

# Influência dos carbonatos e acetatos totais no caráter protetor dos produtos de corrosão do ferro em meios típicos de produção de óleo e gás: uma análise termodinâmica

Bruno Diehl Neto<sup>a</sup>, Carlos J. B. M. Joia<sup>b</sup>, Ilson Palmieri<sup>c</sup>, Flávia M. F. Guedes<sup>d</sup>, Luciana Lima<sup>e</sup>, Virginie Richoux<sup>f</sup>

## Abstract

---

*Sweet Corrosion depends on factors such as: pressure, temperature, aqueous solution pH, flux characteristics, contaminants content, etc. Crolet and Bonis [1] propose that acetic acid (HAc) has a major role on sweet corrosion since its iron corrosion product is rather soluble in the aqueous solution surrounding the corrosion layer. This study performs a thermodynamic analysis of the influence of carbonates and acetates on buffer capacity of aqueous solution and on the porosity and solubility of corrosion products. OLI Analyzer 9.0 software was used to perform thermodynamic simulations in different aqueous acetic acid content and CO<sub>2</sub> partial pressures. During the simulations Fe<sup>2+</sup> ions were continuously added in order to verify the content of different species in aqueous solution or precipitates. Fe<sup>2+</sup>, iron carbonate (FeCO<sub>3</sub>) and iron monoacetate ion content increase with evolution of the corrosion process until the FeCO<sub>3</sub> precipitation takes place. After saturation is achieved the content of these species remains constant and all the Fe<sup>2+</sup> is precipitated as FeCO<sub>3</sub>. The amount of HAc added influences the soluble iron monoacetate ion concentration in aqueous solution. This can explain its influence on the corrosion rate, since it can promote a lower FeCO<sub>3</sub> compaction (porous film).*

**Keywords:** Sweet corrosion, CO<sub>2</sub> partial pressure, Acetic acid, Buffer, Thermodynamic.

## Resumo

---

A corrosão pelo CO<sub>2</sub> depende de fatores, tais como, pressão, temperatura, pH da solução aquosa, características de fluxo, teores de contaminantes, etc. Crolet e Bonis [1] propõem que o ácido acético (HAc) tem um papel fundamental na corrosão pelo CO<sub>2</sub>, pois seu produto de corrosão com o ferro é solúvel na solução aquosa adjacente à camada de corrosão. Este estudo tem o objetivo de realizar uma análise termodinâmica da influência dos carbonatos e acetatos na capacidade de tamponamento da solução aquosa e na solubilidade e porosidade dos produtos de corrosão. Foi utilizado o *software* OLI Analyzer 9.0 para realizar as simulações em diferentes condições de pressão parcial de CO<sub>2</sub> e de teor de ácido acético. Durante as simulações, os íons de Fe<sup>2+</sup> foram continuamente adicionados, verificando os teores das diferentes espécies na solução aquosa ou precipitadas. À medida que o processo corrosivo evolui, aumentam os teores de Fe<sup>2+</sup>, de carbonato de ferro e íon monoacetato de ferro em solução, até a saturação. A seguir, o teor de todas essas espécies permanece constante e todo o Fe<sup>2+</sup> a partir de então é precipitado na forma de FeCO<sub>3</sub>. O teor de HAc adicionado influencia na concentração de íons monoacetato de ferro solúvel. Esse fato deve explicar sua influência na taxa de corrosão, pois pode promover uma menor compactação do FeCO<sub>3</sub> (filme poroso).

**Palavras-chave:** Corrosão doce, pressão parcial de CO<sub>2</sub>, ácido acético, tampão, termodinâmica.

---

<sup>a</sup>Mestre, Engenheiro de Equipamentos – PETROBRAS - CENPES

<sup>b</sup>Engenheiro metalúrgico, Engenheiro de Equipamentos – PETROBRAS - CENPES

<sup>c</sup>Mestre, Engenheiro de Equipamentos – PETROBRAS - CENPES

<sup>d</sup>Doutora, Engenheira de Processamento – PETROBRAS – CENPES

<sup>e</sup>Doutora, Engenheira de Corrosão - Vallourec Research Center Brazil

<sup>f</sup>PHD, Engenheira de Corrosão - Vallourec Research Center France

## Introdução

---

A corrosão doce (pelo CO<sub>2</sub> aquoso) no aço carbono é muito estudada na indústria de produção de óleo e gás, pois diversas falhas em equipamentos e tubulações tiveram como causa esse mecanismo.

Este tipo de corrosão depende de fatores, tais como, pressão, temperatura, pH da água produzida ou condensada, características de fluxo, presença e teores de contaminantes, razão gás/líquido, razão água/óleo, composição química do óleo, etc.

DE WAARD e MILLIAMS [2] relacionaram a taxa de corrosão doce no aço carbono para sistemas de transporte de gás úmido (gasodutos) em função da pressão parcial do CO<sub>2</sub>, temperatura e pH da solução aquosa. Assim, foi possível realizar uma predição da taxa de corrosão dos gasodutos em função desses parâmetros.

Mais tarde, outros trabalhos aprimoraram o estudo supracitado e incorporaram a influência de outros parâmetros, expandindo a possibilidade de predição para sistemas multifásicos (água, gás e óleo). Esses parâmetros podem ser exemplificados tais como: razão água-óleo-gás, corrosão de topo, taxa de condensação, tipo e velocidade do fluxo, filmes protetores, concentração de íons Fe<sup>2+</sup>, inibição por produtos químicos (inibidores de corrosão, glicol, metanol, etc.), razão da pCO<sub>2</sub>/pH<sub>2</sub>S, pressão total (fugacidade), ácidos orgânicos, oxigênio, corrosão induzida por microrganismos, metalurgia do aço, etc [3,4,5,6].

Crolet e Bonis [1] propõem que o ácido acético (HAc) tem um papel fundamental na corrosão doce, pois seu produto de corrosão com o ferro é solúvel na solução aquosa adjacente à camada de corrosão (superfície metálica), enquanto o carbonato de ferro rapidamente alcança a concentração de saturação.

Ainda de acordo com Crolet e Bonis, a taxa de corrosão do aço carbono de colunas de produção de poço pode se tornar elevada quando o HAc livre em solução aquosa e pCO<sub>2</sub> estiverem acima de um teor limite, que são diferentes para poços de óleo e gás.

Este estudo tem o objetivo de realizar uma análise termodinâmica da influência dos carbonatos (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) e acetatos (HAc/Ac<sup>-</sup>) no tamponamento da solução aquosa e na solubilidade dos seus produtos de corrosão.

## Metodologia

---

Foi utilizado o banco de dados público e modelo de troca iônica de Margules no *software* OLI Analyzer 9.0 para realizar as simulações termodinâmicas em diferentes condições de pressão parcial de CO<sub>2</sub> e de teor de ácido acético.

Por meio do OLI pode-se estabelecer a composição química do gás e da solução aquosa inicial (dados de entrada) e realizar uma mistura de ambos em uma razão de volumes gás-água, em temperatura e pressão definidas. Assim, o *software* calcula as propriedades e espécies químicas nas fases presentes na nova condição de equilíbrio (dados de saída).

Os dados de entrada foram ajustados para obtenção de condição com solução aquosa com pH igual a 4,5, salinidade de 190.000 mg/L (em termos de NaCl), pressão total de 500 bara e temperatura de 65°C. Não foi adicionado oxigênio a nenhuma condição. Adotamos a razão gás-solução aquosa (RGA) igual a 100 L/L, pois se verificou que nesta faixa o pH é constante em função da RGA.

Caso fosse adicionado pouco volume de gás (baixo RGA) o CO<sub>2</sub> ficaria depletado na fase gás, pois ocorre uma partição deste gás entre as fases. Assim a pressão parcial de CO<sub>2</sub> na condição de equilíbrio seria diferente daquela que buscamos. Adicionalmente, todo o gás poderia ser solubilizado na fase água (na pressão e temperatura da simulação).

Caso fosse adotada uma RGA muito elevada, o gás poderia solubilizar boa parte da água, concentrando os sais na fase aquosa.

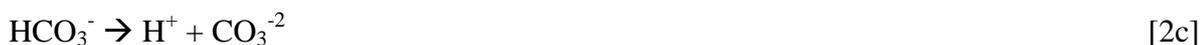
Enfatiza-se que essas análises não consideram questões cinéticas e de fluxo que devem influenciar na taxa de corrosão do ferro.

Em cada condição foi previsto um processo corrosivo com capacidade de fornecer continuamente  $\text{Fe}^{2+}$  (balanço iônico da solução da adição do  $\text{Fe}^{2+}$  feito pela adição de  $\text{HCO}_3^-$ ) e sem renovação de solução.

A Equação 1 apresenta a reação global de corrosão do aço carbono pelo  $\text{CO}_2$  aquoso [7].



A Equação 2 apresenta a formação e dissociação do ácido carbônico, em presença de  $\text{CO}_2$  aquoso.



Enfatiza-se que quanto maior a concentração de  $\text{H}^+$  em solução aquosa, maior deve ser a taxa de corrosão, uma vez que esse íon participa diretamente da reação catódica, captando os elétrons da oxidação do ferro.

CROLET e BONIS [1] reportam que existe um gradiente de concentração de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , sendo máximo próximo à superfície do aço (nos poros dos produtos de corrosão) e mínimo no seio (*bulk*) da solução aquosa. Os íons  $\text{Fe}^{2+}$  dependem de um processo de difusão para fora da camada de corrosão para chegarem ao seio da solução para completar o processo corrosivo.

Crolet et. al mostram que o HAC não influencia na redução catódica do  $\text{H}^+$ , ou na dissolução do ferro, mas na capacidade de proteção das camadas dos produtos de corrosão [7].

Os ácidos fortemente dissociáveis (como o HCl) dependem adicionalmente da etapa de difusão dos íons de  $\text{H}^+$  para a camada de corrosão, à medida que os mesmos são consumidos na reação catódica. Já, considerando um mesmo pH, o  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (em equilíbrio com os íons carbonato), por ser um ácido fraco, está presente em concentrações mais elevadas e sempre estará disponível na camada de corrosão. Por este motivo a corrosão doce apresenta taxas de corrosão mais elevadas que a corrosão por ácidos fortes, para um mesmo pH [1].

Para que o mecanismo de corrosão pelo  $\text{CO}_2$  seja compreendido, deve-se considerar o deslocamento no pH que ocorre próximo a superfície do aço [8], onde mais íons de  $\text{Fe}^{2+}$ , em equilíbrio com íons  $\text{HCO}_3^-$ , estão presentes.

A Equação 3 apresenta a reação global de formação do  $\text{FeCO}_3$ . Uma vez que as condições de saturação de ferro (no pH em que a solução aquosa se encontra próximo a superfície do aço) são encontradas, esse composto deve se precipitar formando um filme sobre o aço.



Na presença do HAC livre em solução aquosa, ocorre a formação de um produto de corrosão solúvel (acetato de ferro –  $\text{FeAc}$  e o íon monoacetato de ferro ( $\text{II}^{+1}$ )) nas condições de produção de gás e óleo.

As condições de entrada na simulação no *software* OLI Analyzer estão apresentadas na Tabela 1.

Após rodar cada uma das condições, foram identificados o pH e as espécies químicas presentes em solução aquosa (dados de saída).

Este estudo mostra que a concentração das espécies químicas em solução aquosa são parâmetros chaves que definem mais precisamente a severidade corrosiva. Geralmente o processo corrosivo é avaliado somente pelo pH, pressão parcial dos gases ácidos e concentração de acetatos totais. Quando somente estes fatores são considerados um ensaio de corrosão de laboratório pode não simular de forma adequada um processo corrosivo real visto que a simulação de laboratório pode não gerar as mesmas espécies solubilizadas, íons e precipitados existentes no campo.

## **Resultados e Discussões**

---

### Efeito da pressão parcial de CO<sub>2</sub>

A Figura 1 apresenta a evolução do pH da solução aquosa em função da adição dos íons de Fe<sup>2+</sup> (balanço com HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) para as diferentes concentrações de CO<sub>2</sub> e HAc. Enfatizamos que o pH de todas as simulações parte do valor igual a 4,5. Assim, quanto maior o teor de CO<sub>2</sub> e/ou HAc mais elevado deve ser o teor de bicarbonato a ser adicionado.

Observa-se que o pH em todas as simulações se eleva com a evolução do processo corrosivo (adição de íons Fe<sup>2+</sup>) até o momento em que a solução fica saturada, precipitando FeCO<sub>3</sub>. Esse momento é destacado com um quadrado de maior dimensão na curva de cada condição. A partir deste momento o pH não se altera significativamente com o processo corrosivo.

Em baixa pCO<sub>2</sub>, o pH evolui mais rapidamente, devido ao menor teor das espécies do tampão carbonático nesses sistemas. À medida que a pressão parcial de CO<sub>2</sub> aumenta, menor é o deslocamento do pH. Assim, espera-se que em elevadas pressões parciais de CO<sub>2</sub>, o pH se mantenha baixo próximo a superfície do aço. Por outro lado, considerando uma questão cinética, uma maior pCO<sub>2</sub> eleva a taxa de precipitação de carbonatos, o que pode levar a filmes mais densos (menor porosidade), conforme reportado por Nesic et al. [9], cujo modelo de taxa de corrosão foi desenvolvido para até 12 bara de pCO<sub>2</sub>.

Lembramos que embora o seio (*bulk*) da solução aquosa geralmente apresente uma concentração relativamente baixa de Fe<sup>2+</sup> dissolvidos, o teor desse íon na solução adjacente à camada de corrosão do aço deve ser mais elevado.

### Efeito do HAc

O HAc, quando adicionado à solução aquosa, deve entrar em equilíbrio com sua base conjugada acetato de sódio (NaAc) e íons acetato (Ac<sup>-</sup>). Essa partição depende do pH, sendo que quanto menor o pH maior o teor de HAc livre em solução aquosa, conforme pode ser observado na Figura 2.

Na Figura 1 se observa que a variação no teor de HAc de 50 para 900 mg/L em 10% CO<sub>2</sub> (curvas em vermelho) não influenciou significativamente no deslocamento do pH com o processo corrosivo. O HAc e sua base conjugada não apresentam forte capacidade tamponante nas condições das simulações realizadas em 10% de CO<sub>2</sub>. Os teores das espécies carbonáticas (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) em solução aquosa nessa condição são muito mais elevados. Assim, predominam o efeito tamponante desse sistema.

O HAc livre em solução aquosa reage com o Fe<sup>2+</sup> formando um produto de corrosão solúvel, competindo com o H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> na reação com os íons Fe<sup>2+</sup>. Acreditamos que esse processo pode levar à formação de filmes de FeCO<sub>3</sub> menos compactos (logo menos protetores) na superfície

dos aços. Por este motivo, a taxa de corrosão com elevados teores de HAc seria mais elevada, conforme afirmado por Crolet et. al [1,10]. Entretanto, um estudo através de técnicas eletroquímicas deve ser conduzido para confirmar a influência do HAc na porosidade do filme de carbonato e o mecanismo preponderante.

A Figura 3 apresenta a simulação do teor de HAc livre nas condições de saturação de  $\text{FeCO}_3$  (primeiro precipitado) para cada pressão parcial de  $\text{CO}_2$  e teor de HAc adicionado. Nas condições onde a  $p\text{CO}_2$  é mais elevada e o pH próximo à camada de reação é mais próximo a 4,5, o teor de HAc livre é superior que aos casos onde ocorre uma maior elevação do pH.

Observa-se que quanto maior a  $p\text{CO}_2$  maior é o teor de HAc livre (que depende do pH), para o caso em que foi adicionado à solução 300 mg/L (dado de entrada). O teor de HAc livre em equilíbrio apresentou uma influência ainda maior do teor de HAc adicionado. Para 10%  $\text{CO}_2$ , quando foi adicionado 50 mg/L de HAc, o teor de HAc livre em equilíbrio foi de ~10,8 mg/L. Já quando foi adicionado 900 mg/L o teor de HAc livre foi de ~201,4 mg/L.

### Solubilidade dos produtos de Corrosão

As Figura 4 e 5 apresentam os teores de  $\text{FeCO}_3$  e íon monoacetato de ferro, respectivamente, em solução aquosa em função do teor de  $\text{Fe}^{2+}$  (balanço com  $\text{HCO}_3^-$ ) para as diferentes condições de HAc e de teor de  $\text{CO}_2$ .

Não estamos apresentando as concentrações do acetato de ferro em solução aquosa, pois o íon monoacetato de ferro em solução aquosa se apresenta em concentrações duas ordens de grandeza mais elevadas. Ambas as espécies são produtos de corrosão do HAc com o  $\text{Fe}^{2+}$ .

Observa-se que o teor de  $\text{FeCO}_3$  dissolvido em solução aquosa vai se elevando em função do teor de  $\text{Fe}^{2+}$  adicionado, até a sua saturação. A partir de então, todo o  $\text{Fe}^{2+}$  adicionado é consumido na precipitação de  $\text{FeCO}_3$ . Em todas as condições, a solubilidade do  $\text{FeCO}_3$  foi de 0,215 mg/L, não sendo influenciada pela concentração de HAc livre. Entretanto, nas condições com maiores concentrações de HAc, foi necessária a adição de um teor levemente mais elevado de  $\text{Fe}^{2+}$  para chegar na saturação do  $\text{FeCO}_3$ .

Essa diferença é a parcela de  $\text{Fe}^{2+}$  que fica dissolvida como íon monoacetato de ferro e FeAc. Observa-se que a concentração de Íon monoacetato de Ferro (II)<sup>+1</sup> em solução aquosa se eleva em função do teor de  $\text{Fe}^{2+}$  adicionado, até o momento em que ocorre a saturação do  $\text{FeCO}_3$ . A partir desse momento, todo o  $\text{Fe}^{2+}$  adicionado é consumido para a precipitação do  $\text{FeCO}_3$ . Percebe-se que quanto maior a concentração de HAc adicionada, maior a concentração de íon acetato de ferro.

A Figura 3 mostra que quanto maior a  $p\text{CO}_2$ , menor é o deslocamento do pH com adição de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e por consequência maior a concentração de HAc livre na solução aquosa. Entretanto, em elevadas  $p\text{CO}_2$  observa-se menor solubilidade do íon monoacetato de ferro na condição com 300 mg/L de HAc. Este efeito deve afetar o processo corrosivo. Existem ao menos dois efeitos a ser considerados: i) maior teor de monoacetato de ferro pode conduzir a camadas de corrosão mais porosas o que facilitaria o processo corrosivo, no entanto, ii) o aumento do teor de  $\text{CO}_2$  também deveria aumentar o processo corrosivo. Como os dois fatores são antagônicos deve existir um ponto de equilíbrio entre estes dois parâmetros.

A Figura 6 apresenta a razão de íon monoacetato de ferro pelo  $\text{FeCO}_3$  no equilíbrio em solução aquosa para as diferentes condições de saturação (primeiro  $\text{FeCO}_3$  precipitado) simuladas no *software* em função do teor de  $\text{CO}_2$ .

Na condição de 300 mg/L de HAc, a razão de íon monoacetato de ferro pelo  $\text{FeCO}_3$  em solução aquosa primeiramente se eleva em função da  $p\text{CO}_2$  até o pico em ~5%  $\text{CO}_2$  (25 bara), e em seguida decresce. A solubilidade do  $\text{FeCO}_3$  aquoso se mantém constante em função da

pCO<sub>2</sub> e concentração de HAc adicionada (Figura 7). O íon monoacetato de ferro é o que comanda a variação nessa razão em função do teor de CO<sub>2</sub>. Para uma determinada concentração de HAc adicionada, a taxa de corrosão mais elevada esperada no aço carbono em maior pressão parcial de CO<sub>2</sub> deve ocorrer mais provavelmente devido a manutenção de um baixo pH (neste caso próximo a 4,5) na camada de corrosão que devido à influência da diferença na concentração de HAc livre, já que o teor do íon monoacetato de ferro, e acetato de ferro, diminuem em elevada concentração de CO<sub>2</sub> em fase aquosa.

Já o teor de HAc adicionado na entrada influencia fortemente na concentração de íon monoacetato de ferro em equilíbrio nas condições de saturação de FeCO<sub>3</sub>. Em 50 bara de pCO<sub>2</sub> (10 %) quando foi adicionado apenas 50 mg/L de HAc, o teor de íon monoacetato de ferro foi de ~4,98 mg/L. Já quando adicionamos 900 mg/L de HAc, o teor do íon foi de ~95,48 mg/L.

Na condição que foi adicionado 900 mg/L de HAc formou-se uma concentração de produto de corrosão solúvel de ~95 vezes à concentração do FeCO<sub>3</sub> aquosa. Já quando foi adicionado 50 mg/L, foi formada uma concentração de apenas ~5 vezes superior. Essa diferença de razões de produtos de corrosão formados pode explicar a influência do HAc na porosidade do FeCO<sub>3</sub> formado e sua capacidade de proteger o aço ao ambiente corrosivo. Mais estudos ainda são necessários para confirmar essa hipótese e compreender o seu mecanismo.

## Conclusões

---

As seguintes conclusões foram obtidas na análise termodinâmica da influência dos carbonatos e acetatos totais sobre o tamponamento e solubilidade dos seus produtos de corrosão de uma solução aquosa com pH =4,5 (sem adição de Fe<sup>2+</sup>) e salinidade de 190.000 mg/L de NaCl em 65°C e pressão total de 500 bara:

- A adição de íons Fe<sup>2+</sup> (balanço com HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) eleva o pH e as concentrações de FeCO<sub>3</sub>, íon monoacetato de ferro, acetato de ferro, etc. em solução aquosa até a precipitação do primeiro FeCO<sub>3</sub> sólido. A partir desse momento, todo o Fe<sup>2+</sup> adicionado é consumido na precipitação do FeCO<sub>3</sub>;
- As condições com menores pCO<sub>2</sub> apresentam menor capacidade tamponante na solução próxima à camada de corrosão do aço, ou seja, o pH se eleva mais rapidamente com a adição de íons Fe<sup>2+</sup>;
- Na condição com 10% de CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub> = 50 bara) a adição de 50 a 900 mg/L de HAc não influenciou significativamente o poder tamponante da solução, pois os teores das espécies carbonáticas são muito mais elevadas nessas condições;
- O HAc livre em solução aquosa forma produtos de corrosão solúveis com o Fe<sup>2+</sup>. A formação dessas espécies pode influenciar na porosidade do filme de FeCO<sub>3</sub> formado que, por sua vez, influencia na taxa de corrosão do aço carbono;
- Em determinada adição de HAc, o teor de HAc livre em equilíbrio na saturação de FeCO<sub>3</sub> (primeira precipitação) é tão mais elevado quanto maior a pressão parcial de CO<sub>2</sub> do sistema, pois o pH na solução próximo à camada de corrosão é mais baixo nessas condições;
- Para uma determinada pCO<sub>2</sub>, quanto maior o teor de HAc adicionado, maior o teor de HAc livre na solução próximo à camada de corrosão do aço;
- Para o pH inicial e temperatura simuladas, a solubilidade do FeCO<sub>3</sub> em solução aquosa foi de aproximadamente de 0,215 mg/L, independentemente da pCO<sub>2</sub> e teor de HAc adicionados. Entretanto, foi necessária uma concentração de Fe<sup>2+</sup> levemente maior

para se chegar à saturação do  $\text{FeCO}_3$  para as maiores concentrações de HAC adicionados;

- Para uma determinada  $\text{pCO}_2$ , quanto maior a concentração de HAC adicionado, maior a concentração do íon monoacetato de ferro em solução aquosa na saturação do  $\text{FeCO}_3$ ;
- Para uma determinada concentração de HAC adicionado, houve um aumento na concentração do íon monoacetato de ferro em função da  $\text{pCO}_2$  até o pico de 25 bara (5%). A partir deste valor houve uma queda na concentração dos produtos de corrosão do HAC com o  $\text{Fe}^{2+}$ , mesmo havendo maior concentração de HAC livre nessas condições.

## Referências Bibliográficas

1. CROLET, J. L.; BONIS, M. R. **Algorithm of the Protectiveness of Corrosion Layers: 1 - Protectiveness Mechanisms and CO<sub>2</sub> Corrosion Prediction**. NACE. Houston/Tx. 2010. (CORROSION'2010 Paper 363 (10363)).
2. DE WAARD, C.; MILLIAMS, D. E. **Carbonic Acid Corrosion of Steel**. NACE. Houston, p. 177-181. 1975. (CORROSION'1975 Paper n° 5).
3. DE WAARD, C.; LOTZ, U.; E. MILLIAMS, D. **Predictive Model for CO<sub>2</sub> Corrosion Engineering in Wet Natural Gas Pipelines**. NACE. Houston. 1991. (CORROSION'1991 paper n° 577).
4. F. M. POTS, B. et al. **Improvements on De Waard-Milliams Corrosion Prediction and Applications to Corrosion Management**. NACE. Houston. 2002. (CORROSION'2002 paper n° 235).
5. DE WAARD, C.; LOTZ, U. **Prediction of CO<sub>2</sub> Corrosion of Carbon Steel**. NACE. Houston. 1993. (CORROSION'1993 paper n° 69).
6. SRINIVASAN, S.; D. KANE, R. **Prediction of Corrosivity of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S Production Environments**. NACE. Houston. 1996. (CORROSION'1996 paper n° 11).
7. CROLET, J. L.; THEVENOT, N.; DUGSTAD, A. **Role of Free Acetic Acid on the Corrosion of Steels**. NACE. Houston. 1999. (CORROSION'1999 paper n° 24).
8. DAS CHAGAS ALMEIDA, T. et al. **The Role of CO<sub>2</sub> on Carbon Steel Corrosion**. NACE. Houston. 2015. (CORROSION'2015 paper n° 5807).
9. NESIC, S. et al. **A Mechanistic Model for CO<sub>2</sub> Corrosion with Protective Iron Carbonate Films**. NACE. Houston. 2001. (CORROSION'2001 paper n° 040).
10. CROLET, J.-L.; LEYER, J. **Use and Abuse of Artificial Acetate Buffering in Standardized and Application Specific Testing**. NACE. Houston. 2004. (CORROSION'2005 paper n° 140).

**Tabela 1 – Condições de entrada das simulações realizadas no software OLI Analyzer 9.0. pH = 4,5 em ausência de  $\text{Fe}^{2+}$ ; Pressão total = 500 bara; Temperatura = 65°C; RGA = 100 L/L.**

Teor de CO <sub>2</sub> no gás %	Teor de HAc mg/L	Teor de Fe <sup>2+</sup> (balanço com íon bicarbonato) [mg/L]	Teor de bicarbonato de sódio mg/L
1; 2,5; 5; 7,5; 10; 20; 40 e 60	50; 300 e 900	0,00; 31,08; 93,24; 186,47 e 248,63 – Nota 1	Nota 2

Nota 1 – Também foi adicionado o teor de  $\text{Fe}^{2+}$  de saturação (ocorrência do primeiro precipitado de  $\text{FeCO}_3$ ) para cada uma das condições;

Nota 2 – Foi adicionado o teor de bicarbonato para encontrar o  $\text{pH} = 4,5$  na ausência de íons  $\text{Fe}^{2+}$ .

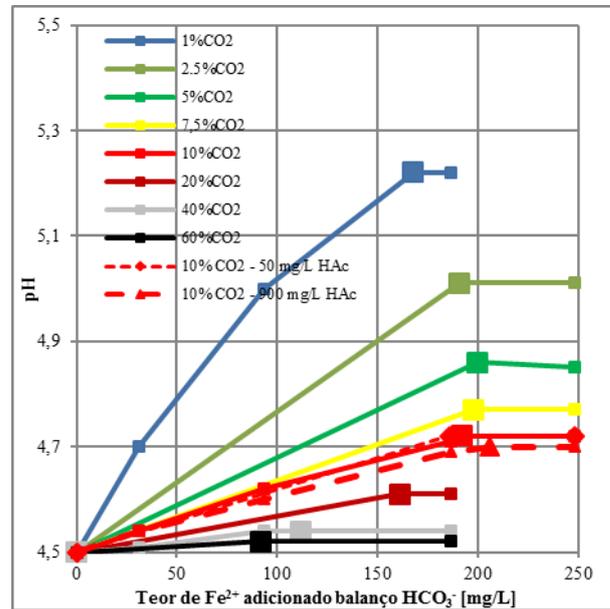


Figura 1 – Deslocamento do pH da solução aquosa em função da adição dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e HAc.

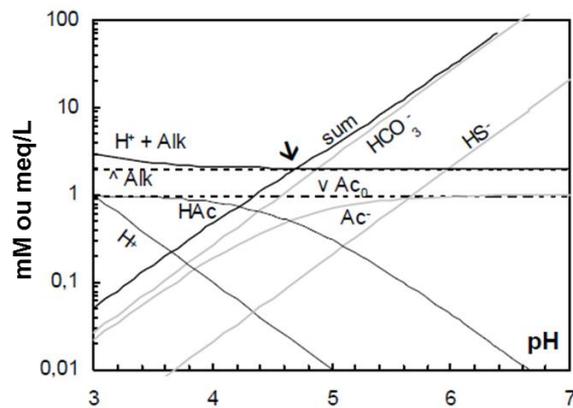
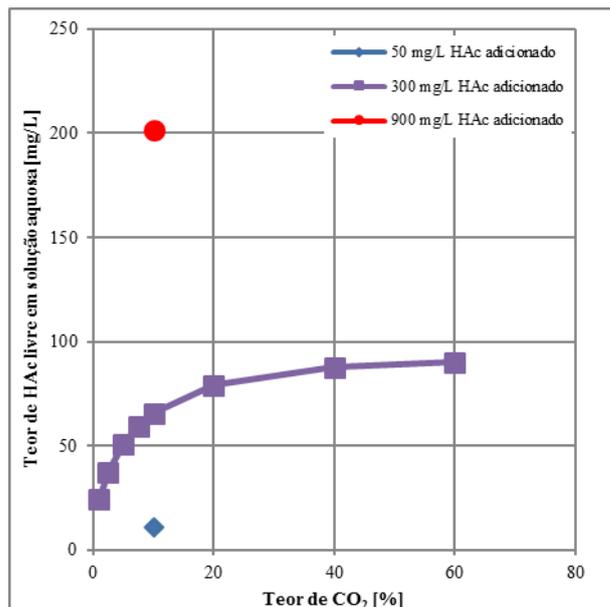
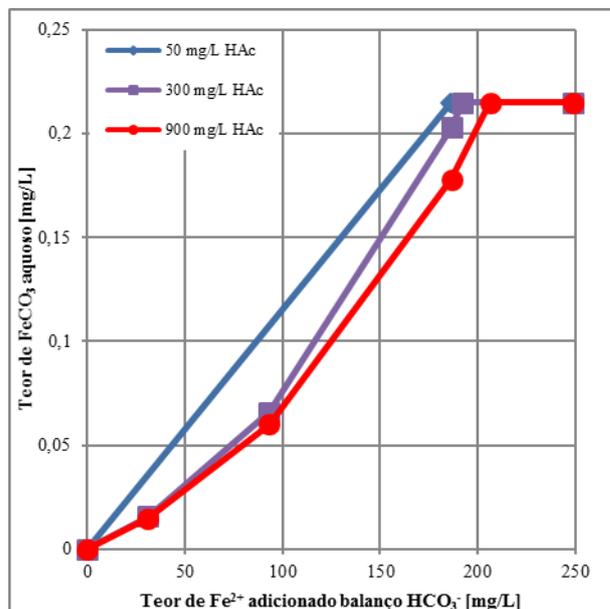


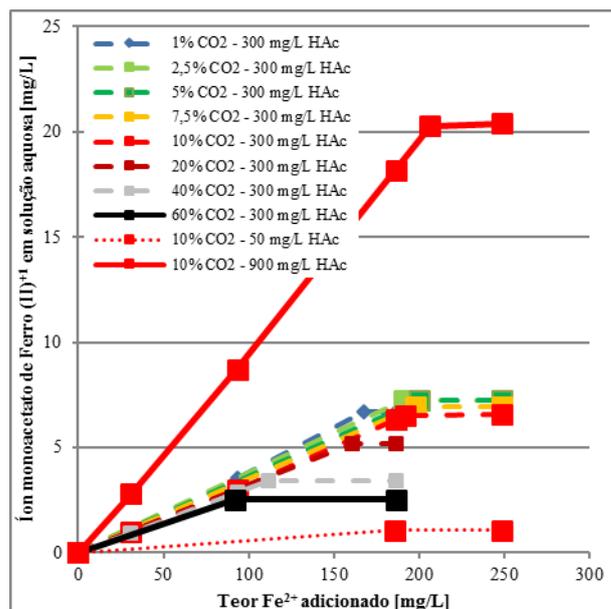
Figura 2 – Resolução gráfica das equações de pH para 5% NaCl + 1mM  $\text{NaHCO}_3^-$  + 1 mM NaAc, em 20°C sob 0,9 bar de  $\text{CO}_2$  e 0,1 bar de  $\text{H}_2\text{S}$ . Adaptado de [10].



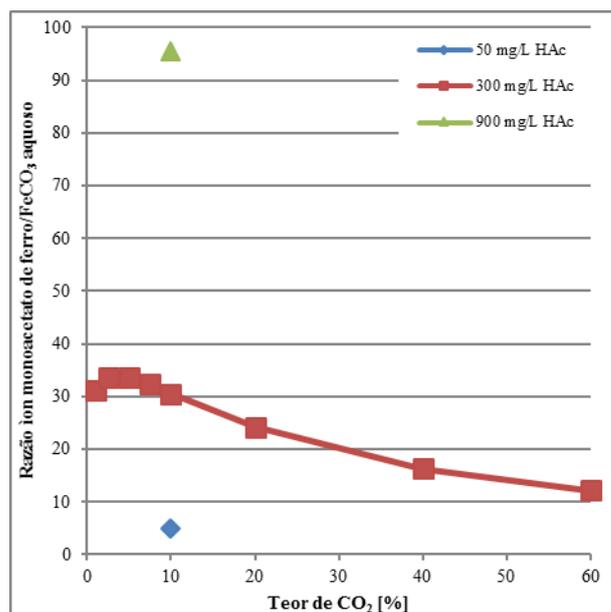
**Figura 3 – Simulação do teor de HAc livre na solução aquosa após equilíbrio em função da pCO<sub>2</sub> e teor de HAc adicionado (50, 300 e 900 mg/L); Condição de saturação de FeCO<sub>3</sub> (primeiro precipitado); Pressão total = 500 bara; Temperatura = 65 °C.**



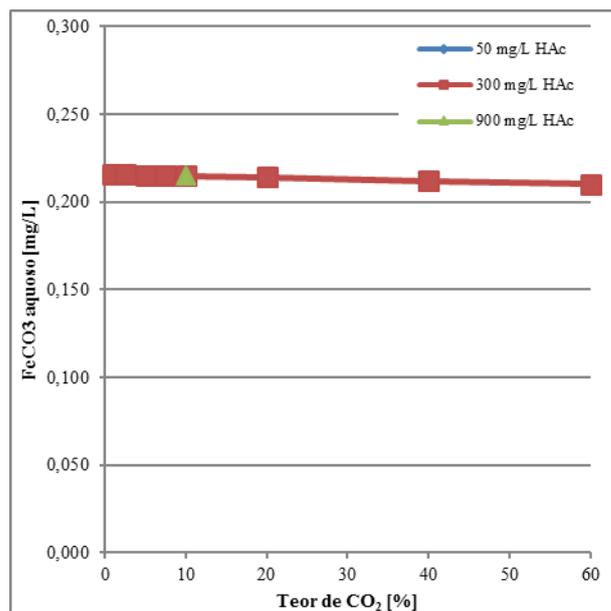
**Figura 4 – Teor de FeCO<sub>3</sub> aquoso em função do teor de Fe<sup>2+</sup> e HAc adicionados. 10% CO<sub>2</sub>.**



**Figura 5 – Teor de Íon monoacetato de Ferro (II)<sup>+1</sup> em função do teor de Fe<sup>2+</sup> e HAc adicionados pra diversas concentrações de CO<sub>2</sub>. Pressão total = 500 bara; Temperatura = 65°C.**



**Figura 6 – Razão íon monoacetato de ferro (+1) pelo FeCO<sub>3</sub> em solução aquosa em função do teor de CO<sub>2</sub> e concentração de HAc adicionados à simulação, condição de saturação (primeiro FeCO<sub>3</sub> precipitado); Pressão total = 500 bara; Temperatura = 65°C.**



**Figura 7** Teor de FeCO<sub>3</sub> aquoso na saturação de Fe<sup>2+</sup> (primeira precipitação de FeCO<sub>3</sub>) em função do teor de CO<sub>2</sub> e HAc; P = 500 bara; T = 65°C.