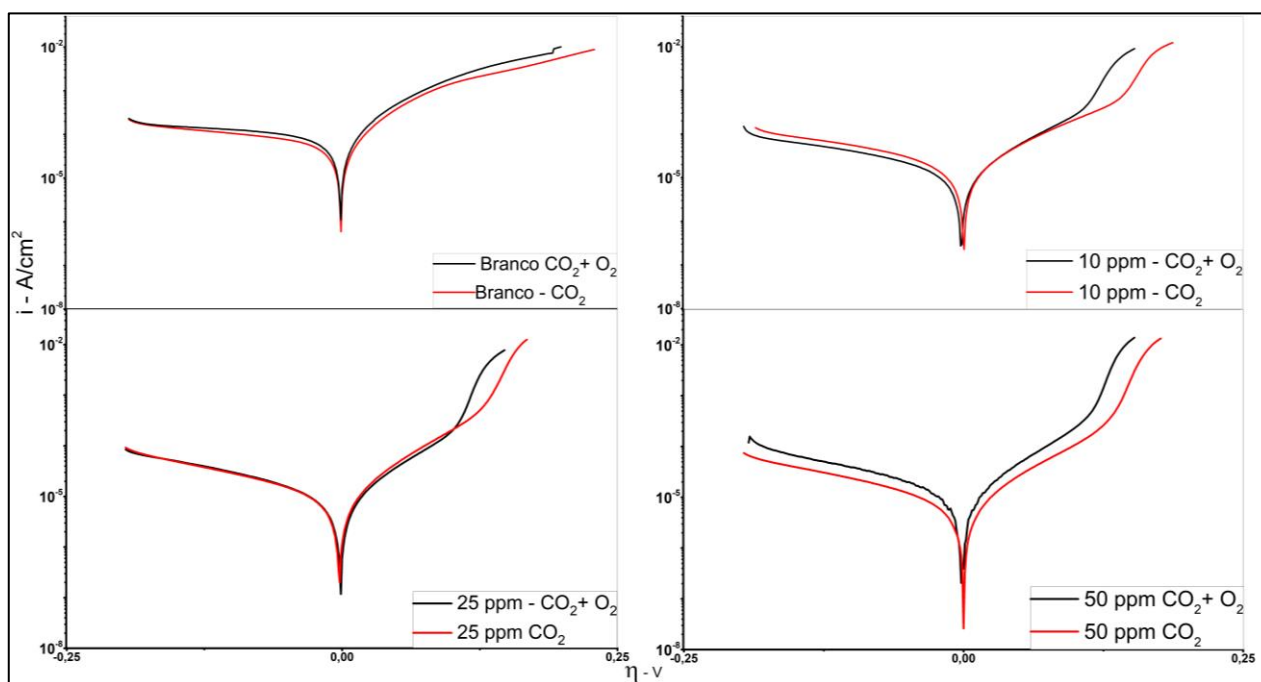
5.3 PARTE 03 – Meio aquoso saturado com CO₂ e contaminação por O₂

Nesta seção será realizada a caracterização e ensaios de corrosão para avaliar o efeito da contaminação por oxigênio no desempenho anticorrosivo do éster de fosfato em meio saturado com CO₂. Geralmente, a maioria dos inibidores aplicados para meio saturado com CO₂, apresentam uma redução no seu desempenho de inibição na presença de O₂ (HU et al, 2021). A partir dos resultados em meio com CO₂ foi determinado que a concentração de éster de fosfato adicionado aos testes em autoclave e bubble test seriam para pH 4 25ppm; e para pH 6 10ppm de concentração.

5.3.1 Desempenho do Inibidor – Ensaios Eletroquímicos

As técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica após 60 min de monitoramento do potencial do circuito aberto (OCP) foram aplicadas para comparar o comportamento das curvas com e sem oxigênio de dissolvido. A Figura 32 apresenta as curvas de polarização típicas do aço AISI 1018 em solução de NaCl 3,5% saturadas com CO₂ na presença e ausência de 500ppb de O₂ dissolvido a 25°C contendo diferentes concentrações inibidor (PE).

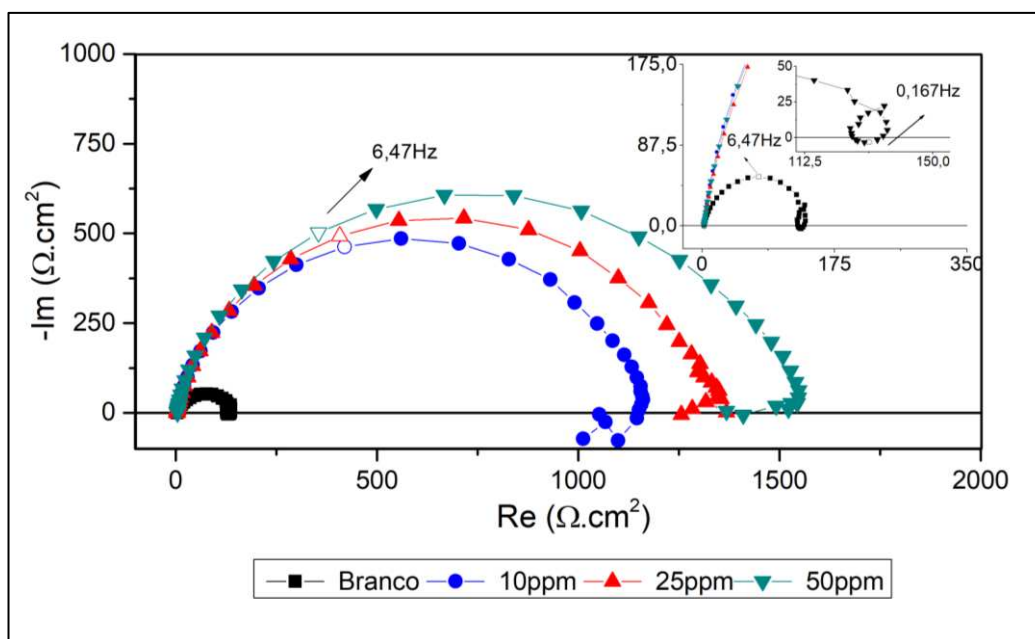
Figura 32 - Curvas de polarização de aço carbono na presença de éster fosfato em diferentes concentrações em solução NaCl 3,5% saturada com CO₂ e na presença e ausência de 500 ppb de OD a 25°C



Fonte: elaborado pelo autor

Na Fig 32a a presença do oxigênio não modificou as reações anódicas e catódicas, como também não houve aumento nas densidades de correntes. As curvas com adição de inibidor de corrosão apresentam comportamento semelhante, somente com a adição de 50ppm de PE, que observa-se uma pequena diferença, onde para o meio com adição de O₂ as densidades de corrente são maiores que apenas com CO₂. Adicionalmente, na região de desorção, região da curva que ocorre uma mudança abrupta da inclinação, o potencial de desorção para o meio com contaminação é mais negativo. Contudo, o éster de fosfato obteve ainda um bom desempenho anticorrosivo, reduzindo as densidades de corrente e o ataque ao metal em ambas as condições estudadas.

Figura 33 – Diagrama de Nyquist do aço carbono na presença de éster fosfato em diferentes concentrações em solução NaCl 3,5% saturada com CO₂ e 500 ppb de OD a 25°C



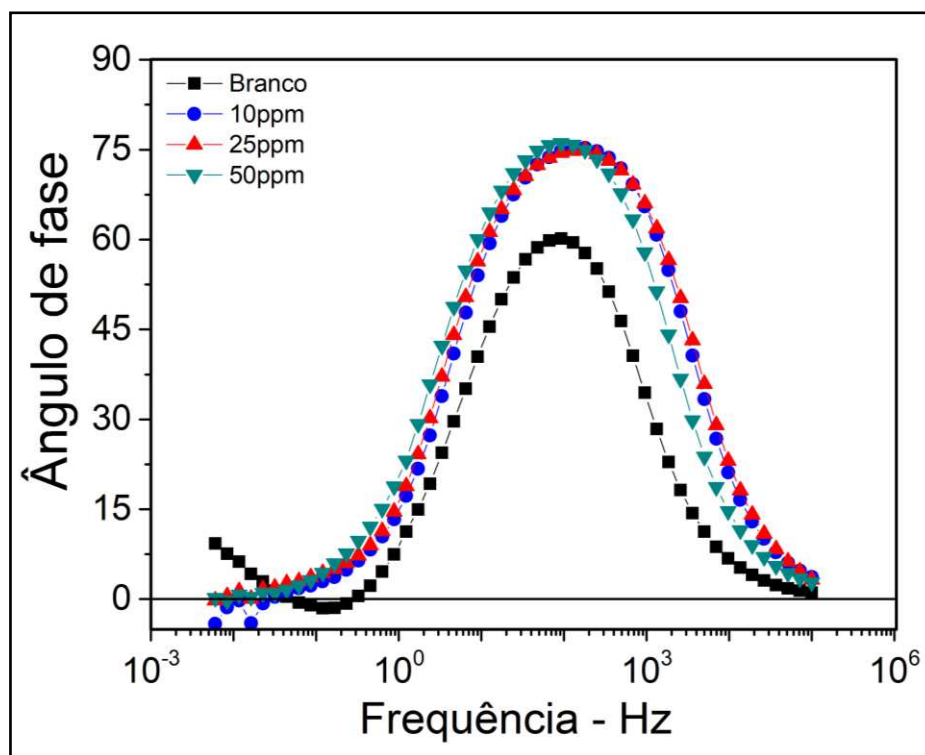
Fonte: elaborado pelo autor

Na figura 33 estão os resultados de EIS do aço carbono imerso em solução de NaCl 3,5% em meio saturado com CO₂ na presença e ausência de oxigênio. Os diagramas de Nyquist para a condição branco, sem adição de inibidor, mostraram três arcos, um arco capacitivo, associado ao relaxamento da camada dupla, seguido por um arco indutivo e outro arco capacitivo em baixa frequência em ambos os meios. O arco indutivo em média frequência pode ser atribuído à adsorção de produtos de corrosão intermediários, [FeOH]_{ads}. Os resultados na presença do inibidor, apresenta um arco capacitivo em alta frequências relacionadas à resistência à transferência de carga e um arco indutivo não bem definido em baixa frequência. O indutivo pode ser atribuído, segundo a literatura, ao

acúmulo de produtos de corrosão na superfície metálica, à não linearidade na resposta de frequência e/ou relaxamento das espécies carregadas adsorvidas, como espécies inibidoras. (RABIZADEH e ASL, 2019)

Além disso, observa-se um aumento do diâmetro do arco capacitivo pela adição de PE, e os valores de R_{ct} aumentam de $147\Omega.cm^2$ para $1124\Omega.cm^2$ com o acréscimo de 10ppm. Logo, o éster de fosfato possui poder de inibição em meios aquoso com CO_2-O_2 . Os diagramas de Bode fase, Fig 34, mostram que todos os ângulos de fase são menores que 90° , indicando uma superfície rugosa do eletrodo metálico e processos eletroquímicos complexos. Com a adição do inibidor, o ângulo de fase aumenta e o deslocamento é dependente da concentração. Esse fenômeno demonstra que mais moléculas de inibidor aderem à superfície exposta do aço carbono e o torna mais homogêneo. (ZHANG et al, 2018).

Figura 34- Diagramas de Bode comparativos em meio de cloreto saturado com CO_2 pH 4 e 500 ppb de OD a $25^\circ C$.



Fonte: elaborado pelo autor

Da Tabela 12, são listados os valores de R_{ct} e eficiência de inibição. A concentração de 25 e 50ppm atingiram em NaCl 3,5% $25^\circ C$ o valor de resistência à transferência de carga igual a 1205,77 e 1590,19 $\Omega.cm^2$, e eficiência de inibição igual a 88 e 91%, respectivamente. Portanto, a aplicação do éster de fosfato como inibidor de

corrosão aumenta a resistência à corrosão do AISI 1018 no meio de $\text{CO}_2\text{-O}_2$ através de uma adsorção da camada protetora na superfície do aço.

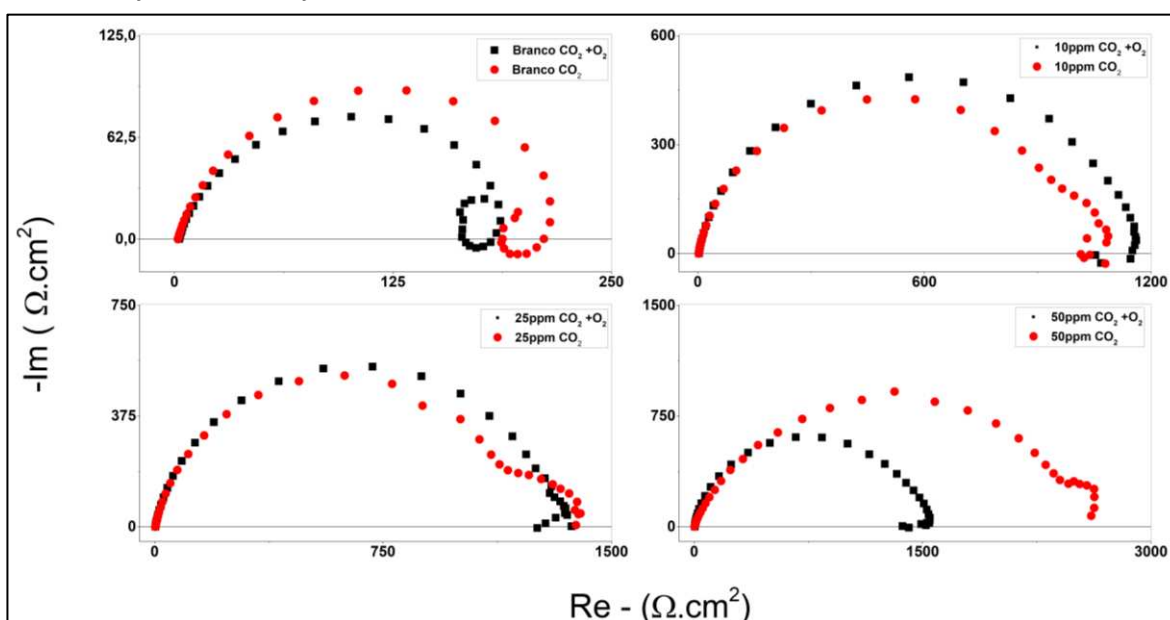
Tabela 12 - Parâmetros da impedância para o aço carbono na presença de éster de fosfato em diferentes concentrações em solução NaCl 3,5% saturada com CO_2 e 500 ppb de OD a 25°C

	Conc. (ppm)	R_{ct} (Ω, cm^2)	η (%)
3,5% NaCl pH 4 T 25°C	Branco	$147,94 \pm 36.5$	-
	10	$1224,86 \pm 126.7$	$89\% \pm 1$
	25	$1205,77 \pm 121.2$	$88\% \pm 1$
	50	$1590,19 \pm 55.7$	$91\% \pm 0$

Fonte: elaborado pelo autor

Os resultados de espectroscopia em meio saturado com CO_2 na presença e ausência de contaminação por oxigênio foram expostos no mesmo gráfico para analisar o efeito do oxigênio do desempenho anticorrosivo. Assim como no resultado de polarização potenciodinâmica, a contaminação por oxigênio não modificou os processos que acontecem na interface metálica, como também os diâmetros dos arcos capacitivos são próximos para as condições sem adição de inibidor e nas concentrações 10 e 25 ppm de PE. Na concentração de 50ppm de PE, é possível observar uma modificação, onde a contaminação por oxigênio suprimiu o segundo arco capacitivo, assim como um menor diâmetro do arco capacitivo.

Figura 35 – Diagrama de Nyquist do aço carbono na presença de éster fosfato em diferentes concentrações em solução NaCl 3,5% saturada com CO_2 e $\text{CO}_2\text{-O}_2$ a 25°C



Fonte: elaborado pelo autor

CHOI et al, 2010 estudaram o efeito de impurezas na corrosão em tubulações de transporte de CO₂, e de acordo com os resultados obtidos, também não foi observado um aumento significativo na taxa de corrosão quando foi adicionado oxigênio ao meio para os testes com tempo de exposição menor que 24h, corroborando com os resultados obtidos para os ensaios eletroquímicos após 60min de exposição a meio corrosivo.

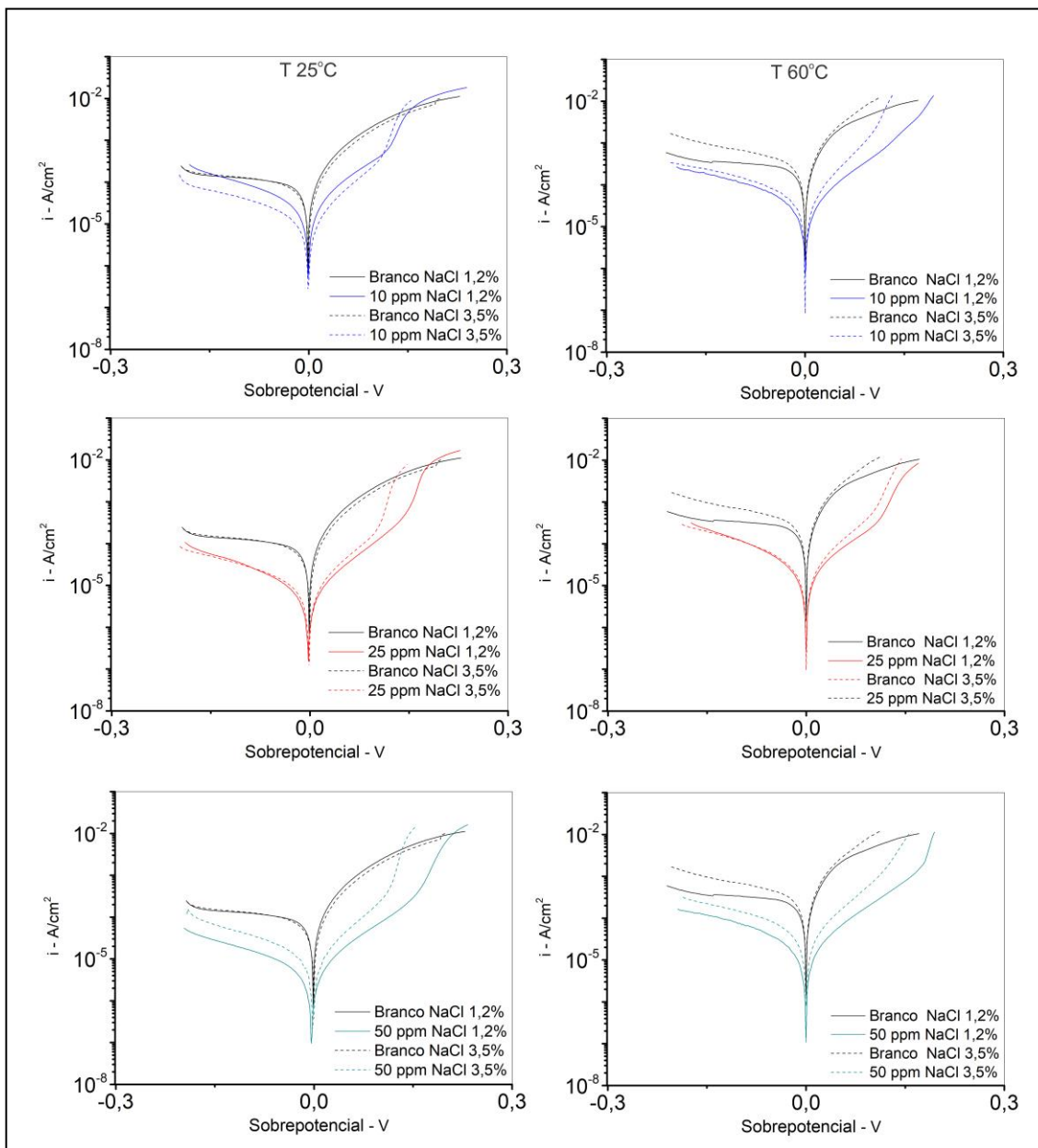
5.3.2 Efeito da temperatura e teor de cloreto– Ensaios Eletroquímicos

O meio de CO₂-O₂ já é uma condição bastante agressiva, e o aumento da temperatura e teor de cloreto, conforme discutido anteriormente, é responsável por acelerar os processos relacionados com as reações eletroquímicas.

As curvas de polarização potenciodinâmica comparativas do teor de cloreto para o aço carbono AISI 1018 com adição de diferentes concentrações de éster de fosfato em meio aquoso de NaCl saturado com CO₂ e contaminação de 500ppb de oxigênio estão expostas nas Figuras 36. As curvas sem adição de inibidor na temperatura de 25°C mostram que o aumento do teor de cloreto não promoveu um aumento nas densidades de corrente. Tal comportamento pode ser atribuído pela redução da solubilidade das espécies potencialmente corrosivas (CO₂ e O₂) na solução. (LIU et al, 2014, LI et al, 2019) O aumento no teor de cloreto ocasiona em um aumento na densidade e viscosidade, que afeta as reações de transferência de massa. Por outro lado, a 60°C, observa-se um aumento das densidades de corrente catódicas com o aumento do teor de cloreto. As reações catódicas, as quais podem estar sob controle da difusão e/ou controle misto, são mais sensíveis a temperatura que a concentração de cloreto. (LI et al, 2019)

Na figura 36, observa-se uma grande redução nas densidades de corrente anódicas e catódicas com a adição de inibidor ao meio em ambos os teores de cloretos e temperatura. Além disso, as inclinações das curvas catódicas foram semelhantes, indicando que os processos não foram modificados pela adição do éster de fosfato. Por outro lado, as curvas de polarização anódicas possuem comportamento diferentes quando comparado ao branco, onde as curvas com inibidor mostram duas regiões com característica diferentes. A primeira é a região linear, seguida por um rápido aumento na densidade de corrente, consequentemente um aumento significativo na taxa de dissolução do metal.

Figura 36-Curvas de Polarização comparativa para o aço carbono em meio de NaCl 1,2% e 3,5% saturado com CO₂ e 500 ppb de OD a 25 e 60°C

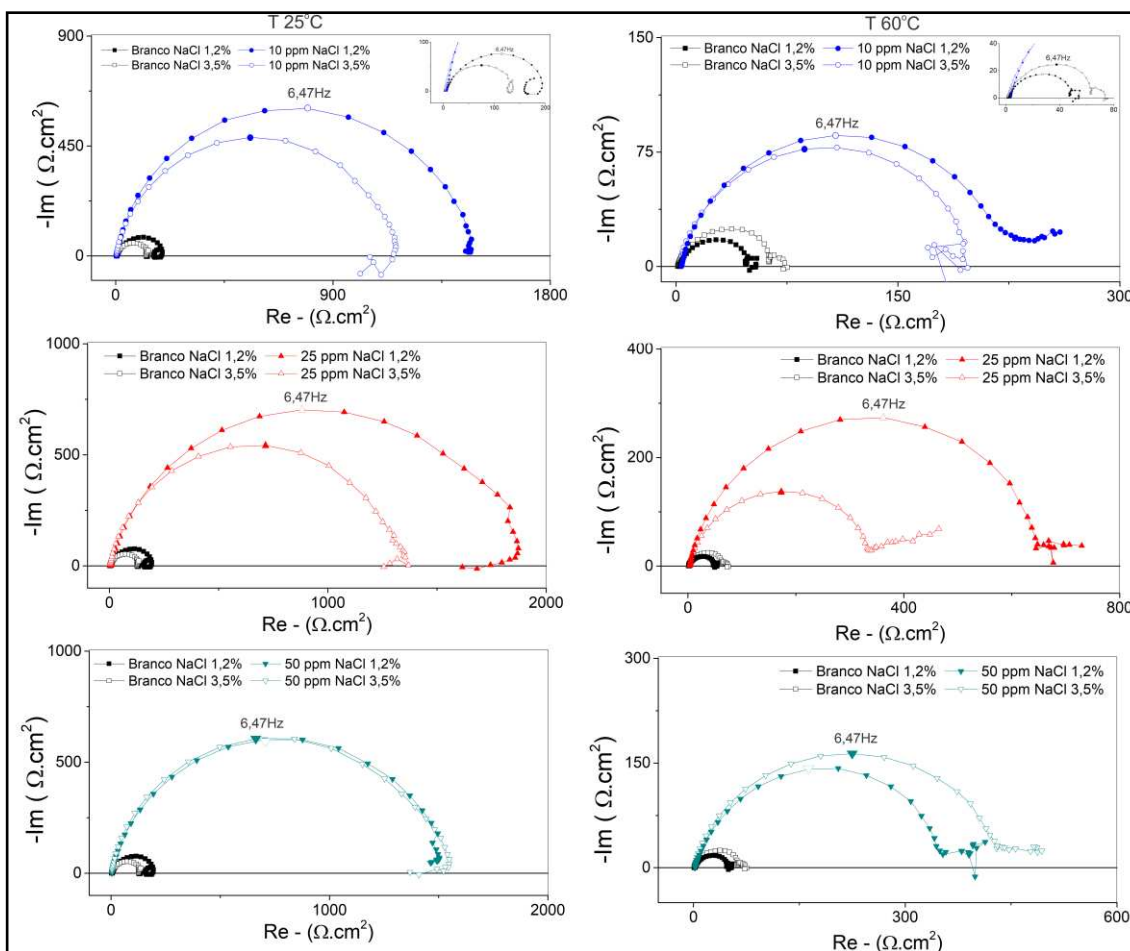


Fonte: elaborado pelo autor

O ponto onde ocorre essa mudança, é chamado de potencial de dessorção, E_{des} (DESIMONE et al, 2011). Assim, as moléculas do inibidor seriam consideravelmente dessorvidas da superfície do eletrodo e as curvas demonstram que E_{des} diminui pouco com o aumento da temperatura, sugerindo que a dessorção das moléculas de éster de fosfato da superfície do aço carbono é favorecida em temperaturas mais altas.

Os resultados de EIS do aço carbono imerso em solução com e sem inibidor de corrosão em NaCl 1,2% e 3,5% a 25 e 60 °C são apresentados na Fig. 37. Os diagramas de Nyquist sem adição de inibidor mostram que aumento da concentração de cloreto não gerou forte influência, com diâmetros de arco capacitivos e perfil da curva próximos. Os resultados na presença do inibidor, há aumento no diâmetro do arco capacitivo pela adição da concentração de PE, indicando uma capacidade de proteção em meios com CO₂-O₂. Os espectros mostram um comportamento semelhante em ambas as temperaturas, onde os diâmetros dos arcos capacitivos são maiores para menores concentrações de cloreto, e não houve modificação no comportamento da curva com o teor de cloreto em cada temperatura individualmente.

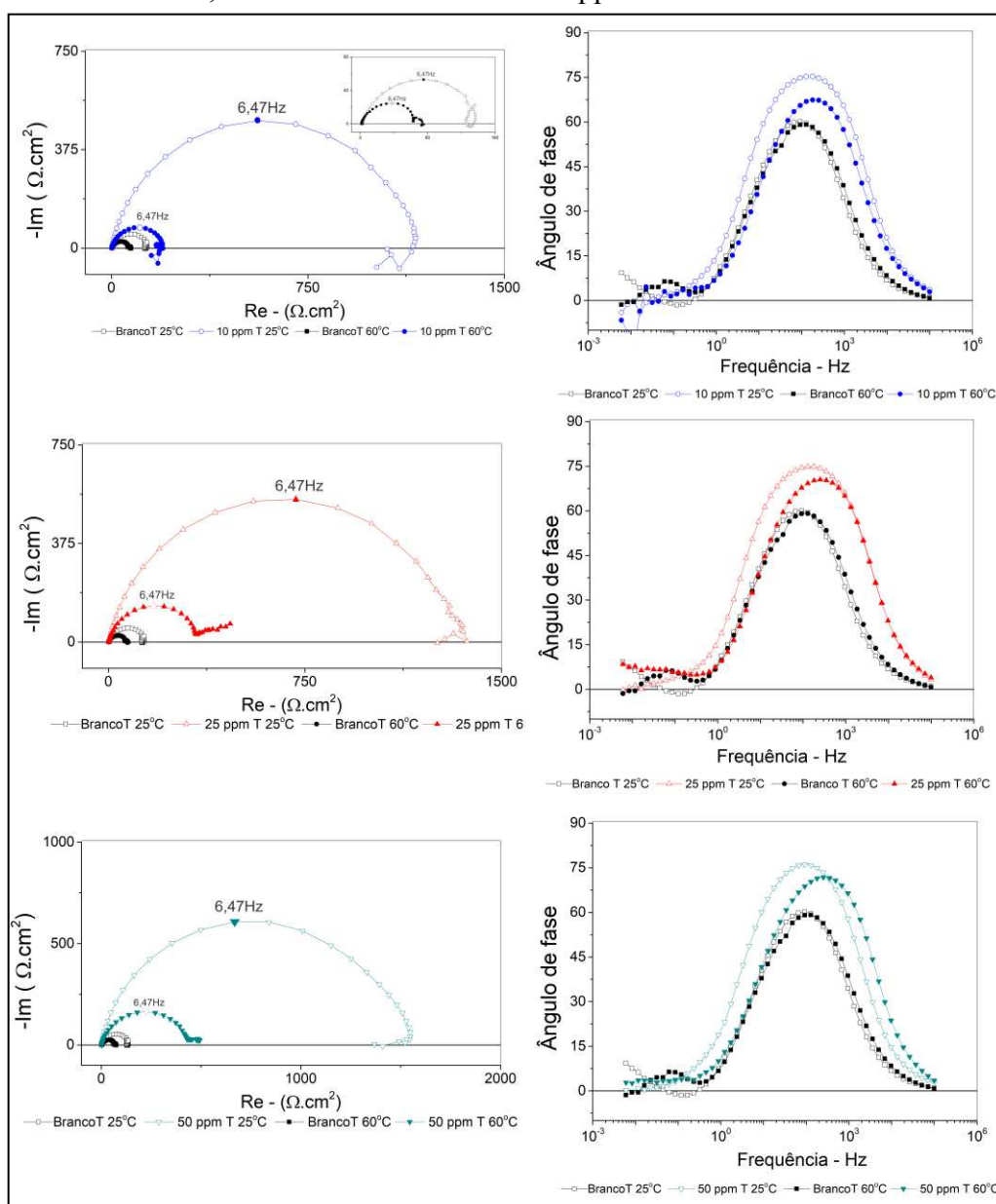
Figura 37- Diagrama de Nyquist comparativa para o aço carbono em meio de NaCl 1,2% e 3,5% saturado com CO₂ e 500 ppb de OD a 25 e 60°C



Fonte: elaborado pelo autor

O efeito da temperatura no poder de inibição e no mecanismo de corrosão do éster de fosfato pode ser observado analisando a Figura 38. É possível observar na ausência de inibidor a 25°C e 60°C que os processos interfaciais são similares (ALMEIDA et al, 2017). No entanto a 60°C, a corrosão é mais agressiva, e o segundo arco capacitivo está mais bem definido. Já na presença de inibidor, os diagramas de Nyquist exibem processos diferentes. A 25°C, há um arco capacitivo e um arco indutivo não bem definido, enquanto a 60°C, há dois arcos capacitivos, onde o segundo arco não está bem definido. Os diagramas de Bode fase, Fig 38, confirmam o resultado, na região de baixa frequências as constantes de fase relacionadas aos processos não são iguais.

Figura 38 - Diagrama de Nyquist e Bode fase comparativo para o aço carbono em meio de NaCl 3,5% saturado com CO₂ e 500 ppb de OD a 25 e 60°C



Fonte: elaborado pelo autor

Da Tabela 13, são listados os valores de R_{ct} e eficiência de inibição para as condições avaliadas a partir dos diagramas EIS. O aumento na concentração do inibidor fornece uma redução acentuada no processo de corrosão, onde para o NaCl 1,2% a 25°C e 60°C obteve o máximo na concentração de 25 ppm, no valor de 2123,69 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ e 583,36 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, respectivamente, que são mais de dez vezes maiores que as soluções em branco. Em 3,5% NaCl a 25°C e 60°C, os valores foram 1590,19 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ e 489,84 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ para a concentração de 50 ppm, mas muito próximo dos valores de 25ppm. Portanto, a aplicação do PE como inibidor de corrosão em meio de $\text{CO}_2\text{-O}_2$ exibe o comportamento e concentração crítica micelar semelhante ao meio saturado com CO_2 , e aumenta a resistência à corrosão do AISI 1018 por meio de uma adsorção da camada protetora na superfície do aço.

Tabela 13 - Parâmetros da impedância para o aço carbono na presença de éster de fosfato em diferentes concentrações em solução NaCl 1,2 e 3,5% saturada com CO_2 e 500 ppb de OD a 25 e 60°C

	Conc. (ppm)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) T 25°C	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) T 60°C	η (%) T 25°C	η (%) T 60°C
1,2 % NaCl pH 4	Branco	192,65 ± 30,9	45,07 ± 7,8	-	-
	10	1465,09 ± 153,4	261,45 ± 39,2	87% ± 3	85% ± 1
	25	2123,69 ± 199,1	583,36 ± 65,7	91% ± 1	93% ± 1
	50	1643,30 ± 285,9	350,23 ± 22,30	88% ± 1	89% ± 2
3,5, % NaCl pH 4	Branco	147,94 ± 36,5	72,7 ± 19,6	-	-
	10	1224,86 ± 126,7	247,4 ± 31,2	89% ± 1	71% ± 2
	25	1205,77 ± 121,2	336,7 ± 8,31	88% ± 1	78% ± 1
	50	1590,19 ± 55,7	436,4 ± 11,5	91% ± 0	83% ± 1

Fonte: elaborado pelo autor

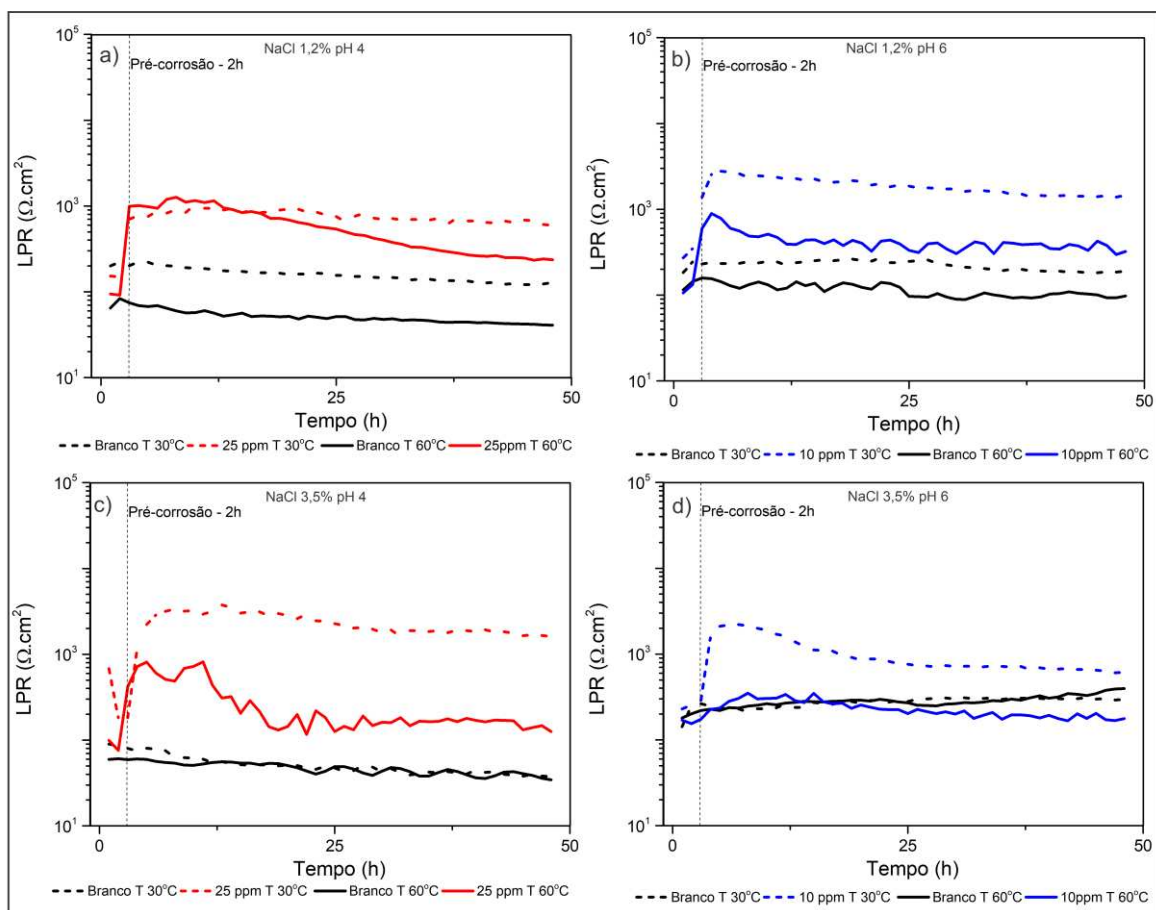
5.3.3 Bubble Test

5.3.3.1 Partição do Inibidor

Os resultados de resistência a polarização, partição do inibidor e persistência do filme em solução (NaCl 1,2% e 3,5% e QAV. BSW= 20%; com agitação de 300rpm pH 4 e 6 a 30 e 60°C) saturada com CO_2 com contaminação de oxigênio (500ppb OD) à pressão atmosférica. As concentrações de éster de fosfato adicionadas aos testes foram 25ppm no pH 4 e 10ppm no pH 6, determinadas após os ensaios em meio saturado com CO_2 e confirmados pelos ensaios eletroquímicos da sessão anterior.

A figura 39 exibe as curvas de resistência a polarização para o aço carbono durante 48h com e sem inibidor de corrosão. O tempo necessário para a formação do filme protetor foi de 1 hora, o qual houve uma redução de 1 hora em comparação ao meio saturado com CO_2 , mostrando uma cinética de reação mais rápida em meio com contaminação por oxigênio. Ademais, o filme formado na superfície metálica exibiu um perfil persistente. Com exceção da condição de 3,5% NaCl pH6 a 60°C, o qual não houve a formação de um filme protetor, ocorrendo o avanço da corrosão. Os valores de LPR foram menores que a amostra sem inibidor.

Figura 39- Resultado de LPR para o aço carbono em solução de NaCl saturada com CO_2 e contaminação por O_2 (500ppb OD) a) NaCl 1,2% pH 4 b) NaCl 1,2% pH 6 c) NaCl 3,5% pH 4 d) NaCl 3,5% pH 6



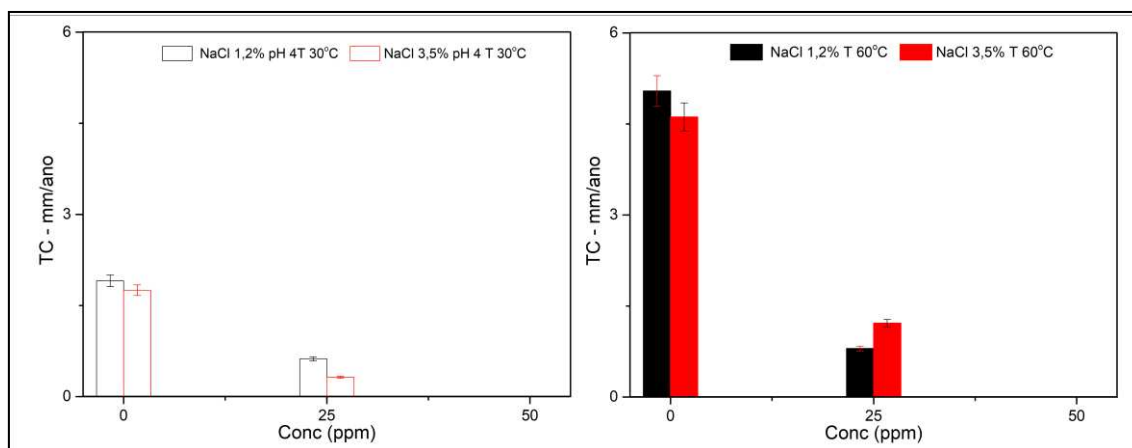
Fonte: elaborado pelo autor

5.3.3.2 Taxa de Corrosão – Teste Gravimétrico

A perda de massa após o ensaio de Bubble Test foi realizada para continuar o estudo do efeito do pH, temperatura e teor de cloreto no desempenho anticorrosivo do éster de fosfato com a adição da contaminação por oxigênio em meio saturado com CO_2 .

A figura 40 mostra os resultados de taxa de corrosão por concentração de PE após 48 horas de imersão comparando teor de cloreto na mesma temperatura e pH. Consistente com as demais técnicas aplicadas no trabalho, na condição sem inibidor, o aumento do teor de cloreto na solução não promoveu uma maior taxa de corrosão. Com a adição de 25ppm de inibidor, houve uma divergência de comportamento em cada temperatura testada. Em 30°C, a eficiência de inibição para o 1,2% NaCl foi 67% e para o 3,5% NaCl foi 82%, enquanto a 60°C, foi 84% e 74% (Tabela 15).

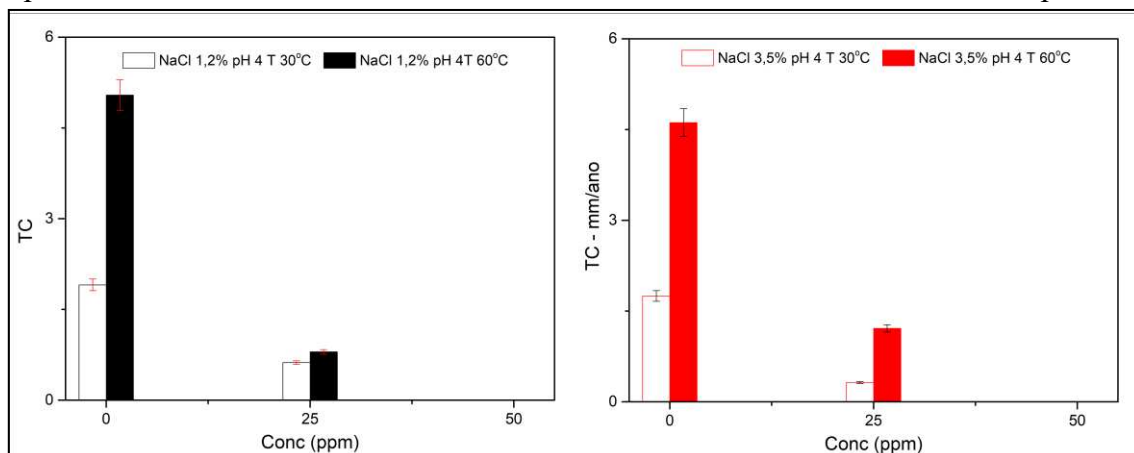
Figura 40 - Efeito de Cl^- - Resultado de taxa de corrosão para o aço carbono após ensaio Bubble Test meio de cloreto saturado com $\text{CO}_2 - \text{O}_2$ a 30 e 60°C pH 4.



Fonte: elaborado pelo autor

Além do cloreto, observou-se como seria o comportamento quando a temperatura aumentava de 30 para 60°C. Na figura 41 estão resultados de taxa de corrosão para cada eletrólito em função da temperatura e concentração de inibidor. A temperatura acelerou os processos eletroquímicos, no entanto ela também promove um aumento na condutividade do meio reacional, logo no meio 1,2% NaCl ocorre o favorecimento da mobilidade das moléculas de PE do seio da solução para a superfície metálica (QU et al, 2011; ZHANG et al, 2003). Por outro lado, em 3,5% NaCl, ocorre o inverso, o qual pode ser explicado pela maior quantidade de espécies potencialmente oxidantes, onde a temperatura além de facilitar a mobilidade do inibidor, promove também a redução da viscosidade e a difusão das espécies e um ataque ao aço carbono maior.

Figura 41 – Efeito da temperatura - Resultado de taxa de corrosão para o aço carbono após ensaio Bubble Test em meio de cloreto saturado com CO₂ - O₂ a 30e 60 °C pH 4.



Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 14 - Eficiência de inibição do éster de fosfato após o ensaio Bubble Test em meio de cloreto saturado com CO₂- O₂ a 30 e 60°C pH 4 e 6.

	Conc. (ppm)	η (%) 30°C	η (%) 60°C		η (%) 30°C	η (%) 60°C
3,5% NaCl pH 4	Branco	-	-	1,2% NaCl pH 4	-	-
	25	82% ± 3	74% ± 2		67% ± 3	84% ± 2
3,5% NaCl pH 6	Branco	-	-	1,2% NaCl pH 6	-	-
	10	46% ± 5	20% ± 6		74% ± 1	71% ± 2

Fonte: elaborado pelo autor

Os valores de taxa de corrosão (mm/ano) obtidos pelo ensaio de perda de massa no *Bubble Test* para os meios saturados com CO₂ na presença e ausência de contaminação por oxigênio estão expostos na Tabela 15. É possível observar que as taxa de corrosão nos meios com contaminação foram maiores, confirmando que o meio é mais agressivo e essa diferença é mais relevante com maior tempo de exposição ao meio corrosivo (CHOI *et al*, 2010). Pois o O₂ dissolvido afeta a taxa de hidratação do CO₂ e desenvolve uma superfície que facilita a evolução do hidrogênio. Além disso, há uma mudança nos produtos de corrosão formados no ambiente CO₂-O₂ (LUO *et al*, 2017). Entretanto, o éster de fosfato (PE) apresentou bom desempenho corrosivo.

Tabela 15 - Taxa de corrosão do éster de fosfato após o ensaio Bubble Test em meio de cloreto saturado com CO₂ e CO₂- O₂ a 30 e 60°C pH 4 e 6.

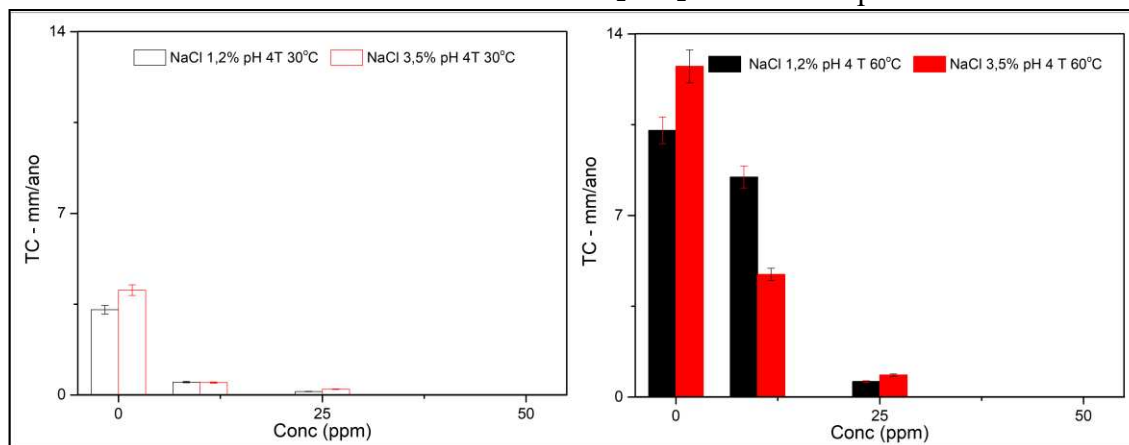
	Conc. (ppm)	TC (mm/ano) CO ₂	TC (mm/ano) CO ₂ -O ₂		TC (mm/ano) CO ₂	TC (mm/ano) CO ₂ -O ₂
3,5% NaCl pH 4 30°C	Branco	1,70	1,85	1,2% NaCl pH 4 30°C	0,98	1,91
	25	0,12	0,32		0,214	0,62
3,5% NaCl pH 6 30°C	Branco	0,39	1,11	1,2% NaCl pH 6 30°C	0,82	1,27
	10	0,12	0,60		0,69	0,32
3,5% NaCl pH 4 60°C	Branco	2,28	4,615	1,2% NaCl pH 4 60°C	1,46	5,04
	25	0,23	1,215		1,27	0,79
3,5% NaCl pH 6 60°C	Branco	0,46	1,24	1,2% NaCl pH 6 60°C	0,72	2,10
	10	0,29	0,99		0,71	0,60

Fonte: elaborado pelo autor

5.3.4 Autoclave (HPHT)

Por último, foi aplicada uma pressão de 10bar de CO₂-O₂ para simular as condições de tubulação de óleo e gás para avaliar o desempenho do éster de fosfato. As condições testadas foram em NaCl 1,2 e 3,5% saturado com CO₂ e contaminação de O₂ em 500ppb nas temperaturas de 30 e 60°C; pH 4 e 6, nas concentrações de 10 e 25 ppm de éster de fosfato com duração de 24 horas devido a maior agressividade do efeito da pressão.

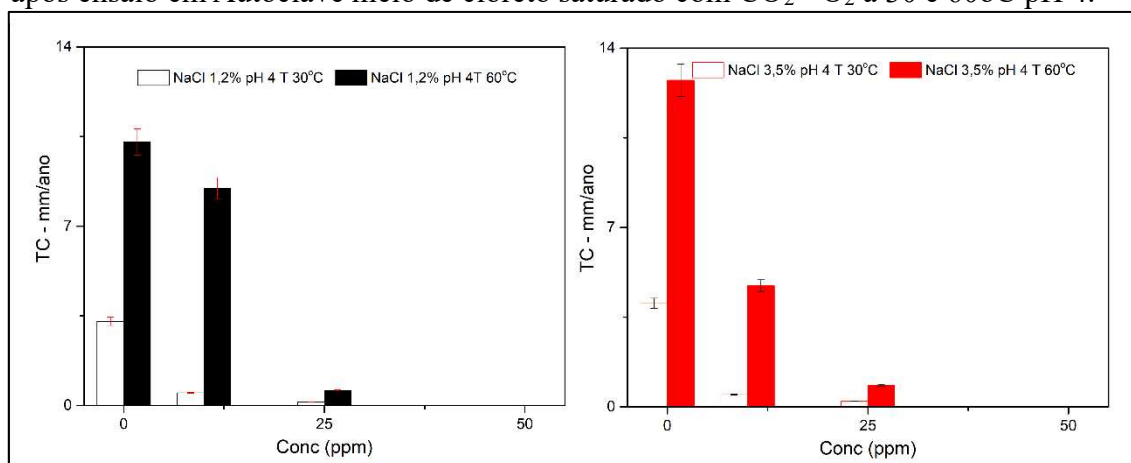
Figura 42- Efeito de Cl - Resultado de taxa de corrosão para o aço carbono após ensaio em Autoclave meio de cloreto saturado com CO₂ - O₂ a 30 e 60°C pH 4.



Fonte: elaborado pelo autor

Os resultados da taxa de corrosão em autoclave para o aço carbono em 1,2 e 3,5 % NaCl pH 4 a 30 e 60°C estão na figura 42. Os valores de taxa de corrosão confirmam o comportamento exibido nas demais técnicas estudadas, onde sob efeito da pressão parcial de CO₂-O₂, na condição sem adição de inibidor de corrosão o aumento no teor de cloreto não promoveu um aumento expressivo na corrosão generalizada do aço carbono. Com a adição do PE, houve uma grande redução na taxa de corrosão, mas também o teor de cloreto não gerou influência significativa na eficiência a corrosão na condição de CO₂-O₂, atingindo o máximo em 25ppm em ambas concentração de cloreto (Tabela 16).

Figura 43 - Efeito da temperatura - Resultado de taxa de corrosão para o aço carbono após ensaio em Autoclave meio de cloreto saturado com CO₂ - O₂ a 30 e 60°C pH 4.



Fonte: elaborado pelo autor

A temperatura exibiu forte influência na eficiência de inibição, na figura 43 é apresentado os resultados de taxa de corrosão em função da concentração e temperatura nos dois meios de cloreto. Observa-se que em temperaturas baixas, a concentração de 10ppm atinge uma boa eficiência, em média 86% (tabela 16), e quando essa temperatura aumenta para 60°C a eficiência reduz. Entretanto, na concentração de 25ppm de éster de fosfato, o desempenho anticorrosivo é mantido e com boa eficiência de inibição, de 93% e 94% para 1,2% e 3,5% NaCl respectivamente.

O pH do eletrólito foi avaliado e os resultados comparativos da taxa de corrosão estão na figura 44. Sob efeito da pressão parcial de CO₂-O₂, é possível observar uma influência do pH na temperatura de 60°C. Tanto na condição branco, como na concentração de 10ppm, há uma grande redução na taxa de corrosão. A amostra referência, sem adição de PE, conforme citado, esse comportamento é devido a possível precipitação e formação de um filme protetor de FeCO₃ (NAZARI et al 2010). Enquanto, para o meio com adição de inibidor há a possibilidade da junção de dois fatores, a

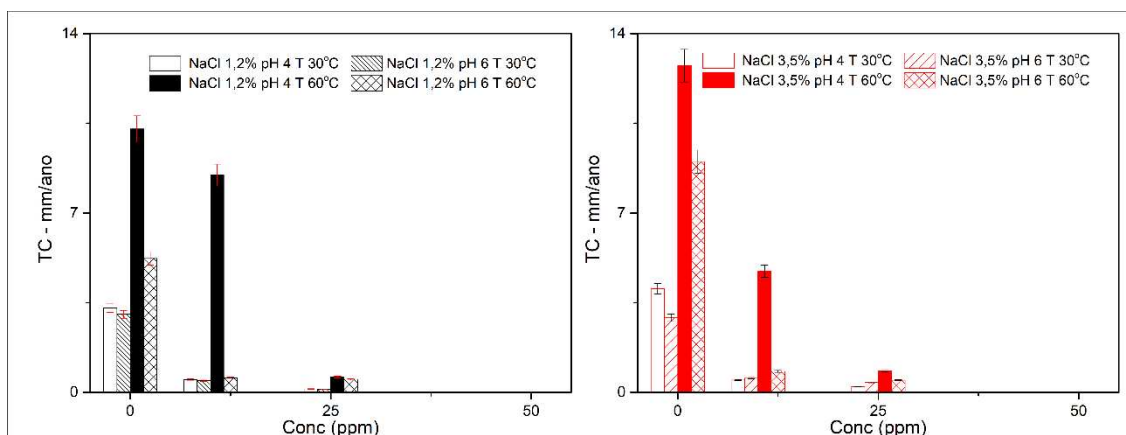
adsorção de moléculas na superfície metálica e a deposição de uma camada compacta de FeCO_3 .

Tabela 16 - Eficiência de inibição do éster de fosfato após o ensaio em Autoclave em meio de cloreto saturado com CO_2 - O_2 a 30 e 60°C pH 4 e 6.

		Conc. (ppm)	η (%) 30°C	η (%) 60°C			η (%) 30°C	η (%) 60°C
3,5% NaCl pH 4	Branco		-	-	1,2% NaCl pH 4			-
	10	88% ± 2	62% ± 4	85% ± 2		18% ± 5		
	25	95% ± 1	93% ± 2	95% ± 2		94% ± 1		
3,5% NaCl pH 6	Branco		-	-	1,2% NaCl pH 6		-	-
	10	81% ± 4	91% ± 2	85% ± 4		89% ± 2		
	25	86% ± 2	95% ± 1	96% ± 1		90% ± 3		

Fonte: elaborado pelo autor

Figura 44 - Efeito do pH - Resultado de taxa de corrosão para o aço carbono após ensaio em Autoclave meio de cloreto saturado com CO_2 - O_2 a 30 e 60°C pH 4 e 6.



Fonte: elaborado pelo autor

Os valores de taxa de corrosão obtidos após em ensaio de perda de massa em autoclave a 10 bar para os meios saturados com CO_2 na presença e ausência de contaminação por oxigênio estão expostos na Tabela 17. De forma semelhante aos resultados dos ensaios Bubble Test, os testes com aço carbono submetidos à pressão após 24h mostraram que a agressividade do meio CO_2 - O_2 é maior, atingindo valores de taxa de corrosão de 12,75 mm/ano em NaCl 3,5% a 60°C e pH 4. Com a adição do éster de fosfato, as taxas de corrosão foram reduzidas significativamente para valores menores que 1 mm/ano, e alta eficiência.

Tabela 17 - Taxa de corrosão do éster de fosfato após o ensaio Autoclave a 10 bar em meio de cloreto saturado com CO₂ e CO₂- O₂ a 30 e 60°C pH 4 e 6.

	Conc. (ppm)	TC (mm/ano) CO ₂	TC (mm/ano) CO ₂ -O ₂		TC (mm/ano) CO ₂	TC (mm/ano) CO ₂ -O ₂
3,5% NaCl pH 4 30°C	Branco	4,31	4,03	1,2% NaCl pH 4 30°C	2,99	3,29
	10	0,63	0,48		0,33	0,50
	25	0,17	0,22		0,25	0,13
3,5% NaCl pH 6 30°C	Branco	1,50	2,91	1,2% NaCl pH 6 30°C	1,67	3,04
	10	0,19	0,55		0,62	0,45
	25	0,18	0,39		0,15	0,12
3,5% NaCl pH 4 60°C	Branco	11,9	12,75	1,2% NaCl pH 4 60°C	8,91	10,28
	10	1,95	4,72		2,29	8,48
	25	0,78	0,84		0,70	0,59
3,5% NaCl pH 6 60°C	Branco	2,6	9,01	1,2% NaCl pH 6 60°C	2,83	5,23
	10	0,44	0,82		0,39	0,57
	25	0,27	0,47		0,29	0,51

Fonte: elaborado pelo autor

5.3.5 Isotermas de adsorção

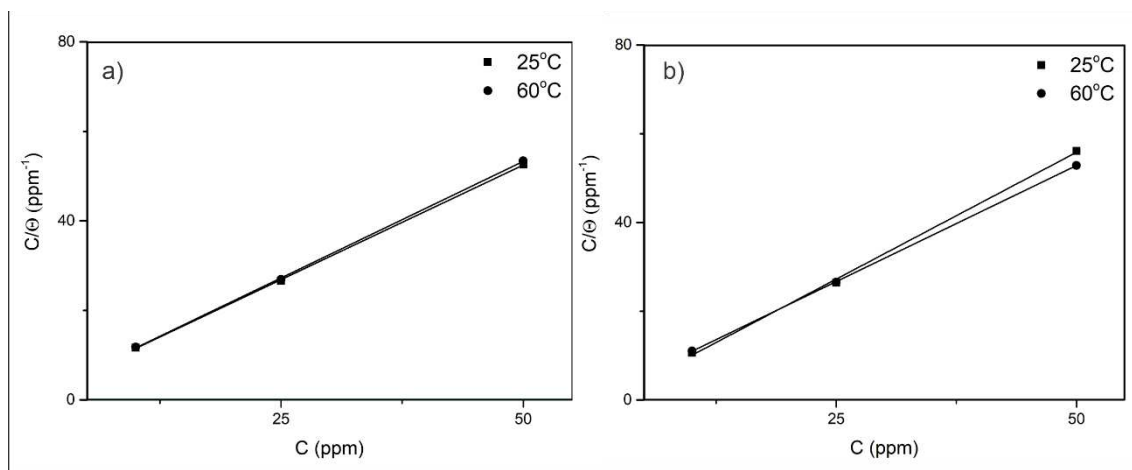
O ajuste dos dados as isotermas de adsorção foram realizadas por meio do grau de cobertura da superfície, θ , para a faixa de concentração estudada, a qual foi calculado usando a eficiência de inibição, $\eta(\%)$. A isoterma de adsorção Langmuir obteve o melhor ajuste entre todas as outras isotermas disponíveis, como Freundlich, Frumkin, Temkin, Flory-Huggins. A isoterma de adsorção de Langmuir para o inibidor éster de fosfato foi a que melhor explicou o processo, pela seguinte equação:

$$C / \theta = C + 1 / K_{ads} \quad (28)$$

Onde K_{ads} é a constante de equilíbrio para o processo de adsorção, θ é o grau de cobertura da superfície e C é a concentração do inibidor. Um gráfico de C / θ versus C para 1,2 e 3,5% NaCl foi plotado para obter uma linha reta (Fig 45).

Fonte: elaborado pelo autor

Figura 45 - Isoterma de Langmuir para a adsorção do PE na solução de 1,2% e 3,5% NaCl a 25 e 60°C



Fonte: elaborado pelo autor

Os valores de K_{ads} podem ser obtidos a partir da interceptação das linhas no eixo C / θ . Como a massa molar do PE é desconhecida, o valor de (ΔG°_{ads}) não pôde ser calculado.

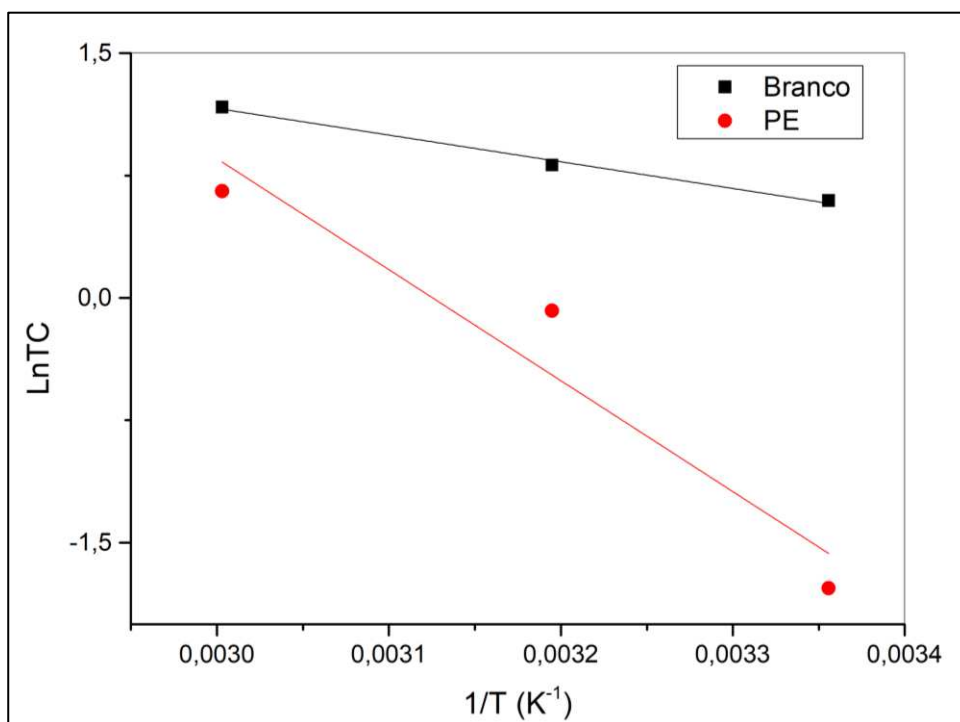
Os parâmetros termodinâmicos foram calculados utilizando os resultados dos ensaios de variação da temperatura foram calculados os valores de energia de ativação (E_a) pela equação de Arrhenius (Equação 29),

$$\ln Rp = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (29)$$

Os gráficos de Arrhenius ($\ln Rp$ vs. $1/T$) em ausência e presença de PE em meio de NaCl saturado com CO_2 e com contaminação por oxigênio Figura 46

A energia de ativação (E_a) para corrosão do aço carbono em meio com CO_2-O_2 na ausência de PE foi de 13,1 kJ/mol, enquanto na presença de 25 ppm de PE foi de 56,3 kJ/mol. A energia de ativação (E_a) na presença de PE é maior em comparação com o branco, sugerindo que a adsorção da molécula inibidora no meio com contaminação por oxigênio na superfície do metal também pode ser física.

Figura 46- Gráfico de Arrhenius para o aço carbono em solução de NaCl 3,5% em meio de CO₂-O₂ ausência e presença de PE

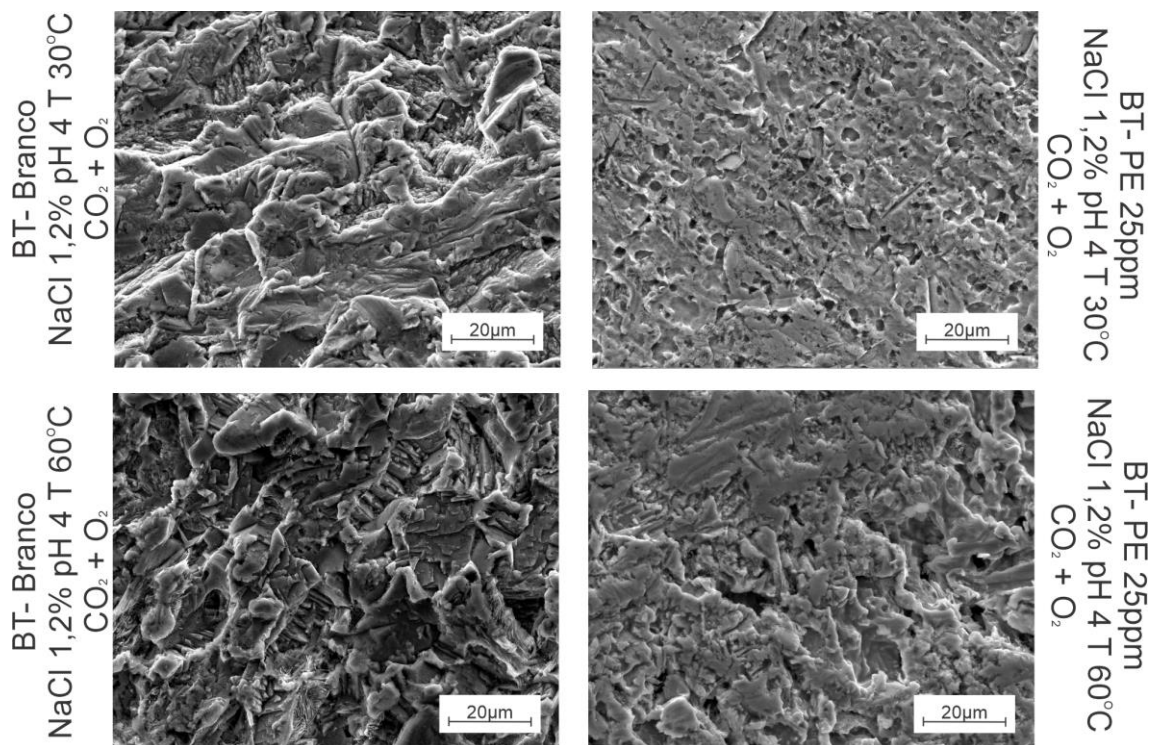


Fonte: elaborado pelo autor

5.3.6 Análise de Imagem

As imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi realizada nos corpos de prova após serem retirados do ensaio de Bubble Test e removido o produto de corrosão com solução Clark. A morfologia da superfície do material foi avaliada com e sem adição de inibidor. Na Figura 47 estão as imagens para NaCl 1,2% pH 4 e a 30 e 60°C. É evidente que a superfície do aço carbono sofreu uma corrosão intensa após 48h de imersão. Nas amostras sem adição de inibidor, há observar um destacamento em placas, e com o aumento da temperatura o ataque é mais severo. Com a adição de 25ppm de éster de fosfato, a imagem mostra uma redução expressiva da degradação da superfície, onde observa-se ainda uma corrosão generalizada e alveolar.

Figura 47 - Micrografias da superfície do aço carbono após ensaio Bubble Test (48h) em $\text{CO}_2 - \text{O}_2$ 1,2% NaCl e pH4.

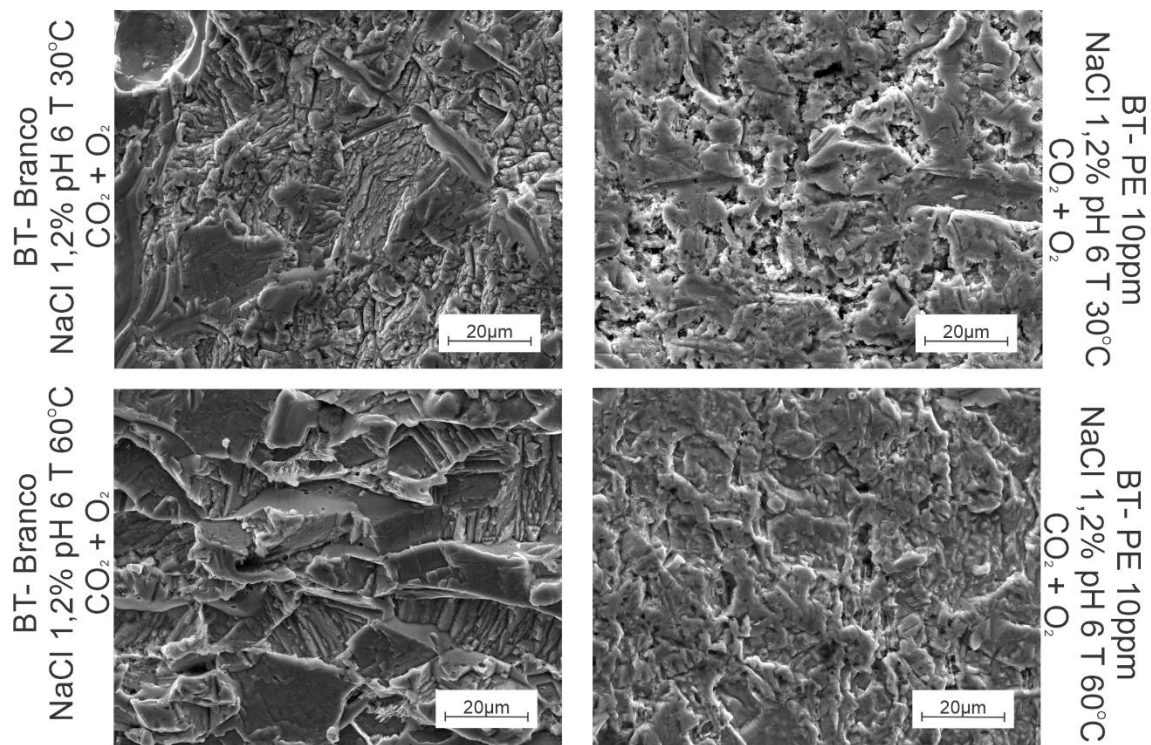


Fonte: elaborado pelo autor

Na Figura 48, estão as imagens para NaCl 1,2% pH 6 a 30 e 60°C. A morfologia da superfície do aço carbono sem adição de PE foi diferente em comparação ao pH 4, principalmente a 60°C. Há pequenas regiões menos atacadas, logo a hipótese da formação de uma camada protetora de FeCO_3 pode ser válida. Na concentração de 10ppm de inibidor, as moléculas não conferiram uma boa proteção anticorrosiva para o meio de $\text{CO}_2\text{-O}_2$ e pH 6.

Comparando as Figuras 47 e 49, observa-se que em meio com contaminação por oxigênio a degradação do metal sem adição de inibidor é parecido, confirmando o que foi discutido nas sessões anteriores que o aumento do teor de cloreto, não promoveu maior ataque. Por outro lado, com a adição de inibidor, há uma diferença no aspecto superficial. Em NaCl 3,5% pH 4, na concentração de 25ppm diminuiu a corrosão, vê-se regiões sem ataque e algumas marcas de lixamento.

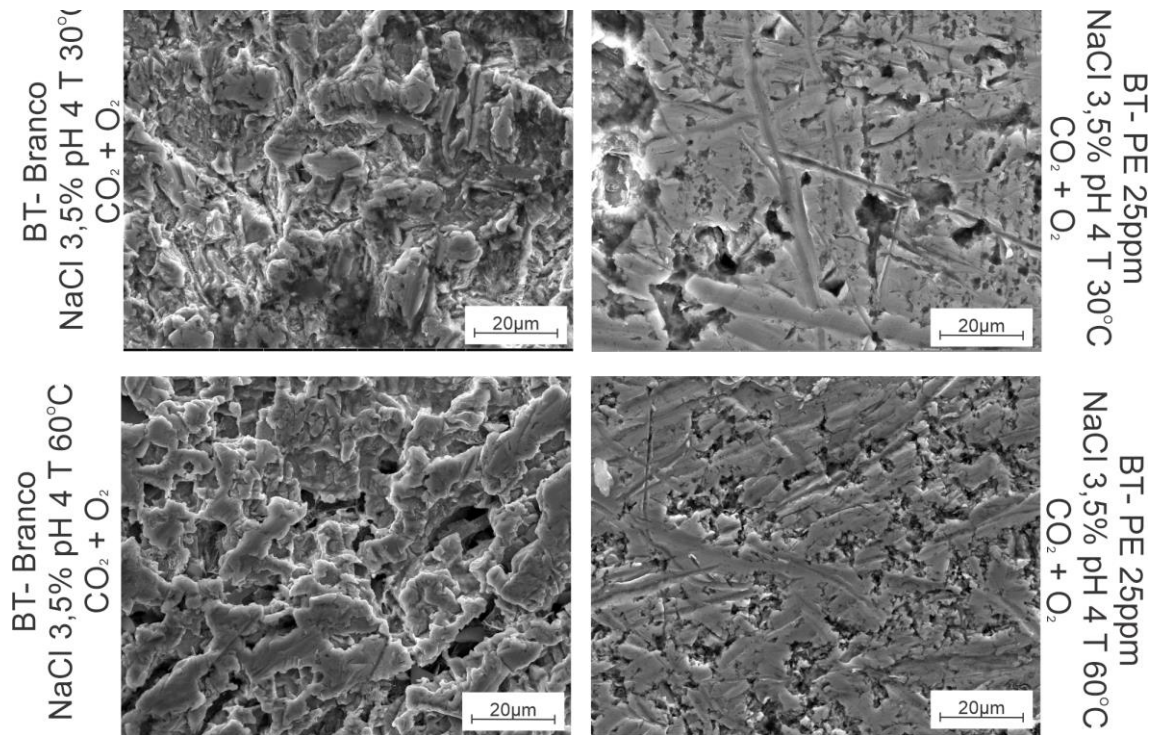
Figura 48- Micrografias da superfície do aço carbono após ensaio Bubble Test (48h) em CO_2 - O_2 1,2% NaCl e pH6.



Fonte: elaborado pelo autor

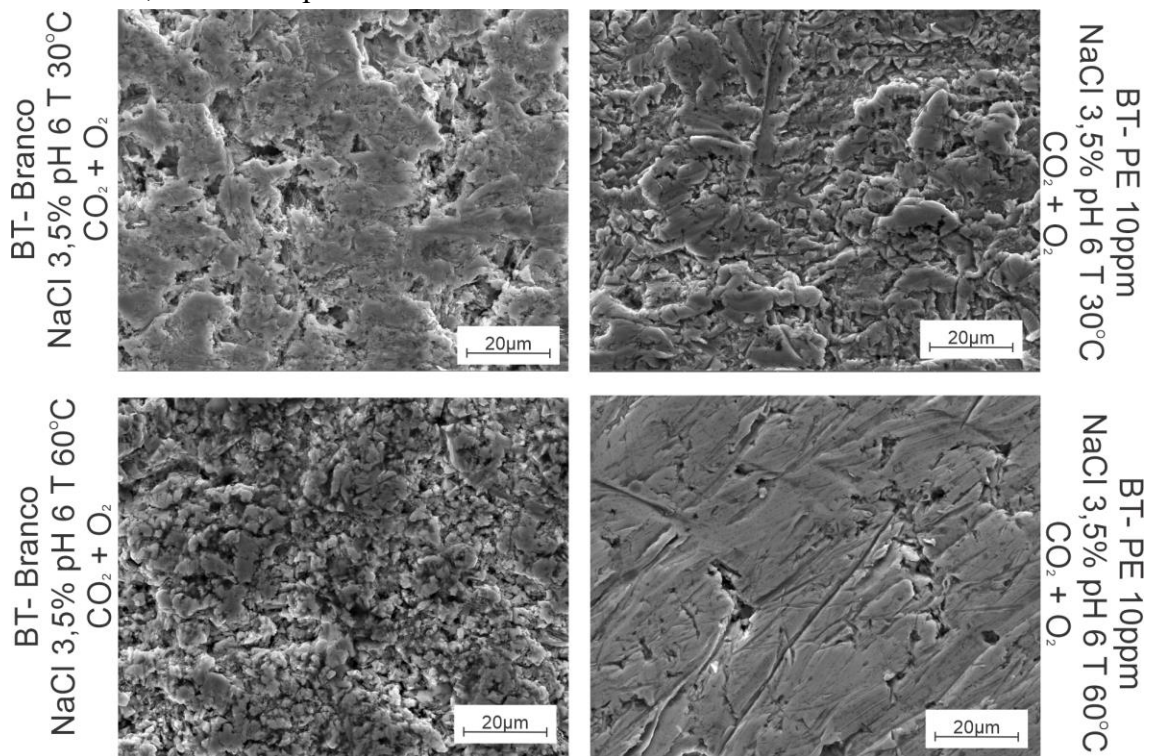
Foi realizada a análise também em 3,5% NaCl no pH 4 e 6 a 30 e 60°C (Fig 49 e 50). Em 3,5% NaCl pH 6, as micrografias, Fig 50, mostram um ataque severo, semelhante ao pH 4 (Fig49), logo não houve a deposição de FeCO_3 . Ademais, nas imagens com PE mostram um bom desempenho, principalmente em temperatura de 60°C.

Figura 50 - Micrografias da superfície do aço carbono após ensaio Bubble Test (48h) em CO_2 - O_2 3,5% NaCl e pH4.



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 49 - Micrografias da superfície do aço carbono após ensaio Bubble Test (48h) em CO_2 - O_2 3,5% NaCl e pH6



Fonte: elaborado pelo autor

5.3.6 Conclusões preliminares

Esta seção estudou o desempenho anticorrosivo do éster de fosfato a base de éster de fosfato em meio saturado com CO₂ e contaminação de 500ppb de oxigênio em diferentes teores de cloreto, pH, temperaturas e pressão. As principais conclusões foram:

- Os ensaios de bancada (EIS e polarização potenciodinâmica) mostraram o éster de fosfato confere uma excelente eficiência de inibição para aço carbono AISI 1018 em NaCl 1,2% e 3,5% saturado com CO₂ com contaminação por oxigênio nas temperaturas de 25 e 60°C;
- As curvas de polarização anódica e catódica apresentaram desvios para valores menores de densidade de corrente, atuando como um inibidor do tipo misto com efeito mais pronunciado para anódico;
- O estudo do efeito do teor de cloreto mostrou que a concentração de sal não influenciou no desempenho com valores de eficiência de inibição próximos.
- O estudo do efeito da temperatura indicou que os processos envolvidos na corrosão foram mais acelerados, adicionalmente, EIS mostrou que a 60°C não há a formação de uma camada compacta.
- O estudo do efeito do pH mostrou pouca influência na eficiência de inibição, indicando que as moléculas de oxigênio dissolvido provocam a formação de uma camada protetora. E em pH 6 seu melhor desempenho foi na concentração de 25ppm;
- Os resultados dos ensaios em autoclave mostraram que em condições de pressão e temperatura elevadas, o desempenho anticorrosivo em todas as condições avaliadas atingiu eficiência superior a 86% na concentração de 25ppm.
- As microscopias corroboram com os resultados de polarização, EIS, BT e AC;
- O éster de fosfato possui uma boa natureza de particionamento com tempo de formação de filme persistente de 1 hora.
- A adsorção de PE em uma superfície de aço AISI 1018 com CO₂-O₂ obedeceu à isoterma de adsorção de Langmuir.

6 CONCLUSÃO

No desenvolvimento deste trabalho, de forma abrangente, avaliou o desempenho anticorrosivo do éster de fosfato para o aço carbono em diversos parâmetros operacionais comumente encontrado na indústria de óleo e gás. Para isso, foram aplicadas diversas técnicas experimentais. Como resultado do estudo, observou-se que:

- Comparando o meio saturado com CO_2 e $\text{CO}_2\text{-O}_2$, o efeito da contaminação por oxigênio no processo de degradação do aço carbono mostrou-se significativo apenas nos ensaios com tempo de exposição do metal superior à 24h.
- O mecanismo de proteção das moléculas do éster fosfato é por adsorção física, e a partir da simulação molecular, o processo ocorre pela transferência de elétrons do PE para o metal.
- O aumento da concentração de éster de fosfato promoveu um aumento na eficiência de inibição tanto no meio com CO_2 quanto com $\text{CO}_2\text{-O}_2$. Além disso, apresentou um ótimo desempenho anticorrosivos nos teores de cloretos, pH e temperaturas analisadas. Portanto, o PE pode proteger o aço carbono contra o ataque da corrosão em diversas condições de operação das linhas de transporte de óleo e gás.

REFERÊNCIAS

- ABREU, R. S. de A.; et al. **Corrosão em tubulações de aço carbono pertencentes ao sistema STU-85 da Base Operacional Geólogo Pedro de Moura (BOGPM) - PETROBRAS / URUCU-AM: estudo de caso.** *Matéria*, v. 24, n.1, 2019.
- ALMEIDA, T. C.; et al. **New insights on the role of CO₂ in the mechanism of carbon steel corrosion**, *Corrosion Science* 120, 2017 p. 239.
- ALIOFKHAZRAEI, Mahmood. *Developments in Corrosion Protection*. InTech, 2014.
- ANDERKO, A., **Simulation of FeCO₃/FeS scale formation using thermodynamic and electrochemical models** NACE Corrosion Conference, Paper No. 00102, 2000.
- BECKE, A.D., **A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories.** *J. Chem. Phys.* 1993, 98, p. 1372.
- BECKE, A.D., **Density functional thermochemistry. I. The effect of the exchange only gradient correction.** *J. Chem. Phys.*, 1992, 96, p. 2155.
- BECKE, A.D., **A real-space model of nondynamical correlation.** *J. Chem. Phys.*, 119, p. 2972, 2003.
- BOCKRIS, J.O., DRAZIC, D., DESPIC, A.R. **The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron**, *Electrochim. Acta*, 4, p. 325-361, 1961.
- CAO, L., FRANKEL, G.S., SRIDHAR, N., **Supporting electrolyte for corrosion and cracking studies in deaerated simulated fuel grade ethanol.** *J. Electrochem. Soc.*, 160 2013, p. C19-C27. 2013
- CEN, H.; et al. **2-Mercaptobenzothiazole as a corrosion inhibitor for carbon steel insupercritical CO₂-H₂O condition**, *Applied Surface Science* 476, p. 422–434, 2019.
- CARVALHO, P. C. A. P. **Caracterização de água produzida na indústria de petróleo para fins de descarte e otimização do processo de separação óleo/água.** *122f*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
- Chemcraft - **graphical software for visualization of quantum chemistry computations.** <https://www.chemcraftprog.com>
- CHOI, Y.-S., NESIC, S., YOUNG, D. **Effect of impurities on the corrosion behavior of CO₂ transmission pipeline steel in supercritical CO₂-water environments**, *Environ. Sci. Technol.*, 44 (23), p. 9233-9238
- COTOVICZ JUNIOR, L.C., SILVA, V. P., **Licenciamento ambiental onshore no Rio Grande do Norte: uma análise do descarte da água produzida em relatórios de controles ambientais.** *Licenciamento ambiental onshore: limites e otimização*. Natal: IFRN, p. 89-114, 2010.

DESIMONE, M. P., GORDILLO, G., SIMISON, S. N., **The effect of temperature and concentration on the corrosion inhibition mechanism of an amphiphilic amido-amine in CO₂ saturated solution.** Corrosion Science, p. 4033-4043, 2010.

DKHIRECHE, N.; et al. **Electrochemical and theoretical study of newly quinoline derivatives as a corrosion inhibitors adsorption on mild steel in phosphoric acid media,** Inorganic Chemistry Communications, v 121, p. 108222, 2020.

DITCHFIELD R., HEHRE, W.J., POPLE, J.A. **Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules.** J. Chem. Phys. 54, p. 724, 1971.

DUAN, Z., SUN, R., **An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar,** Chem. Geol., 193 (3–4) p. 257-271, 2003.

ELGADDAFI, R.;et al. **Modeling and experimental study of CO₂ corrosion on carbon steel at elevated pressure and temperature** J. Nat. Gas Sci. Eng. 27, p. 1620-1629, 2015.

ELGADDAFI, R., AHMED, R. SHAH, S. **Modeling CO₂-H₂S corrosion of tubular at elevated pressure and temperature** Res. J. Appl. Sci. Eng. Technol., 13 (7), p. 510-524, 2016.

ELGADDAFI, R., AHMED, R. SHAH, S., **Corrosion of carbon steel in CO₂ saturated brine at elevated temperatures,** J. of Petroleum Scie. and Eng., 196, p. 107638, 2021.

FANG, H. **Low Temperature and High Salt Concentration Effects on General CO₂ Corrosion for Carbon Steel,** MS thesis, Ohio University 2006.

FANG, H., BROWN, B., NESIC, S., **Sodium chloride concentration effects on general CO₂ corrosion mechanisms,** Corrosion NACE, 69 (No. 3) p. 297-302, 2013.

FRANKEL, G.S., SRIDHAR, N., **Understanding localized corrosion.** Mater. Today, 11, p. 38-44, 2008.

FRISCH, M. J.; et al. **Gaussian Inc.,** Wallingford CT, 2016.

FRISCH, A; A.B. Nielson, A.J. Holder, GAUSSVIEW User **Manual. Gaussian Inc.** Pittsburgh, 2000.

FUKUI, K., **Role of frontier orbitals in chemical reactions.** Science, 218, p. 747, 1982.

GAIDIS, J.M., **Chemistry of corrosion inhibitors. Cement& Concrete Composites.** v. 26, p. 181-189, 2004.

GARCIA L. P., **Aplicação de inibidores de corrosão na indústria de Petróleo e Gás.** Unisanta Science and Technology. v.2, n.1. 2013.

GECE, G. **The Use of Quantum Chemical Methods in Corrosion Inhibitor Studies.** Corrosion Science, 50, p. 2981-2992, 2008.

GENTIL, Vicente. **Corrosão.** 6ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2012. xv,360.

GULBRANDSEN, E.; KVAREKVAL, J.; MILAND, H. **Effect of oxygen contamination on the inhibition of CO₂ corrosion.** Corrosion, n.01054, Houston 2001.

HAN, J., CAREY, J.W., ZHANG, J., **Effect of sodium chloride on corrosion of mild steel in CO₂-saturated brines.** J. Appl. Electrochem., 41, p. 741, 2011.

HARUNA, K.; et al. **Gelatin: A green corrosion inhibitor for carbon steel in oil well acidizing environment,** J. of Molecular Liquids 264, p. 515–525, 2018.

HEUSLER, K.E., **Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements,** vol. 9, Marcel Dekker, New York, 1982.

HUA, Y, BARKER, R., NEVILLE, A, **The effect of O₂ content on the corrosion behaviour of X65 and 5Cr in water-containing supercritical CO₂ environments.** J. of Petroleum Sci.and Eng., 165, p. 970-977. 2018.

IZADI, M.; et al. **Corrosion inhibition performance of novel eco-friendly nanoreservoirs as bi-component active system on mild steel in aqueous chloride solution,** J. of the Taiwan Inst. of Chem Eng. 95, p.555–568, 2019.

JOHN, D.; et al. **Flow dependence of carbon dioxide corrosion rates and the interference of trace dissolved oxygen.** Corrosion, n.07315, Nashville, 2007.

JEVREMOVIC, I.; et al. **Electrochemistry of carbon dioxide corrosion mitigation using tall oil diethylenetriamine imidazoline as corrosion inhibitor for mild steel.** Mater. Corros. 67, p. 7, 2016.

LEE, C., W. YANG, PARR, R.G., **Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density,** Phys. Rev. B., 37, p.785, 1988.

LI, S.; et al. **CO₂ Corrosion of Low Carbon Steel Under the Joint Effects of Time-Temperature-Salt Concentration,** Front. Mater., 6, p.1, 2019.

LIU, F G.; et al. **Electrochemical behavior of Q235 steel in saltwater saturated with carbon dioxide based on new imidazoline derivative inhibitor,** Corrosion Science, v.51 (1), p. 102-109, 2009.

LIU, Q. Y., MAO, L. J., ZHOU, S. W. **Effects of chloride content on CO₂ corrosion of carbon steel in simulated oil and gas well environments.** Corrosion Sci. 84, p. 165–171, 2014.

KAHYARIAN, A., NESIC, S., **A new narrative for CO₂ corrosion of mild steel**, J. Electrochem. Soc. 166, p. C3048–C3063, 2019.

KAHYARIAN, A., BROWN, B., NESIC, S., **Technical note: electrochemistry of CO₂ corrosion of mild steel: effect of CO₂ on cathodic currents**, Corrosion. 74 p. 851–859, 2018.

KAHYARIAN, A., BROWN, B., NESIC, S., **Mechanism of CO₂ corrosion of mild steel: a new narrative**, in: NACE - Int, Corros. Conf. Ser. p. 1–16, 2018.

KAHYARIAN, A., BROWN, B., NESIC, S., **Electrochemistry of CO₂ corrosion of mild steel: effect of CO₂ on iron dissolution reaction**, Corros. Sci. 129, p. 146–151, 2017.

KAHYARIAN, A., NESIC, S., **On the mechanism of carbon dioxide corrosion of mild steel: Experimental investigation and mathematical modeling at elevated pressures and non-ideal solutions**, Corros. Sci. 173, p. 1087192, 2020.

KVAREKVAL, J. OLSEN, S., SKJERVE, S., **The effect of O₂ on CO₂ corrosion in pH stabilized gas/condensate pipelines**, CORROSION 2005, NACE International 2005.

MARTIN, R. L. **Corrosion consequences of oxygen entry into oilfield brines**. Corrosion, n. 02270, Denver, 2002.

MERWIN, A., and CHIDAMBARAM, D., **Alternate Anodes for the Electrolytic Reduction of UO₂**, Metal and Mat Trans A, 46, p. 536, 2015.

MORAES, S. L., REZENDE, M. O. **Determination of the critical micelle concentration of humic acids by spectroscopy and conductimetric measurements** Quím. Nova, 27 (5), 2004.

NESIC, S., POSTLETHWAITE, J., OLSEN, S., **An electrochemical model for prediction of corrosion of mild steel in aqueous carbon dioxide solutions**, Corrosion, 52 (4), p. 280-294, 1996.

NAFDAY, O., NESIC, S. **Iron Carbonate Scale Formation and CO₂ Corrosion in the Presence of Acetic Acid**. Presented at the Corrosion 2005 conference, Paper No. 295 2005.

NAM, N.D.; et al. **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.

NAM, N.D.; et al. **The behaviour of praseodymium 4-hydroxycinnamate as an inhibitor for carbon dioxide corrosion and oxygen corrosion of steel in NaCl solutions**, Corros. Sci. 80, p. 128–138, 2014.

NAZARI, M.H., ALLAHKARAM, S.R., KERMANI, M.B. **The effects of temperature and pH on the characteristics of corrosion product in CO₂ corrosion of grade X70 steel** *J. Mater. Des.*, 31, p. 3559-3563, 2010.

OLDFIELD, J., TODD, B. **Corrosion considerations in selecting metals for flash chambers.** *Desalination*, 31, p. 365-383, 1979.

PARR, R.G., YANG, W. **Density Functional Theory of Atoms and Molecules.** Oxford University Press, Oxford, 1989.

QU, Q.; et al. **Corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy in NaCl solutions saturated with CO₂,** *Corrosion Science* 53, p. 1186–1193, 2011.

RABIZADEH, T., ASL, S.K., **Casein as a natural protein to inhibit the corrosion of mild steel in HCl solution,** *Journal of Molecular Liquids* 276, p. 694–704, 2019.

RAMIREZ-ESTRADA, A., MENA-CERVANTES, V.Y., ELIZALDE, I.; et al. **Development of a zwitterionic compound derived from β -Amino acid as a green inhibitor for CO₂ corrosive environments,** *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5, p. 10396–10406, 2017.

RIZZO, R.; et al. **An electrochemical and X-ray computed tomography investigation of the effect of temperature on CO₂ corrosion of 1Cr carbon steel,** *Corrosion Sci.* 166, p. 108471, 2020.

ROJAS-FIGUEROA, A., FAIRUZOV, Y. V., **Numerical Simulation of Corrosion Inhibitor Transport in Pipelines Carrying Oil-Water Mixtures,** *Journal of Energy Resources Technology*, 124, p. 239, 2002.

ROSLI, N. R, CHOI, Y-S, YOUNG, D, **Impact of Oxygen Ingress in CO₂ Corrosion of Mild Steel,** Paper 4299, *Corrosion 2014*, San Antonio, Texas, p 1-15, 2014.

SHAMSA, A.; et al. **Performance evaluation of an imidazoline corrosion inhibitor in a CO₂-saturated environment with emphasis on localised corrosion.** *Corrosion Science*, 176, p. 108916, 2020.

SOLMAZ, R., **Investigation of corrosion inhibition mechanism and stability of Vitamin B1 on mild steel in 0.5 M HCl solution.** *Corrosion Science.* v. 81, p.75–84, 2014.

HAMSA, A.; et al. **Hydrolysis of imidazoline based corrosion inhibitor and effects on inhibition performance of X65 steel in CO₂ saturated brine,** *J. of Petroleum Science and Engineering* g, 208, p. 109235, 2022.

SILVA, R. C; et al. **Carbon steel corrosion controlled by vegetable polyol phosphate, in medium containing chloride and glyoxal: influence of phosphate content and CO₂,** *Heliyon* 5, p. 01720, 2019.

SIMONS, M.R. **Report of Offshore technology conference (OTC) presentation.** NACE International oil and gas production. 2008.

SOUZA, A. V.; et al. **Development and application of a passion fruit seed oil microemulsion as corrosion inhibitor of P110 carbon steel in CO₂-saturated brine.** Colloids and Surfaces A 599, p. 124934, 2020.

TANUPABRUNGSUN, T., BROWN, B., NESIC, S., **Effect of pH on CO₂ Corrosion of Mild Steel at Elevated Temperatures.** NACE - Int, Corros. Conf. Ser. p. 1–11, 2013.

TELES, S. **Tubulações Industriais: Materias, Projetos, Montagem.** 10. ed. [S.l.]: LTC, 2001.

TIU, B. D. B., ADVINCULA, R. C., **Polymeric corrosion inhibitors for the oil and gas industry: Design principles and mechanism.** Reactive and Functional Polymers 95, p. 25–45, 2015.

VASQUES, R.B; et al. **A theoretical and experimental study of phosphate ester inhibitors for AISI 1018 in carbon dioxide-saturated 3.5 wt% NaCl solution.** Materials and Corrosion, 72, p. 1417–32, 2021.

VERMA, C.; EBENSO, E.E.; QURAIISHI, M.A. **Ionic Liquids as green and sustainable corrosion inhibitors for metals and alloys: An overview.** Journal of Molecular Liquids. v.233, p. 403-414, 2017.

XIANG, Y.; et al. **Effect of temperature on corrosion behaviour of X70 steel in high pressure CO₂/SO₂/O₂/H₂O environments,** Corrosion Eng. Sci. Tech., 48, p.121-129, 2013.

ZAHER, A.; et al. **A combined computational & electrochemical exploration of the Ammi visnaga L. extract as a green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution,** Arabian Journal of Chemistry, 15, p. 103573, 2022.

ZHANG, Q.H.; et al. **Dextran derivatives as highly efficient green corrosion inhibitors for carbon steel in CO₂-saturated oilfield produced water: Experimental and theoretical approaches,** Chem. Eng. Journal, 424, p. 130519, 2021.

ZHANG, Y.; et al. **Discussion of the CO₂ corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition,** Corrosion Science, v. 59, p. 186-197, 2012.

ZHANG, J.; et al. **Corrosion behavior and mechanism of N80 steel under high temperature and high-pressure CO₂-O₂ coexisting condition.** Corrosion NACE, Paper no.2479, 2013.

ZHANG, J.; et al. **The inhibition mechanism of imidazoline phosphate inhibitor for Q235 steel in hydrochloric acid medium.** Corrosion Science 53, p. 3324-3330, 2011.

ZHANG, J.; et al. **Effect of dissolved CO₂ on the conductivity of the ionic liquid [bmim][PF₆],** New J. Chem., 27, p. 333–336, 2003.

ZHANG, Q.H., HOU, B.S., ZHANG, G.A., **Inhibitive and adsorption behavior of thiadiazole derivatives on carbonsteel corrosion in CO₂-saturated oilfield produced water: Effect of substituent group on efficiency**, Journal of Colloid and Interface Science 572, p. 91–106, 2020.

ZHANG, K.; et al. **Amino acids modified konjac glucomannan as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution**, Carbohydrate Polymers 181, p. 191–199, 2020.

ZHU, S.D.; et al. **Corrosion of N80 carbon steel in oil field formation water containing CO₂ in the absence and presence of acetic acid**, Corrosion Science, v. 53(10), p. 3156-3165, 2011.

WANG B.; et al. **Corrosion Inhibition Mechanism of Carbon Steel in O₂/CO₂ Coexisting Environment**. J. of Mat Eng., 45, p.38-45, 2003.

ANEXO A

Imagens obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura após ensaio em autoclave e em meio aquoso saturado com CO₂ e 500ppb de oxigênio dissolvido.

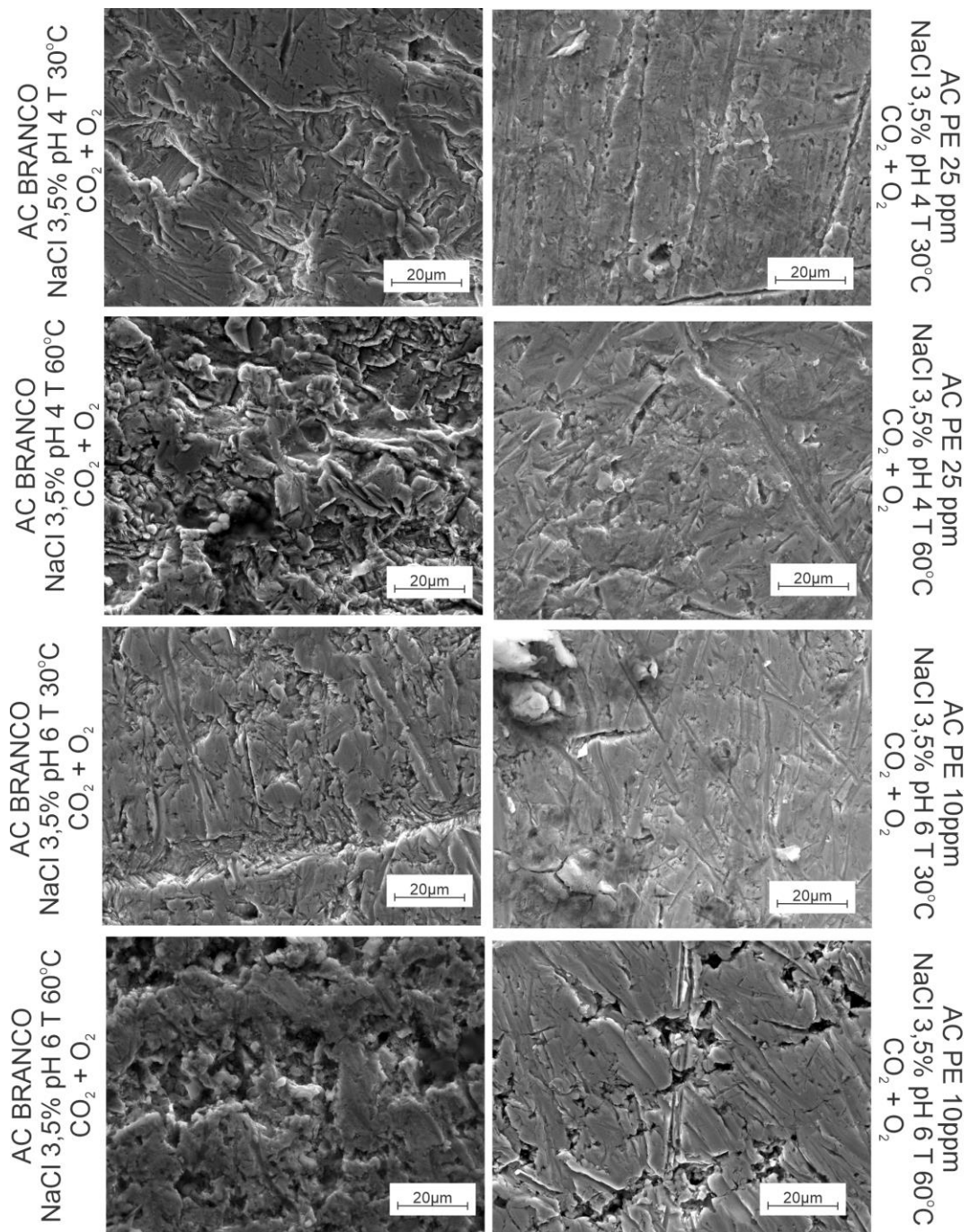


Figura A.1 - Micrografias da superfície do aço carbono após ensaio em Autoclave (24h) em CO₂
- O₂ 3,5% NaCl , pH4 e pH 6, T 30 e 60 °C

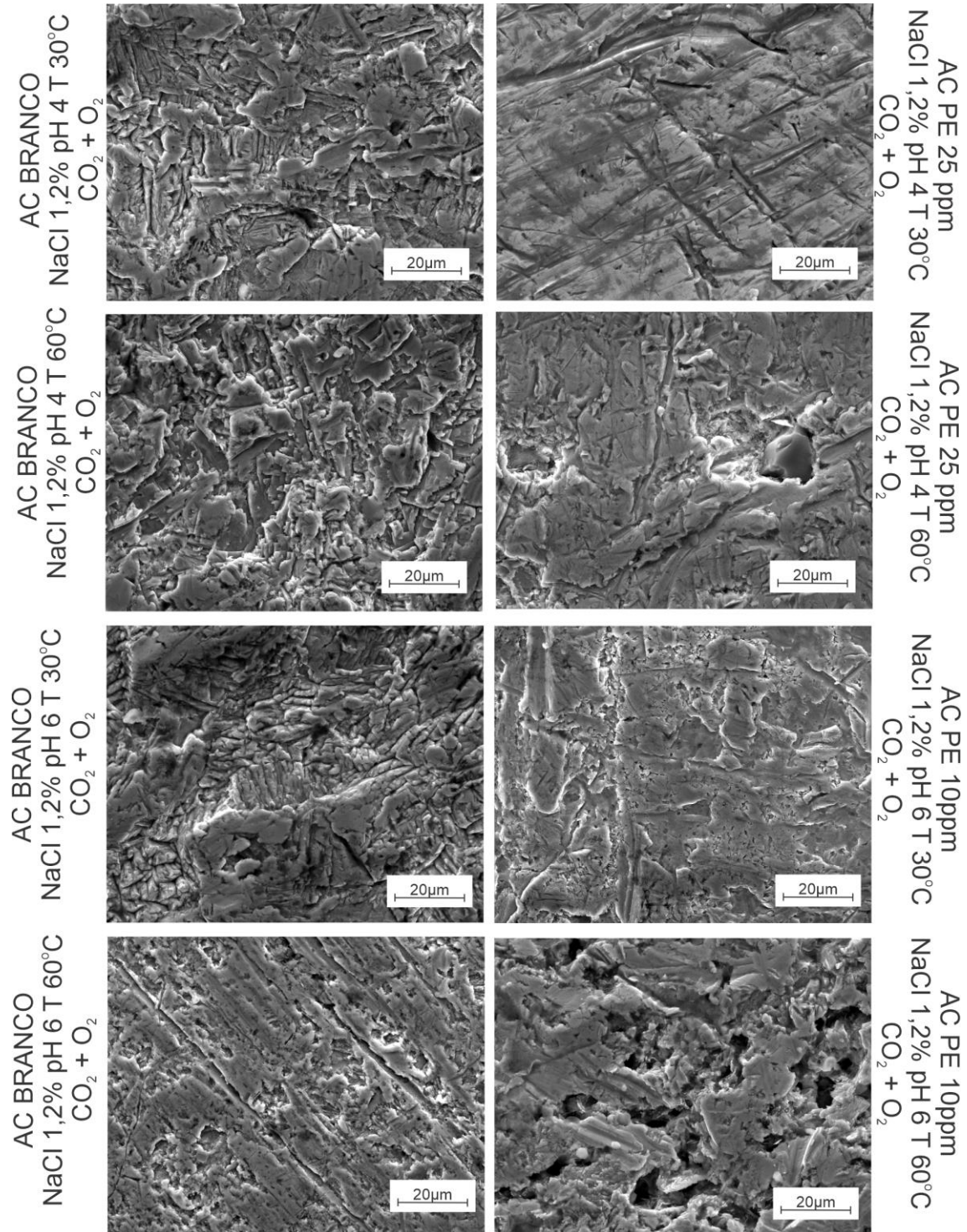


Figura A.2 - Micrografias da superfície do aço carbono após ensaio em Autoclave (24h) em CO₂
- O₂ 1,2% NaCl , pH4 e pH 6, T 30 e 60 °C

ANEXO B

Tabela B.1 - Funções de Fukui condensadas calculadas para ataque nucleofílico (f^+), a ataque eletrofilico (f^-), descritor duplo (Δf) e o índice multifilico ($\Delta\omega$) usando DFT com o B3LYP / 6-31G (d, p) nível de teoria.

Átomo	Q (N+1)	Q (N)	Q(N-1)	f^+	f^-	Δf	$\Delta\omega$
P1	0,53168	0,536443	0,5444	0,004759	0,007957	-0,0032	-0,00188646
O2	-0,18435	-0,18206	-0,17748	0,002297	0,004575	-0,00228	-0,00134376
O3	-0,27452	-0,26584	-0,24915	0,008674	0,016692	-0,00802	-0,00472971
O4	-0,17573	-0,17944	-0,16841	-0,00371	0,011028	-0,01474	-0,00869375
O5	0,10971	0,112571	0,119459	0,002866	0,006888	-0,00402	-0,00237253
O6	-0,16531	-0,16276	-0,13735	0,002545	0,025419	-0,02287	-0,01349308
C9	0,02261	0,023212	0,030176	0,000603	0,006964	-0,00636	-0,00375227
C10	-0,0508	-0,04953	-0,04486	0,001271	0,004665	-0,00339	-0,00200208
O13	-0,41287	-0,40584	-0,38944	0,007029	0,016404	-0,00938	-0,00553019
C14	0,06249	0,069036	0,082081	0,006549	0,013045	-0,0065	-0,00383191
N15	-0,10865	-0,10512	-0,00096	0,003531	0,104167	-0,10064	-0,05936387
C18	-0,02109	-0,01414	0,002788	0,006946	0,016927	-0,00998	-0,00588766
C19	0,02405	0,045582	0,052829	0,021535	0,007247	0,014288	0,00842831
O22	-0,19016	-0,16091	-0,16079	0,029254	0,000118	0,029136	0,01718695
P25	0,49014	0,57985	0,581099	0,089715	0,001249	0,088466	0,05218494
O26	-0,37949	-0,33503	-0,33265	0,044456	0,002381	0,042075	0,0248195
O27	-0,19527	-0,16647	-0,16491	0,028803	0,001562	0,027241	0,01606911
C28	0,08588	0,108812	0,108631	0,022929	-0,00018	0,023109	0,0136317
O29	-0,17781	-0,16832	-0,16655	0,009483	0,001776	0,007707	0,00454626
C32	0,02504	0,031402	0,032298	0,006367	0,000896	0,005471	0,00322727
C33	-0,0506	-0,04838	-0,04727	0,002219	0,00111	0,001109	0,00065419
C36	-0,04877	-0,04676	-0,04491	0,002005	0,001856	0,000149	8,79E+00
C39	-0,01899	-0,01216	0,003058	0,006827	0,015222	-0,0084	-0,0049521
C40	0,01897	0,026612	0,043029	0,007644	0,016417	-0,00877	-0,00517508
O43	-0,15791	-0,16182	-0,15638	-0,00391	0,005441	-0,00935	-0,00551603
P46	0,55077	0,568967	0,572247	0,018199	0,00328	0,014919	0,00880052
O47	-0,27792	-0,26334	-0,25701	0,01458	0,006328	0,008252	0,00486775
O48	-0,35867	-0,33701	-0,3305	0,021662	0,006505	0,015157	0,00894092
O49	-0,18456	-0,18249	-0,17931	0,002068	0,003178	-0,00111	-0,00065477
C50	0,10602	0,112219	0,117572	0,0062	0,005353	0,000847	0,00049963
O51	-0,17169	-0,16436	-0,13865	0,007334	0,025712	-0,01838	-0,01084094
C54	0,02165	0,024443	0,032277	0,002796	0,007834	-0,00504	-0,00297185
C55	-0,05321	-0,0501	-0,0445	0,003109	0,005596	-0,00249	-0,00146705
C58	-0,0536	-0,05027	-0,04623	0,003324	0,004038	-0,00071	-0,00042118
C61	-0,05213	-0,04991	-0,04378	0,002223	0,006126	-0,0039	-0,00230233
C64	-0,05001	-0,04873	-0,04319	0,001276	0,005535	-0,00426	-0,00251233
C67	-0,05193	-0,05006	-0,04316	0,001863	0,006906	-0,00504	-0,0029748
C70	-0,04951	-0,04982	-0,04368	-0,00031	0,006148	-0,00646	-0,00380949
C73	-0,05103	-0,04973	-0,04284	0,001304	0,006884	-0,00558	-0,00329157
C76	-0,05018	-0,0501	-0,04426	8,30E-05	0,005839	-0,00576	-0,00339539
C79	-0,05033	-0,0494	-0,04364	0,000925	0,005761	-0,00484	-0,00285269
C82	-0,04955	-0,04929	-0,04484	0,000263	0,004452	-0,00419	-0,00247104
C85	-0,04904	-0,04815	-0,04423	0,000897	0,003921	-0,00302	-0,00178382
C88	-0,08947	-0,08819	-0,08433	0,001274	0,003867	-0,00259	-0,00152958
C95	-0,04887	-0,04983	-0,04689	-0,00097	0,002939	-0,00391	-0,00230587
C99	-0,05002	-0,04916	-0,04339	0,000867	0,005766	-0,0049	-0,00288986
C101	-0,04814	-0,04896	-0,04377	-0,00082	0,005192	-0,00601	-0,0035464
C105	-0,05026	-0,0496	-0,04253	0,000662	0,007062	-0,0064	-0,00377528
C107	-0,04953	-0,04998	-0,04346	-0,00045	0,00652	-0,00697	-0,00411151

O112	-0,31614	-0,23617	-0,23	0,079976	0,006166	0,07381	0,04353956
C115	-0,05012	-0,04959	-0,04241	0,000533	0,007181	-0,00665	-0,00392157
C117	-0,0496	-0,04981	-0,04371	-0,00021	0,006099	-0,00631	-0,0037216
C121	-0,04953	-0,04907	-0,04329	0,000467	0,00578	-0,00531	-0,00313407
C123	-0,04849	-0,0485	-0,04431	-7,00E-06	0,004186	-0,00419	-0,0024734
C127	-0,08912	-0,08825	-0,08346	0,000863	0,004795	-0,00393	-0,00231944
C133	-0,04839	-0,04683	-0,04427	0,001551	0,002562	-0,00101	-0,00059638
C135	-0,05051	-0,04912	-0,04545	0,00139	0,003669	-0,00228	-0,00134435
C139	-0,05023	-0,0491	-0,04448	0,001132	0,004624	-0,00349	-0,00205989
C141	-0,0508	-0,04959	-0,04388	0,001208	0,005708	-0,0045	-0,00265449
C145	-0,05059	-0,04941	-0,04303	0,001178	0,006387	-0,00521	-0,00307272
C147	-0,05103	-0,04964	-0,0429	0,001388	0,006743	-0,00536	-0,00315884
C151	-0,05083	-0,04936	-0,04288	0,001472	0,006474	-0,005	-0,00295061
C153	-0,05065	-0,04908	-0,04322	0,001568	0,005866	-0,0043	-0,00253533
C157	-0,04957	-0,04817	-0,04349	0,001397	0,004683	-0,00329	-0,00193837
C159	-0,08993	-0,08815	-0,08329	0,00178	0,004858	-0,00308	-0,00181567

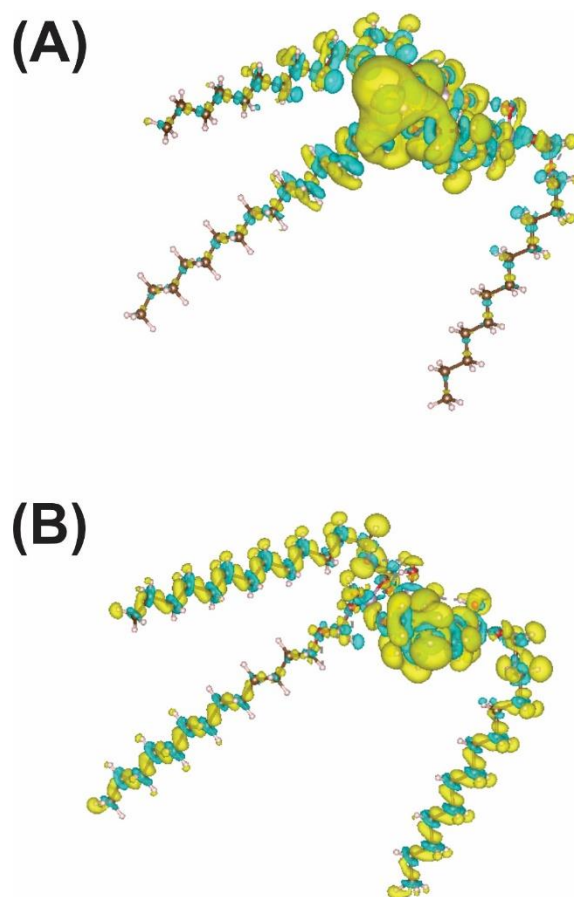


Figura B.1- Funções Fukui condensadas calculadas usando o método DFT com conjunto de base B3LYP / 6-31G (d, p). As isosuperfícies correspondem aos sinais positivo (amarelo) e negativo (azul) de (a) f^+ e (b) f^-