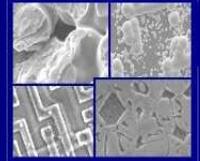




PUCRS

**PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**DEGRADAÇÃO DA INTERFACE AÇO-PASTA DE CIMENTO DE
POÇOS DE INJEÇÃO DE CO₂ PARA ARMAZENAMENTO
GEOLÓGICO EM AQUÍFERO SALINO DA BACIA DO PARANÁ**

FELIPE DALLA VECCHIA

ENGENHEIRO DE CONTROLE E AUTOMAÇÃO

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

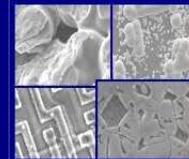
Maiο, 2012.



PUCRS

**PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

DEGRADAÇÃO DA INTERFACE AÇO-PASTA DE CIMENTO DE POÇOS DE INJEÇÃO DE CO₂ PARA ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO EM AQUÍFERO SALINO DA BACIA DO PARANÁ

FELIPE DALLA VECCHIA

ENGENHEIRO DE CONTROLE E AUTOMAÇÃO

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Eleani Maria da Costa

CO-ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Célia de Fraga Malfatti

Tese realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre

Maiο, 2012.

“Os homens que tentam fazer algo e falham são infinitamente melhores do que aqueles que tentam fazer nada e conseguem.”

Martyn Lloyd Jones (1899 - 1981)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Sergio e Noemia que acreditaram que um dia eu seria capaz antes mesmo que eu pudesse imaginar que seria. Dedico também este trabalho à minha querida e amada esposa Fernanda, que está sempre ao meu lado dando a força, o carinho e a compreensão que preciso para seguir sempre lutando.

AGRADECIMENTOS

A realização de um trabalho acadêmico de pós-graduação é um trabalho complexo que envolve uma evolução intelectual constante. Esta evolução passa por várias etapas que se iniciam nas primeiras leituras para a formação das primeiras ideias e que passam por inúmeras discussões com amigos, colegas, professores, orientadores, técnicos de laboratórios, pessoas que nem fazem ideia do que você está explicando para elas, enfim, uma quantidade inimaginável de pessoas que simplesmente nos ouviram quando estávamos prestes a enlouquecer ou que contribuíram e ajudaram na construção das ideias e na execução do trabalho.

Assim, neste momento, cabe um belo agradecimento a estes seres que estão de alguma forma, presentes neste documento que compila tudo isso. Quero agradecer primeiramente à minha família, pelo apoio incondicional em todas as horas, e à minha esposa Fernanda Gelatti, que é meu ponto de apoio. A eles dedico este trabalho.

Gostaria de agradecer à minha orientadora Eleani Maria da Costa, com quem trabalho há muitos anos e tenho o grande prazer em dizer que foi a pessoa que me orientou desde a graduação e durante o mestrado e doutorado, e que contribuiu muito para minha formação profissional e acadêmica. Agradeço também a minha co-orientadora, a professora Célia de Fraga Malfatti, que topou o desafio de participar deste trabalho e cuja colaboração foi muito importante para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

Agradeço à PUCRS pela bolsa de doutorado, ao CEPAC pelo espaço cedido para a realização dos experimentos, à HOLCIM por meio do engenheiro José Vanderlei de Abreu, que forneceu todo o cimento necessário para a realização dos experimentos, à MANNESMANN do Brasil, pela doação das amostras de aço e à Faculdade de Química da PUCRS, pelo fornecimento dos reagentes. Agradeço também ao Centro de Microscopia e Microanálises, ao Laboratório de Caracterização de Materiais da PUCRS e ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS.

Às colegas da PUCRS, Juliane Marcolino e Franciele Longaray e aos colegas do LAPEC da UFRGS Elen Leal da Silva, Sandra Tessaro, Mathias Korb, Roberto Schroeder pela ajuda, conversas, opiniões e paciência.

Aos amigos do CEPAC, que acompanharam dia a dia as dificuldades, problemas, vitórias e conquistas. Aos colegas da Faculdade de Engenharia da PUCRS que sempre ajudaram e estiveram à disposição para ajudar no que fosse preciso.

Aos colegas do Grupo de Integridade de Poços da PUCRS, Eleani Maria da Costa, Daniel Hastenpflug, Juliane Marcolino e Martimiano Moraes que participaram deste trabalho.

Agradeço a DEUS, por ter me dado a oportunidade de experimentar, aprender e crescer com todas estas pessoas com quem compartilho a minha vida diariamente e ao meu Anjo da Guarda, que tenho certeza que está sempre por perto me acompanhando.

A todos, sem exceção, meu MUITO OBRIGADO.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

DEGRADAÇÃO DA INTERFACE AÇO-PASTA DE CIMENTO DE POÇOS DE INJEÇÃO DE CO₂ PARA ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO EM AQUÍFERO SALINO DA BACIA DO PARANÁ

CANDIDATO: FELIPE DALLA VECCHIA

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - ORIENTADORA

DRA. CÉLIA DE FRAGA MALFATTI - CO-ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

DR. CLAUDIO DE SOUZA KAZMIERCZAK - DO PPG EM ENGENHARIA CIVIL - UNISINOS

DR. LUCIANO VOLCANOGLO BIEHL - DA ESCOLA DE ENGENHARIA - UFRGS

DR. ROBERTO MOREIRA SCHROEDER - DA FACULDADE DE ENGENHARIA - PUCRS

DR. CARLOS ALEXANDRE DOS SANTOS - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/feng

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS.....	5
SUMÁRIO	8
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS.....	18
LISTA DE QUADROS	19
LISTA DE SÍMBOLOS.....	20
RESUMO.....	22
ABSTRACT.....	23
1. INTRODUÇÃO	24
2. OBJETIVOS	28
2.1. Objetivos específicos	28
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
3.1. Armazenamento geológico de CO ₂	29
3.1.1. O potencial de armazenamento geológico no Brasil	32
3.2. Processos de perfuração e cimentação de poços.....	34
3.3. Cimentos Portland empregados na construção de poços	37
3.3.1. Classificação dos cimentos empregados na construção de poços	37
3.3.2. Hidratação do cimento	39
3.4. Aços empregados como revestimento de poços.....	40
3.5. Formas de vazamento de CO ₂ dos reservatórios geológicos.....	44
3.6. Propriedades físicas do CO ₂ em condições de armazenamento geológico	46
3.7. Degradação da pasta de cimento na presença de CO ₂ supercrítico	49
3.8. Corrosão de aços em meios ricos em CO ₂	56
3.8.1. Reações básicas envolvidas na corrosão do aço por CO ₂	57
3.8.2. Parâmetros que influenciam a dinâmica do processo de corrosão do aço por CO ₂	59
3.8.2.1. Efeito da salinidade e espécies químicas na solução	59

3.8.2.2. Influência dos filmes de produto de corrosão.....	63
3.8.2.3. Efeito do pH	65
3.8.2.4. Efeito da pressão parcial de CO ₂	68
3.8.2.5. Efeito da Temperatura	70
3.8.2.6. Efeito do tipo de aço e da microestrutura.....	72
3.9. Métodos experimentais de ensaios eletroquímicos de corrosão	76
3.9.1. Curvas de polarização	77
3.10. Integridade química dos materiais empregados na construção de poços	82
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	94
4.1. Caracterização da água de formação e preparação da solução salina sintética	94
4.2. Caracterização do aço utilizado nos experimentos	97
4.3. Preparação dos corpos de prova para os ensaios de degradação	99
4.3.1. Preparação dos cilindros de pasta de cimento classe G.....	100
4.3.2. Preparação dos núcleos de aço API N80	103
4.4. Ensaios de degradação na presença CO ₂ supercrítico	103
4.5. Caracterização dos corpos de prova após os ensaios de degradação	105
4.5.1. Técnicas de microscopia e espectroscopia de energia dispersiva por raios X.	106
4.5.2. Determinação das espessuras das camadas degradadas da pasta de cimento e dos filmes de produto de corrosão	107
4.5.3. Ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica e monitoramento do potencial de circuito aberto	109
4.5.4. Análise da solução salina sintética.....	110
4.5.5. Análise dos carbonatos precipitados em solução pela técnica de análise térmica gravimétrica.....	111
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	112
5.1. Caracterização da pasta de cimento na região de interface com o aço após os ensaios de degradação em meios supercríticos	112
5.2. Caracterização dos filmes de produto de corrosão formados no aço após os ensaios de degradação supercríticos	124
5.2.1. Caracterização dos filmes de produto de corrosão dos aços por polarização potenciodinâmica	134

5.3. Caracterização da solução salina.....	146
5.4. Caracterização dos cristais precipitados na solução ao final das reações de degradação 150	
6. CONCLUSÕES	153
7. PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	155
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	156
9. PUBLICAÇÕES RELACIONADAS A ESTE TRABALHO	169

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Principais opções de reservatórios geológicos para o armazenamento geológico de CO ₂ . Fonte: Machado et al. 2009.....	30
Figura 3.2. Mapa de emissões de CO ₂ no Brasil e localização das bacias sedimentares brasileiras. Fonte: Projeto CARBMAP.	33
Figura 3.3. Ilustração de como é realizada a cimentação de um poço de petróleo. Modificada de Gasda et al. (2004).	35
Figura 3.4. Seção transversal de uma perfuração de poço. Fonte: Lécolier et al.(2007).....	36
Figura 3.5. Estrutura dos principais produtos formados pela hidratação do cimento classe H. Fonte: Kutcho et al. (2007).	39
Figura 3.6. Possíveis formas de vazamentos na região do poço. Fonte Gasda et al. (2004).....	45
Figura 3.7. Diagrama de fases do CO ₂ . Adaptado de van der Meer et al. (2005). .	47
Figura 3.8. Variação na densidade do CO ₂ líquido em função da temperatura e pressão. Adaptado de Bachu et al., 2000.	48
Figura 3.9. Alteração microestrutural da pasta de cimento classe G após reação em meio com CO ₂ supercrítico e sua dinâmica de reações. Fonte: Dalla Vecchia, 2009.....	51
Figura 3.10. Imagem da seção transversal de um corpo de prova na região da interface entre a pasta de cimento e a solução rica em CO ₂ evidenciando a região bicarbonatada de alta porosidade em contraste com a região carbonatada de alta dureza e mais densa. Fonte: próprio autor.....	52
Figura 3.11. Corpos de prova de pasta de cimento degradados por CO ₂ supercrítico. Adaptado de Barlet-Gouédard et al. (2006).	53
Figura 3.12. Corpo de prova de pasta de cimento exposto a 84 dias de reação em água saturada com CO ₂ após o ensaio de resistência à compressão destacando o descolamento da camada carbonatada. Fonte: Dalla Vecchia, 2009.....	54
Figura 3.13. Comparação entre pasta de cimento classe G e pasta de cimento resistente ao CO ₂ produzido pela empresa Schlumberger após 6 meses de reação com CO ₂ . Adaptado de Barlet-Goédard et al. (2006).	55
Figura 3.14. Taxas de corrosão do aço API X65 em diferentes concentrações de Ca ²⁺ . Fonte: Ding et al. (2009).	61

Figura 3.15. Morfologia dos filmes de produto de corrosão para um aço API X65 para diferentes concentrações de Ca^{2+} : (a) 64 mg/L; (b) 128 mg/L; (c) 256 mg/L; (d) 512 mg/L. Fonte: Ding et al. (2009).	62
Figura 3.16. Morfologia característica de filme de produto de corrosão formado por carbonato de ferro em aço API. Condições: Temperatura = 140 °C; Pressão de CO_2 = 0,8 MPa e pH = 6,5. Fonte: Zhao et al. (2008).	63
Figura 3.17. Seção transversal de um aço API mostrando a camada de carbonato de ferro formada. Amostra exposta por 10 horas a: Temperatura = 80 °C, pH = 6,6, Pressão de CO_2 = 0,054 MPa, Concentração de Fe^{2+} = 250 ppm e velocidade de fluxo = 1 m/s. Fonte: Netic et al. (2007).	64
Figura 3.18. Taxa de corrosão simulada e medida experimentalmente mostrando o efeito do filme de carbonato de ferro. Condições: Temperatura = 80 °C; pH = 6,6; PCO_2 = 0,054 MPa; Concentração de Fe^{2+} = 250 ppm; Velocidade de fluxo = 1 m/s. Fonte: Netic et al. (2007).	65
Figura 3.19. Taxas de corrosão simuladas e medidas experimentalmente mostrando o efeito do pH na ausência de camadas de carbonato de ferro. Condições do teste: Temperatura = 20°C; Pressão de CO_2 = 0,1 MPa; Concentração de Fe^{2+} = < 2 ppm. Fonte: Netic et al. (2007).	66
Figura 3.20. Efeito do pH na taxa de corrosão do aço API P110. Condições do teste: Temperatura = 80°C; Pressão de CO_2 = 0,8 MPa. Fonte: Zhao et al. (2008).	67
Figura 3.21. Efeito do pH na morfologia dos filmes de produto de corrosão do aço API P110. Condições do teste: Temperatura = 80 °C; Pressão de CO_2 = 0,8 MPa; pH: a) 4; b) 5; c) 7 e d) 8. Fonte: Zhao et al. (2008).	67
Figura 3.22. Taxas de corrosão simuladas e obtidas experimentalmente mostrando o efeito da pressão parcial de CO_2 . Condições do teste: Temperatura = 60 °C; pH = 5,1; velocidade de fluxo na superfície do aço = 1 m/s. Fonte: Netic et al. (2007).	68
Figura 3.23. Efeito do aumento da pressão de CO_2 na morfologia dos cristais de carbonato de ferro para um aço API P110 em pH de 6,5. Pressões: a) 0,2 MPa; b) 2 MPa e c) 5 MPa. Fonte: Zhao et al (2008).	69
Figura 3.24. Efeito da temperatura na taxa de corrosão no aço API P110. Fonte: Zhao et al (2008).	70
Figura 3.25. Morfologia dos filmes de produto de corrosão formados em um aço API P110 na pressão de 0,8 MPa e pH de 6,5 nas temperaturas: (a) 60°C, (b) 80°C, (c) 100°C, (d) 120°C e (e) 140°C. Fonte Zhao et al. (2008).	71
Figura 3.26. Microestruturas ferrítica-perlítica (esquerda) e martensítica (direita) de um aço com 0,38%C; 0,99%Mn; 0,33%Si e 0,17%Cr. Fonte: Paolinelli et al. (2008).	72
Figura 3.27. Morfologias de filmes que podem apresentar características protetoras ou não protetoras na presença de cementita. Fonte: Crolet et al. (1998).	75

Figura 3.28. Exemplo do efeito calculado da composição de aços baixa liga nas taxas de corrosão. Condições: 50°C; pH 6; P _{CO2} 0,1 MPa; 6m/s. Fonte: Al-Hassan et al. (2003).....	75
Figura 3.29. Efeito do conteúdo de cromo nas taxas de corrosão de aços com água do mar sintética. Condições: P _{CO2} 0,1 MPa; 60 °C, 150 horas; 2,5 m/s. Fonte: López et al. (2003).....	76
Figura 3.30. Diagrama hipotético de polarização anódica e catódica na ausência de oxigênio. Fonte ASTM G3-89.....	78
Figura 3.31. (a) Curvas de polarização de aço com substrato exposto e (b) aço coberto com carbonato de ferro formado em 240 horas de imersão em água de formação saturada com CO ₂ a 60°C. pH da solução de ensaio: 5,1 e concentração total de íons de 33120 mg/L. Fonte: Zhang et al. (2011).....	79
Figura 3.32. (a) Curvas de polarização de um aço N80 com e sem filmes de pré-corrosão. (b) Morfologia do filme de produto de corrosão da amostra que foi realizado o ensaio. Condições de ensaio: 35 °C com uma solução de 1% de NaCl. Fonte: Liu et al. (2011).	80
Figura 3.33. Testemunhos de aço, cimento e rocha do campo de SACROC no Texas - EUA. Adaptado de Carey et al. (2007).	84
Figura 3.34. Diferentes corpos de prova utilizados por Bachu et al. (2009) nos seus experimentos de degradação de interface.	85
Figura 3.35. Corpo de prova utilizado para simular defeito da interface cimento aço e detalhes do fissuramento da matriz de cimento e descolamento da interface. Fonte Bachu et al. (2009).....	86
Figura 3.36. Corpos de prova utilizados nos experimentos de Carey et al. (2010) para simular condições de fluxo na interface aço-cimento.....	88
Figura 3.37. Seção transversal de um corpo de prova mostrando a região da ranhura no aço e o cimento na interface. Fonte Carey et al. (2010).	89
Figura 3.38. Seções transversais dos corpos de prova dos experimentos de Carey et al. (2010) evidenciando a precipitação de carbonatos nas ranhuras do núcleo de aço.....	90
Figura 3.39. Imagem da região da ranhura do corpo de prova e detalhe do filme de produtos de corrosão formados por carbonatos mistos de ferro e cálcio. Fonte Carey et al. (2010).....	90
Figura 3.40. Carbonatos complexos observados nos filmes de produtos de corrosão. Fonte: Carey et al. (2010).....	91
Figura 3.41. Esquema dos corpos de prova utilizado nos experimentos de Duguid et al. (2009).....	92

Figura 3.42. Fotografias dos corpos de prova de interface pasta de cimento-rocha antes (0 mês) e depois de diversos tempos de reação a 20°C em pH 3. Fonte: Duguid (2009).....	92
Figura 4.1. Localização geográfica do poço de um aquífero salino da Bacia do Paraná, no município de São João do Sul-SC onde foi coletada a água de formação.....	94
Figura 4.2. Imagens de microscopia óptica da microestrutura do aço API N80 em diferentes magnificações obtida por microscopia óptica. Reagente Nital (3%).	98
Figura 4.3. Imagem de MEV mostrando detalhe da microestrutura do aço API N80.....	98
Figura 4.4. Ilustração de um corpo de prova desenvolvido para avaliar a degradação por CO ₂ na falha de ligação entre o aço e a pasta de cimento.....	99
Figura 4.5. Modelo do corpo de prova desenvolvido para evidenciar a importância da boa ligação entre o aço e a pasta de cimento.	100
Figura 4.6. Molde cilíndrico polimérico para preparar os corpos de prova de pasta de cimento (a) e imagem de um corpo de prova de pasta de cimento após a cura térmica (b).....	102
Figura 4.7. Desenho esquemático do reator em corte longitudinal ilustrando a distribuição dos corpos de prova no seu interior.	104
Figura 4.8. Desenho esquemático do corte longitudinal e detalhe da camada quimicamente alterada dos cilindros de pasta de cimento.	107
Figura 4.9. Desenho esquemático da região em que foi realizada a medida da camada bicarbonatada na seção transversal dos cilindros de pasta de cimento.....	108
Figura 4.10. Desenho esquemático do corte dos núcleos de aço indicando a forma como foram feitas as medidas da camadas interna e externas dos filmes de produto de corrosão... ..	108
Figura 4.11. Desenho esquemático da célula de três eletrodos utilizada para o ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica.	109
Figura 5.1. Seção longitudinal dos cilindros de pasta de cimento expostos aos meios de degradação de CO ₂ supercrítico úmido e solução salina saturada com CO ₂ pelos tempos de 48 horas, 360 horas e 720 horas.	112
Figura 5.2. Detalhe da camada alterada quimicamente apresentando as zonas carbonatada e bicarbonatada.....	113
Figura 5.3. Profundidade média da camada quimicamente alterada dos cilindros de pasta na região da falha de interface para os meios de CO ₂ supercrítico úmido e solução salina saturada com CO ₂	114

Figura 5.4. Detalhe da pasta de cimento na região da interface sem e com o contato físico com o aço.....	115
Figura 5.5. Seção longitudinal de um corpo de prova sem falha de ligação na interface pasta de cimento – aço exposto por 168 horas ao meio de água deionizada saturada com CO ₂ supercrítico.	115
Figura 5.6. Imagens evidenciando a profundidade da zona bicarbonatada na região da interface com o aço.	117
Figura 5.7. Profundidade da zona bicarbonatada da pasta de cimento na interface com o aço em ambos os meios de degradação. *NE = não evidenciado.....	119
Figura 5.8. Perfil de composição elementar (Ca, Si, C, Fe e O) obtido a partir da pasta de cimento inalterada passando pela região alterada quimicamente até a interface com o aço: (1) início da zona carbonatada, (2) início da zona bicarbonatada e (3) pasta de cimento na região de falha na interface com o aço. Corpo de prova exposto por 720 horas no meio de solução salina saturada com CO ₂	120
Figura 5.9. Detalhe da superfície do cimento na interface com o aço nas diferentes condições de ensaios na presença de CO ₂	121
Figura 5.10. Composição elementar obtida por EDS da pasta de cimento na interface com o aço na região em que não havia contato com o aço (região 1).	122
Figura 5.11. Composição elementar obtida por EDS da pasta de cimento na interface com o aço na região de contato com o aço (região 2).	123
Figura 5.12. Imagens dos núcleos de aço evidenciando a variação de coloração dos mesmos em função de meio de degradação.	124
Figura 5.13. Imagens de MEV das seções transversais dos núcleos de aços dos corpos de prova nos dois meios de degradação, mostrando o filme de produtos de corrosão formados ao longo dos tempos de degradação na presença da pasta de cimento.	125
Figura 5.14. Imagens de MEV da seção transversal do núcleo de aço que foi exposto ao meio de solução salina saturada com CO ₂ por um tempo de 720 horas, destacando as camadas que compõem o filme de produto de corrosão.	126
Figura 5.15. Espessura da camada externa dos filmes de produto de corrosão depositados sobre a superfície dos aços ao longo do tempo nos diferentes meios de degradação.	127
Figura 5.16. Espessura das camadas externa, interna e total dos filmes de produto de corrosão dos núcleos de aços ao longo do tempo no meio de solução salina saturada com CO ₂	128
Figura 5.17. Detalhe da camada interna e composição elementar obtida por EDS do filme de produto de corrosão sobre o esqueleto de cementita (círculo azul) e entre os esqueletos (círculo vermelho).	129

Figura 5.18. Perfil de composição elementar (Ca, Si, C, Fe e O) obtido a partir do substrato passando pelo filme de produtos de corrosão até a interface com o cimento: (1) substrato, (2) início da camada interna, (3) início da camada externa e (4) filme na região de falha na interface com o cimento. Corpo de prova exposto por 720 horas no meio de solução salina saturada com CO ₂	130
Figura 5.19. Morfologia dos filmes de produto de corrosão formados ao longo do tempo de reação nos núcleos de aço expostos aos meios de degradação de CO ₂ supercrítico.....	132
Figura 5.20. Composição elementar obtida por EDS dos filmes de produto de corrosão formados ao longo do tempo de reação para ambos os meios de degradação.....	133
Figura 5.21. Potencial de circuito aberto em solução de NaCl 0,05M dos núcleos de aço expostos ao meio de degradação de CO ₂ supercrítico úmido por 48, 360 e 720 horas em comparação com o aço de referência (branco).	135
Figura 5.22. Curvas de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 0,05M dos núcleos de aço recobertos com filmes formados em CO ₂ supercrítico úmido para os tempos de 0, 48, 360 e 720 horas de reação a 15 MPa e 70°C.....	136
Figura 5.23. Potencial de circuito aberto em solução de NaCl 0,05M dos aços expostos ao meio de solução salina saturada com CO ₂ por 48, 360 e 720 horas em comparação com o núcleo de aço de referência.....	137
Figura 5.24. Curvas de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl de 0,05 M dos núcleos de aço recobertos com filmes formados em solução salina saturada com CO ₂ por 0, 48, 360 e 720 horas de reação a 15 MPa e 70°C.....	138
Figura 5.25. Curvas de polarização em solução de NaCl de 0,05M dos núcleos de aço expostos a 48 horas de degradação em função do meio de degradação comparativamente com o aço de referência (branco).	140
Figura 5.26. Curvas de polarização em solução de NaCl de 0,05M dos núcleos de aço expostos a 360 horas de degradação em função do meio de degradação comparativamente com o aço de referência (branco).	141
Figura 5.27. Curvas de polarização em solução de NaCl 0,05M dos núcleos de aço expostos a 720 horas de degradação em função do meio de degradação comparativamente com o aço de referência (branco).	142
Figura 5.28. Evolução da taxa de corrosão ao longo do tempo de reação em ambos os meios de degradação. Solução de NaCl 0,05M.	145
Figura 5.29. Variação do pH da solução em função da salinidade e da pressão para uma temperatura de 70°C. Condição da solução saturada CO ₂ de cálcio. Calculado pelo modelo de Duan, 2010.	146
Figura 5.30. Média dos valores de pH para as condições inicial, de equilíbrio, simulado e final encontrados para os tempos de reação de 48, 360 e 720 horas de reação com CO ₂ a 15 MPa e 70°C.....	147

Figura 5.31. Concentração dos íons de cálcio em solução para os tempos de 360 horas e 720 horas de reação com CO ₂ a 15 MPa e 70°C.....	148
Figura 5.32. Concentração dos íons de ferro em solução para os tempos de 360 horas e 720 horas de reação com CO ₂ a 15 MPa e 70°C.....	149
Figura 5.33. Termograma dos precipitados formados na solução para o tempo de 48 horas de reação com CO ₂ a 15 MPa e 70°C.....	150
Figura 5.34. Termograma dos precipitados formados na solução para o tempo de 360 horas de reação com CO ₂ a 15 MPa e 70°C.....	151
Figura 5.35. Termograma dos precipitados formados na solução para o tempo de 720 horas de reação com CO ₂ a 15 MPa e 70°C.	151

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Locais onde o armazenamento geológico de CO ₂ está em fase de planejamento ou execução.	31
Tabela 3.2. Capacidade estimada de armazenamento de CO ₂ em bacias sedimentares brasileiras.....	32
Tabela 3.3. Requisitos químicos do cimento classe G. Fonte: ABNT NBR 9831 (2006) e API 10A (2002).	38
Tabela 3.4. Propriedades físicas dos cimentos das classes A a H (API 10 A,2009; FREITAS, 2007; NELSON et al, 1990).....	38
Tabela 3.5. Requisitos físicos para pastas de cimentos de poços (NBR 9831/2006).....	40
Tabela 3.6. Requisitos de composição química para os aços API 5CT (% em massa). Fonte: API 5CT (1998).	42
Tabela 3.7. Alguns requisitos mecânicos de aços para tubos petrolíferos segundo norma API 5CT. Adaptado de: API 5CT (1998).....	43
Tabela 3.8. Evolução da taxa de corrosão (por perda de massa) em função da pressão parcial de CO ₂ realizada em solução salina para um aço API 5CT P110. Adaptado de Yin et al (2009).....	69
Tabela 3.9. Parâmetros eletroquímicos obtidos para um aço N80 após exposição à corrosão por CO ₂ . Fonte: Paolinelli et al. (2008).	81
Tabela 4.1. Especificação da água de formação de um aquífero salino da Bacia do Paraná – Formação Rio Bonito e composição da solução salina sintética utilizada neste trabalho.....	96
Tabela 4.2. Reagentes utilizados para a preparação da solução salina sintética.	96
Tabela 4.3. Composição química do aço API N80 determinada por espectroscopia de emissão óptica.	97
Tabela 4.4. Composição química do cimento classe G utilizado nos experimentos para a confecção dos cilindros de pasta de cimento, fornecida pela Holcim S.A....	101
Tabela 5.1. Resultados medidos e de simulação para o potencial de corrosão (E _{corr}), resistência de polarização (RP), corrente de corrosão (I _{corr}) e taxa de corrosão (T _c) para o aço API N80 para cada meio de degradação com CO ₂ . Solução para testes eletroquímicos de 0,05M NaCl.....	144

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Espécies químicas tipicamente encontradas em águas de formação em campos de petróleo. Fonte: Nesic et al. 2007.	60
--	----

LISTA DE SÍMBOLOS

am-SiO ₂	Sílica amorfa	
API	Instituto Americano do Petróleo	
API 10A	Norma para cimentos utilizados em poços de petróleo	
API 5CT	Norma para aços de revestimentos de poços de petróleo	
ARS	Cimentos com alta resistência a sulfatos	
C ₂ S	Silicato dicálcico	
C ₃ A	Aluminato tricálcico	
C ₃ S	Silicato tricálcico	
C ₄ AF	Ferro aluminato tetracálcico	
CaCO ₃	Carbonato de cálcio	
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio ou portlandita	
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado	
D	Darcy - unidade de permeabilidade	
ECBRM	Recuperação avançada de metano	
E _{corr}	Potencial de corrosão	Volts
ECS	Eletrodo de referência de calomelano saturado	
EGR	Recuperação avançada de gás	
EOR	Recuperação avançada de petróleo	
Fe ₃ C	Carboneto de ferro – Cementita	
FeCO ₃	Carbonato de ferro	
FP	Microestrutura ferrítica-perlítica nos aços	
GEE	Gases de efeito estufa	
Gt	Giga-toneladas - bilhões de toneladas	
H ₂ CO ₃	Ácido carbônico	
i _{corr}	Densidade de corrente de corrosão	A/m ²
I _{corr}	Corrente anódica total	A
IEA	Agência Internacional de energia	
IPCC	Painel intergovernamental sobre mudanças climáticas	
M	Microestrutura martensítica nos aços	
MRS	Cimentos com moderada resistência a sulfatos	

Mt	Mega tonelada - milhões de toneladas	
Offshore	Trabalhos realizados em alto mar	
Onshore	Trabalhos realizados em terra	
Pa	Pascal – unidade de pressão	N/m ²
PSI	Unidade de pressão	Lb/in ²
RP	Resistência de polarização	Ω.cm ²
TC	Taxa de corrosão	mm/ano

RESUMO

DALLA VECCHIA, Felipe. **Degradação da interface aço-pasta de cimento de poços de injeção de CO₂ para armazenamento geológico em aquífero salino da Bacia do Paraná**. Porto Alegre. 2012. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A emissão gases de efeito estufa ao meio ambiente pode ser reduzida pela adoção da tecnologia de armazenamento geológico de carbono. Contudo, os materiais usualmente empregados na construção de poços injetores de CO₂ não resistem ao meio ácido formado pelo CO₂ na presença de água das formações geológicas, sofrendo degradação em longos tempos de exposição. Estudos de campo e de laboratório indicam que a degradação dos materiais ocorre principalmente na interface entre a pasta de cimento e o tubo de revestimento de aço. Neste trabalho, experimentos que simulam as condições de armazenamento de CO₂ em aquíferos salinos da Bacia do Paraná a uma profundidade de 1500 m foram conduzidos para investigar a integridade química da pasta de cimento classe G e do aço API N80, envolvendo uma falha de ligação na interface pasta de cimento-aço em diferentes tempos (48h, 380h e 720h). A degradação da pasta de cimento foi avaliada em termos de características e profundidade da camada alterada quimicamente. Os filmes de produto de corrosão formados no aço foram caracterizados em termos de morfologia e espessura. A influência desses filmes na resistência à corrosão do aço foi avaliada por medidas eletroquímicas de potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica. Os resultados obtidos indicam que a degradação ou corrosão depende do meio de degradação que o sistema cimento-aço foi submetido e do tempo de exposição. A degradação da pasta de cimento envolveu a formação de duas zonas, zona carbonatada de alta densidade e zona bicarbonatada de alta porosidade, sendo que esta última é crítica uma vez que pode constituir um meio de fuga para o CO₂. Os filmes de produto de corrosão formados no aço são compostos por carbonatos mistos de ferro e cálcio e nas condições testadas tendem a apresentar características protetoras ao tubo de aço de revestimento do poço.

Palavras-Chaves: Integridade de poços, degradação de interfaces em poços.

ABSTRACT

DALLA VECCHIA, Felipe. **Degradation of steel-cement interface of injection wells for CO₂ geological storage in saline aquifer in Brazil Paraná Basin**. Porto Alegre. 2012. Doctorate Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The emission of greenhouse gases to the environment can be reduced by the adoption of the technology of geological storage of carbon. However, the materials usually employed in the construction of CO₂ injection wells do not resist the acid attack by the CO₂ in the presence of brine and suffer degradation in longer exposure times. Field and laboratory studies indicate that degradation of the materials occurs mainly at the interface between the cement paste and the steel casing. In this work, experiments that simulate the conditions of CO₂ storage in saline aquifers of the Paraná Basin at a depth of 1500 m were conducted to investigate the chemical integrity of Class G cement paste and API N80 steel, involving a failure at interface steel-cement paste in different times (48h, 380h and 720h). The degradation of the cement paste was evaluated in terms of characteristics and depth of the region chemically modified. The corrosion films formed on steel were characterized in terms of morphology and thickness. The influence of these films on the steel corrosion resistance was evaluated by electrochemical measurements of open circuit potential and potentiodynamic polarization. The results indicate that the degradation or corrosion processes depend on the media that the system steel- cement paste was submitted and the exposure time. The degradation of the cement paste involved the formation of two zones, carbonated zone of high density and bicarbonate zone of high porosity, and the latter zone is critical since it can provide a path to CO₂ leakage. The films of corrosion product formed on the steel are composed by iron-calcium complex carbonates and they have protective characteristics to the steel casing considering the experimental conditions used in this work.

Key Words: Wellbore integrity, degradation of wellbore interfaces, geological storage of CO₂, supercritical CO₂, greenhouse gases.

1. INTRODUÇÃO

O tema mudanças climáticas tem sido frequentemente associado à intervenção do homem no meio ambiente em decorrência das emissões de gases de efeito estufa na atmosfera. Os gases do efeito estufa (GEE) são gases que absorvem parte da radiação infravermelha, oriunda do sol e refletida pela superfície terrestre, dificultando seu escape para o espaço de forma que um aumento na concentração destes gases na atmosfera implica em um aumento na temperatura média global. A preocupação mundial com este problema vem crescendo, pois as consequências relacionadas a este fenômeno podem ser verificadas nas mudanças climáticas que estão ocorrendo ao longo dos últimos anos, às quais se podem atribuir o derretimento das calotas polares, os fenômenos de desertificação e arenização, as calamidades naturais (enchentes, furacões, ciclones) e a elevação da temperatura média global, entre outros (Gasda, 2004; Huet, 2006; Piri, 2005).

Como gases de efeito estufa podem-se citar o dióxido de carbono (CO_2), o metano (CH_4), o óxido nitroso (N_2O) e os perfluorcarbonetos (PFC's) e dentre estes gases, o CO_2 se destaca como principal gás de efeito estufa. A origem do excesso de CO_2 na atmosfera está associada às queimadas, à pecuária e principalmente às atividades petroquímicas, de geração de energia elétrica, fabricação de cimento, entre outras. Estas atividades têm emitido quantidades significativas de gases de efeito estufa para atmosfera, contribuindo assim para o agravamento do efeito do aquecimento global (Ketzer, 2006; Solomon, 2006).

Uma das formas de minimizar a disposição do CO_2 proveniente destas fontes industriais para a atmosfera é a utilização da tecnologia de armazenamento geológico de carbono (Bachu, 2000; Cailly, 2005). Esta tecnologia consiste na captura e separação do CO_2 de fontes emissoras estacionárias, seguida da sua injeção em formações geológicas como campos de óleo e gás natural, camadas de carvão profundas e aquíferos salinos. Dentre as principais opções de

armazenamento geológico, os aquíferos salinos se destacam pela sua quantidade, disponibilidade e grande capacidade de armazenamento. Além disso, o fato de existirem poucos poços perfurados nestas formações pode minimizar as formas potenciais de vazamento e permitir a realização de monitoramento da integridade dos poços de injeção de CO₂ (Aiken, 2009). No Brasil, a formação Rio Bonito, na Bacia do Paraná, apresenta características adequadas, tanto geológicas quanto geográficas, para que seja realizado o armazenamento geológico de CO₂ (Ketzer, 2003).

O acesso às formações geológicas é realizado pela construção de um poço que liga a superfície à formação de interesse para o armazenamento geológico. A presença de falhas na cimentação do poço e defeitos nas interfaces pasta de cimento-rocha e pasta de cimento-aço, produzidos durante as etapas de injeção são muito comuns, o que pode criar um caminho preferencial para o CO₂ vazar das formações através do poço (Contraires, 2009). Além disso, quando o CO₂ é injetado e armazenado, esse entra em contato com a água presente nas formações geológicas e se dissolve formando o ácido carbônico, o qual causa problemas de degradação tanto nos poços quanto nos equipamentos de exploração e injeção (Fernández Bertos, 2005; Hartmann, 1999). A pasta de cimento empregada na construção de poços pode se degradar rapidamente quando exposta a um meio rico em CO₂ devido às reações geoquímicas (Barlet-Gouedard, 2006, 2007, 2008; Duguid, 2005), o que pode causar a perda de sua integridade química e mecânica.

A perda da integridade da pasta de cimento pode expor o revestimento de aço aos efeitos das soluções saturadas com CO₂, o qual pode sofrer processo de corrosão, criando assim falhas na interface e por consequência caminhos para o CO₂ migrar para a superfície, podendo causar poluição ambiental e contaminação de fontes de água potáveis (Gasda, 2004; Li, 2007; Nazari, 2010; Yin, 2009; Zhang, 2006). Segundo Bachu et al. (2009) e Carey et al. (2007; 2010), o risco mais significativo relacionado à integridade de poços é a corrosão do aço na interface com a pasta de cimento sendo que para Cailly et al. (2005), a resistência à degradação dos materiais empregados na construção dos poços de injeção é muito importante, pois a integridade estrutural do poço deve garantir que o CO₂ permaneça armazenado por longos períodos de tempo (centenas de anos).

Os problemas causados pelo CO₂ dissolvido em água ou soluções aquosas são conhecidos na indústria do petróleo, pois podem causar danos severos nas etapas de produção e transporte de hidrocarbonetos. Dessa forma, tanto a degradação da pasta de cimento quanto a corrosão do aço por CO₂ receberam maior atenção nas últimas décadas devido ao uso frequente das técnicas de recuperação avançada de óleo e gás e também das descobertas dos campos de óleo do pré-sal (Yin, 2009).

Alguns experimentos de laboratório sugerem que o processo de degradação acelerada da pasta de cimento em condições de armazenamento de CO₂ pode ocorrer (Barlet-Gouédard, 2007; 2008; Duguid, 2005; 2009), enquanto outros sugerem que, no caso de boa qualidade da cimentação, uma camada de material carbonatado se forma no contato entre a pasta de cimento e a solução saturada com CO₂, e que esta camada, se não for removida, protege a pasta de cimento e o aço da degradação causada pelo CO₂, pelo fato que a camada carbonatada reduz a velocidade de degradação frente ao ataque químico (Kutchko, 2007; Bachu, 2009). Testemunhos de pastas de cimentos de poços antigos que foram expostos ao CO₂ por mais de 30 anos (Carey, 2007; Crow, 2010) têm indicado que o último cenário pode ser mais comum, pois as mesmas apresentaram degradação em geral moderada, concluindo que se a pasta de cimento e sua ligação na região da interface, tanto com o revestimento de aço quanto com a rocha de formação forem de boa qualidade, o conjunto rocha-cimento-aço está protegido.

Até o momento, grande parte das pesquisas realizadas contempla estudos da degradação da pasta de cimento e da corrosão do aço de forma separada. Os estudos de degradação das pastas de cimento pelo CO₂ são realizados em condições muito semelhantes das condições de temperatura, pressão e meio encontradas em campo, mas não avaliam a influência da presença do aço na interface com a pasta (Barlet-Gouédard, 2006, 2007, 2008; Duguid, 2005; Kutchko, 2007). Os estudos de corrosão de aço têm relatado a influência dos filmes de produtos de corrosão formados em condições de temperatura e pressão muito diferentes das encontradas em campo e não levam em consideração a presença da pasta de cimento, apenas a influência da especiação química das soluções encontradas na região do poço (Li, 2007; Nazari, 2010; Yin, 2009; Zhang, 2006).

Os pesquisadores Aiken (2009) e Loizzo et al. (2009) destacam a importância de estudos voltados na área de materiais que são empregados na construção de poços. A adição de fatores complicadores como filmes protetores superficiais no aço, o uso de inibidores de corrosão, mudanças na temperatura e pressão, composição das águas de formação, tipo do aço, histórico de corrosão do material de revestimento e a presença de cimento Portland aumentam a complexidade do fenômeno de degradação e métodos de monitoramento (Loizzo, 2009).

Poucos trabalhos têm sido propostos para avaliar a influência da pasta de cimento nos processos de corrosão sofridos pelo revestimento de aço, em meios ricos em CO_2 e o efeito da boa ligação entre pasta de cimento e o aço na interface em condições de altas temperaturas e pressões de CO_2 (acima de 7 MPa), como é o caso dos trabalhos realizados pelos pesquisadores Carey et al. (2010) e Bachu et al. (2009). Nesses estudos os processos de degradação na interface aço-pasta de cimento foram investigados apenas por microscopia eletrônica de varredura para observar as alterações químicas ocorridas no aço e na pasta de cimento, sem um estudo mais aprofundado na morfologia e nas características da pasta de cimento e dos filmes de produtos de corrosão formados após o processo de degradação. Os resultados obtidos indicam que os fenômenos nas interfaces são complexos e que a corrosão do aço é preferencial, deixando claro que são necessários maiores estudos nesta área, pois os mecanismos de degradação eletroquímica nestas condições ainda são incertos.

Dessa forma, observa-se a importância do estudo da degradação na interface pasta de cimento-aço de poços para a segurança no uso da tecnologia de armazenamento geológico de carbono em aquíferos salinos. Estes estudos são necessários para ajudar a compreender os mecanismos envolvidos no processo de degradação de interfaces e avaliar a viabilidade da realização da injeção de CO_2 . Somente com os resultados de contínuas pesquisas será possível ter um melhor entendimento dos processos de degradação envolvidos nos poços, e assim compreender melhor as relações entre o CO_2 armazenado, o poço, a rocha-selo e as formações salinas onde o CO_2 permanecerá armazenado. Este entendimento é fundamental para que no futuro seja possível projetar e construir poços que permitam armazenar o CO_2 com segurança.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar a degradação química na pasta de cimento e a corrosão no aço associadas à uma falha de ligação na interface pasta de cimento–aço, promovida pela presença de CO₂ supercrítico úmido e solução saturada com CO₂ de composição semelhante à de um aquífero salino da Bacia do Paraná no Brasil.

2.1. Objetivos específicos

- Avaliar a degradação da pasta de cimento classe G promovida pelo CO₂ em função do meio, CO₂ supercrítico úmido e solução salina saturada com CO₂, na região de falha na interface, analisando as características e profundidade da camada degradada quimicamente em diferentes tempos de reação;
- Caracterizar os filmes de produto de corrosão formados no aço API N80 em termos de morfologia e espessura em função do meio (CO₂ supercrítico úmido e solução salina saturada com CO₂) e do tempo de reação com o CO₂;
- Avaliar a influência dos filmes de produto de corrosão formados na resistência à corrosão do aço API N80 com o uso de medidas eletroquímicas de potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica.
- Avaliar como a composição da solução salina pode influenciar no processo de degradação por CO₂ na falha de ligação da interface.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Armazenamento geológico de CO₂

O armazenamento geológico de carbono pode ser definido como a separação e captura de CO₂ de fontes emissoras estacionárias, seguido de injeção e permanência por longos períodos de tempo (centenas de anos) no interior de formações geológicas. Dentre as opções de armazenamento geológico disponíveis, os campos de óleo e gás ativos e abandonados, as camadas de carvão (não mineráveis) e os aquíferos salinos profundos destacam-se como os reservatórios geológicos potenciais para o armazenamento de carbono (Bentham, 2005; Duguid, 2005; Gozalpour, 2005; van der Meer, 2005; Rocha, 2007; Shi, 2005).

Os processos relacionados à captura e armazenamento de CO₂ (CCS) têm sido pesquisados nos últimos 15 anos, tanto de forma prática como teórica, indicando que o armazenamento geológico pode ser uma forma importante de reduzir o impacto das emissões de CO₂ (Bachu, 2000; IEA, 2010; IPCC, 2005; Wildenborg, 2005). Dessa forma, os conceitos que envolvem a captura, o transporte e a injeção de CO₂ não são novos e estão em estágios bastante maduros, fazendo com que a tecnologia para injetar grandes quantidades de CO₂ no interior das formações geológicas seja viável e esteja sendo praticada em muitos lugares do mundo, inclusive no Brasil, em atividades de recuperação avançada de óleo (*Enhanced Oil Recovery - EOR*) (Cunha, 2006; Ketzer, 2006). A ocorrência de reservatórios naturais de CO₂ em campos que possuem as mesmas características de campos de óleo e gás e estudos realizados por meio de modelos numéricos também indicam que o CO₂ pode ser armazenado nestas formações geológicas por escalas de tempo de milhares de anos (Crow, 2010; Ketzer, 2006; Kutchko, 2007).

Conforme dados da Agência Internacional de Energia (IEA - *International Energy Agency*), estima-se que seja possível armazenar mais de 920 Gt (Bilhões de

toneladas) de CO₂ em campos de óleo e gás depletados; 15 Gt em camadas de carvão; e de 400 a 10000 Gt para os aquíferos salinos (IEA, 2010). Na Figura 3.1 são apresentados estes reservatórios de forma ilustrativa.

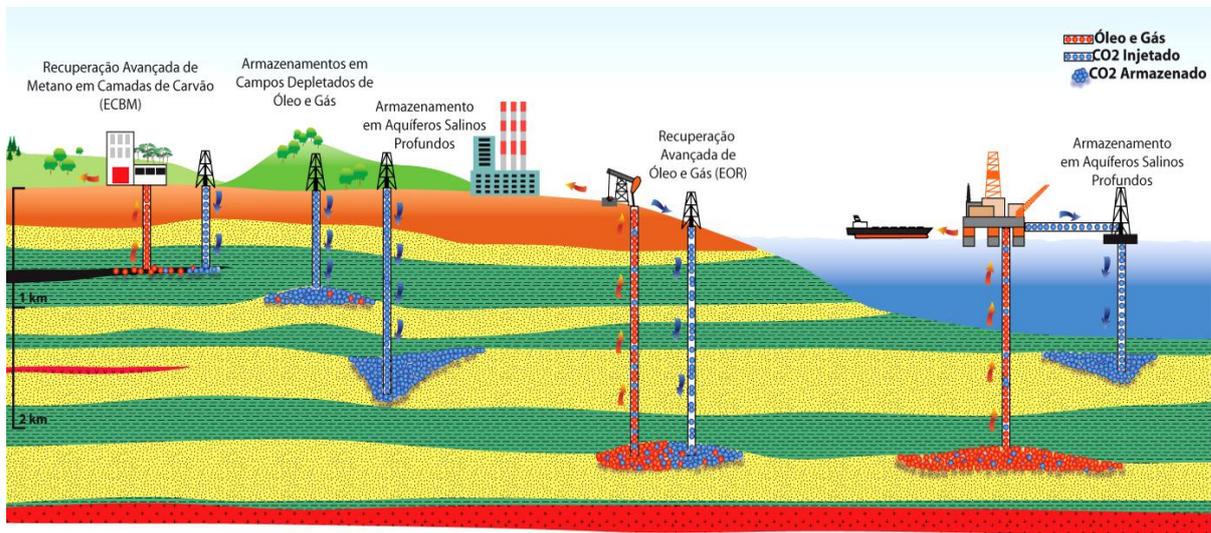


Figura 3.1. Principais opções de reservatórios geológicos para o armazenamento geológico de CO₂.

Fonte: Machado et al. 2009.

Mesmo que exista uma incerteza considerável ao potencial viável de armazenamento, os aquíferos salinos apresentam enorme potencial em termos de capacidade de armazenamento (Bentham, 2005; Heyberger, 2005). Por esse motivo, as pesquisas têm se focado recentemente em realizar o armazenamento de CO₂ nestas formações por apresentarem, além da capacidade, porosidade e permeabilidade suficiente para estocar e transmitir fluidos (Rosa, 2006).

O primeiro projeto mundial em escala comercial para armazenamento geológico de CO₂ está sendo realizado desde 1996 no campo Sleipner no Mar do Norte, Noruega (Chadwick, 2002; IEA, 2010), marcando a primeira ocorrência da injeção de CO₂ em uma formação geológica como forma de mitigação as mudanças climáticas (Portier e Rochelle, 2005). A empresa Statoil, injeta cerca de um milhão de toneladas de CO₂ por ano, sendo assim isenta de pagar o imposto norueguês sobre as emissões de CO₂ (Gentzis, 2000). O CO₂ injetado no projeto Sleipner é oriundo da separação do gás natural, sendo re-injetado em um processo *offshore* no aquífero salino da Formação Utsira (Jolley, 2006), a qual é um reservatório arenítico com uma área de 26.100 km² e profundidade entre 700 e 1000 m. Na Tabela 3.1 são

apresentados os principais projetos onde o CO₂ é injetado em formações geológicas.

Tabela 3.1. Locais onde o armazenamento geológico de CO₂ está em fase de planejamento ou execução.

Projeto	País	Início	Média de injeção diária (t CO ₂ /dia)	Total (planejado) armazenado (t CO ₂)	Tipo de reservatório
Sleipner	Noruega	1996	3000	20000000	Formação salina
Fenn Big Valley	Canadá	1998	50	200	ECBMR ³
Weyburn	Canadá	2000	3000-5000	20000000	EOR ¹
Quinshui Basin	China	2003	30	150	ECBMR ³
Recopol	Polônia	2003	1	10	ECBMR ³
Frio	USA	2004	177	1600	Formação salina
In Salah	Argélia	2004	3000-4000	17000000	Campo de Gás
K 12B	Holanda	2004	100	8000000	EGR ²
Yubari	Japão	2004	10	200	ECBMR ³
Ketzin	Alemanha	2008	49	82	Formação salina
Snohvit	Noruega	2008	2000	Desconhecida	EGR ²
Gorgon (construção)	Austrália	2014	10000	Desconhecida	EGR ²

¹ Recuperação avançada de óleo (Enhanced Oil Recovery)

² Recuperação avançada de gás (Enhanced Gas Recovery)

³ Recuperação avançada de Metano (Enhanced Coalbed Methane Recovery)

Fonte: CO₂ SINK, 2010; DSD, 2010; IPCC, 2005; Statoil, 2010.

Devido ao alto conteúdo de sal e da grande profundidade destas formações, estes aquíferos não se caracterizam como fontes de água potável e nem como água para ambientes industriais ou irrigação, o que é considerado mais um ponto positivo para essa opção de armazenamento geológico (Heyberger, 2005; IEA, 2010; Wildenborg, 2005). Além disso, os aquíferos salinos apresentam uma menor probabilidade de falhas relacionadas ao vazamento quando se compara aos campos de óleo e gás. No caso de injeção de CO₂ em campos de óleo e gás, a quantidade de poços existentes em uma mesma formação aumenta a probabilidade de fuga do CO₂, uma vez que podem existir centenas de poços em uma mesma formação (Aiken, 2009). Um exemplo é a unidade de Sacroc no Texas (EUA) onde se realiza recuperação avançada de óleo. Esta unidade ocupa uma área de 210 km² e possui 1800 poços perfurados (Wigand, 2009).

3.1.1. O potencial de armazenamento geológico no Brasil

O projeto CARBMAP, desenvolvido no Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono da PUCRS (CEPAC-PUCRS), tem por objetivo relacionar as principais fontes emissoras estacionárias de CO₂ com as bacias sedimentares potenciais para reservatório, quantificando a capacidade de armazenamento dessas bacias juntamente com a avaliação do potencial de armazenamento geológico no Brasil (Ketzer, 2007^a).

Segundo dados do projeto CARBMAP, as bacias *offshore* de Campos e Santos, e as bacias *onshore* Solimões, Recôncavo e Paraná apresentam bom potencial para o desenvolvimento de armazenamento geológico no Brasil. Nas bacias de Campos, Santos, Solimões e do Recôncavo, campos de exploração de petróleo e aquíferos salinos seriam reservatórios adequados para o armazenamento de CO₂, enquanto na bacia do Paraná, camadas de carvão e aquíferos salinos seriam as principais opções (Ketzer, 2007^a). Os resultados do projeto CARBMAP publicados até o momento demonstram uma capacidade de armazenamento de cerca de 2.000 Gt de CO₂ para o Brasil, o que representa cerca de 18 % da capacidade mundial que é de aproximadamente 10.935 Gt (IEA, 2010; Costa, 2009). A Tabela 3.2 sintetiza a capacidade de armazenamento para quatro bacias sedimentares que apresentaram bons resultados no cruzamento entre as fontes emissoras e os possíveis reservatórios geológicos, características de solo e falhas geológicas para a segurança do CO₂ armazenado. (Costa, 2009).

Tabela 3.2. Capacidade estimada de armazenamento de CO₂ em bacias sedimentares brasileiras.

Bacia sedimentar	Capacidade de armazenamento (Mt CO ₂)		
	Aquíferos salinos	Campos de petróleo e gás	Camadas de carvão
Solimões	252.000	163 ⁽¹⁾	-
Campos	4.800	1.700 ⁽²⁾	-
Santos	148.000	167	-
Paraná	462.000	-	200

¹ Valor estimado apenas para campos de gás

² Capacidade total de reservas de petróleo e gás

Fonte: Costa, 2009

Em função dos resultados apresentados na Tabela 3.2, observa-se que a Bacia do Paraná apresenta grande potencial como sumidouro para a redução das emissões de CO₂ na atmosfera com uma capacidade estimada de armazenamento de 662.000 Mt CO₂ (incluindo camadas de carvão). Esta bacia possui ampla extensão na região sul e sudeste do Brasil (1.100.000km²), onde está localizada a maior quantidade de fontes emissoras, como pode ser verificado no mapa de emissões apresentado na Figura 3.2.

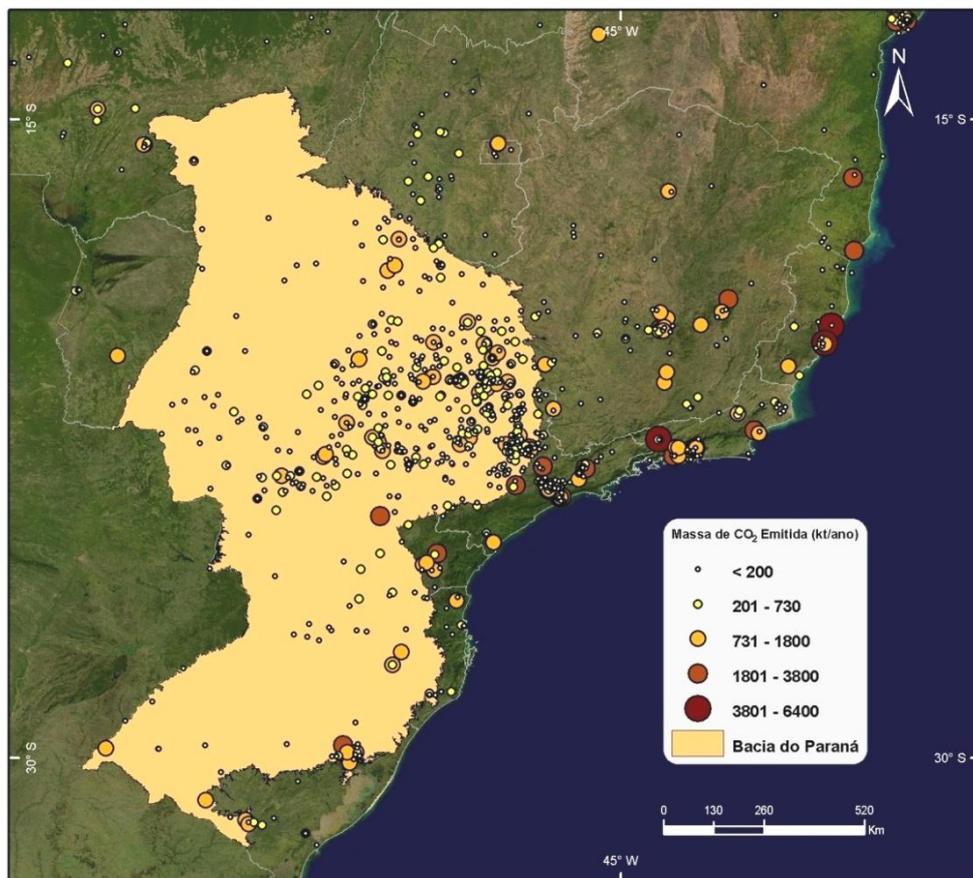


Figura 3.2. Mapa de emissões de CO₂ no Brasil e localização das bacias sedimentares brasileiras.

Fonte: Projeto CARBMAP.

Além das características de distribuição geográfica, a Formação Rio Bonito destaca-se como possível reservatório por apresentar profundidade adequada para a injeção de CO₂ em fase supercrítica (mínimo de 800 m), ser formada por arenitos de boa porosidade e permeabilidade (boa qualidade como reservatório); existência de camadas de carvão na região de Santa Catarina e Rio Grande do Sul (fato que possibilita a injeção de CO₂ para a recuperação de metano); ocorrência de aquíferos salinos que são constituídos por água imprópria para consumo (humano, agricultura,

indústrias, entre outros (Milani, 1998; Lima, 2010)).

As Formações Palermo, Irati, Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto constituídas principalmente por siltitos e argilitos; siltitos e folhelhos; argilitos, folhelhos e siltitos; argilitos e folhelhos; e siltitos e argilitos, respectivamente, apresentam potencial como selos à Formação Rio Bonito devido ao seu conteúdo rico em minerais argilosos, componentes que apresentam propriedades adequadas ao confinamento de fluídos em meios geológicos, determinando a função selante (Milani, 1998; Lima, 2010).

Conhecidas as características geológicas do local em que se pretende fazer o armazenamento geológico é então necessária a construção de um poço que faça a ligação da superfície com as formações geológicas de interesse. Os procedimentos e os materiais envolvidos nesta etapa serão comentados a seguir.

3.2. Processos de perfuração e cimentação de poços

A construção de um poço consiste primeiramente na perfuração das formações, a qual é realizada com o uso de uma broca rotativa que destrói a formação rochosa. Como meio de refrigeração da broca é utilizado um fluxo contínuo de fluido de perfuração conhecido também como lama (como por exemplo, bentonita), bombeado pelo interior da mesma, o qual remove a rocha cortada trazendo-a para a superfície.

Uma vez que uma seção do poço é perfurada, a broca é removida do furo, sem a remoção da lama de perfuração, pois a mesma dá sustentação para que as formações perfuradas não desmoronem, e um tubo de revestimento de aço é colocado no interior do furo (Lécolier, 2007). Após a colocação do tubo de revestimento em toda a extensão do furo, realiza-se o bombeamento de uma pasta de cimento (cimento e água recentemente misturados) para o fundo do poço por dentro do tubo de revestimento e então, o fluxo de pasta de cimento fluida sobe por diferença de pressão preenchendo o espaço anular entre a parede externa do tubo e a parede da perfuração (Méducin, 2001; Lécolier, 2007). O processo de cimentação está exemplificado na Figura 3.3.

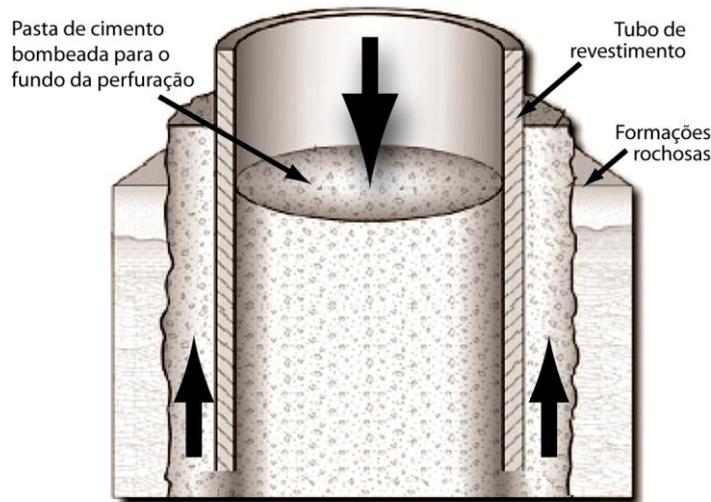


Figura 3.3. Ilustração de como é realizada a cimentação de um poço de petróleo. Modificada de Gasda et al. (2004).

A etapa de cimentação é responsável por realizar o isolamento do poço com a superfície entre o tubo de revestimento e as formações rochosas que foram perfuradas. Esta é provavelmente a operação mais importante da construção de um poço (Lécolier, 2007; Le Saout, 2006; Lyons, 1996) e o isolamento produzido pelo anel de cimento deve assegurar a integridade do mesmo quanto a vazamentos e solicitações mecânicas e das formações durante os períodos de exploração dos hidrocarbonetos e/ou injeção do CO_2 , bem como garantir o armazenamento por longo período de tempo (Cailly, 2005). Isto significa que o cimento deve prevenir qualquer circulação de fluidos (gás, óleo, água e CO_2) entre diferentes camadas de rochas. Além do isolamento, a pasta de cimento tem os seguintes objetivos (Lécolier, 2007):

- Suportar o revestimento;
- Selar zonas com perda de circulação e evitar movimentação de fluidos entre zonas diferentes;
- Proteger o tubo de revestimento da corrosão causada pela água e/ou gás da formação;
- Proteger a sapata do revestimento contra impacto durante a perfuração da próxima fase;

- Selar definitivamente poços abandonados (tamponamento).

A perfuração completa de um poço é realizada em várias etapas como ilustrada na Figura 3.4. Cada nova etapa é composta por uma perfuração de menor diâmetro que a anterior, colocação de um tubo de menor diâmetro desde a superfície até o final da perfuração e finalizada com a cimentação de toda extensão do poço. Estas etapas se repetem até ser atingida a profundidade desejada do poço. Após as etapas de construção, o poço está pronto para ser utilizado, tanto para fins de exploração quanto para a injeção de CO₂ (Lécolier, 2007).

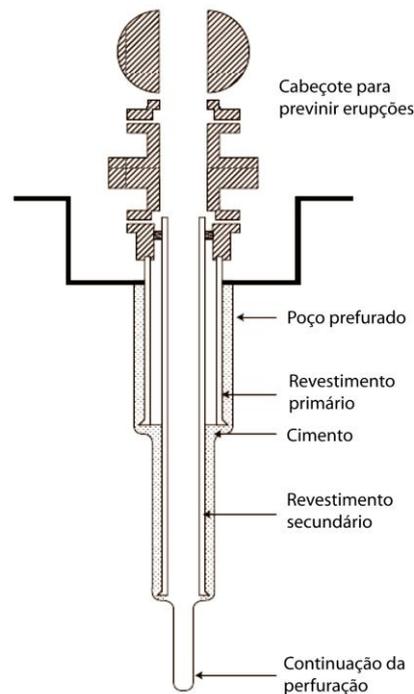


Figura 3.4. Seção transversal de uma perfuração de poço. Fonte: Lécolier et al.(2007).

Após o período de exploração de hidrocarbonetos ou de injeção CO₂, o poço é então abandonado, ou seja, o poço é selado permanentemente com um plugue de cimento (procedimento conhecido por tamponamento) para prevenir acidentes e qualquer vazamento de fluidos da formação para a superfície. No caso de armazenamento do CO₂, a qualidade do tamponamento é de grande importância, pois não deve permitir que o CO₂ armazenado escape através do poço para a atmosfera por um longo período de tempo (Lécolier, 2007; Duguid, 2009).

Historicamente, a legislação para perfuração de poços foi primeiramente feita

para controlar os processos de perfuração e extração de hidrocarbonetos. Como a captura e armazenamento de carbono não era considerada na época, o conteúdo de CO₂ nos poços não foi uma preocupação. Poços perfurados para injeção de CO₂ devem ter controles mais rigorosos dos métodos de completação e materiais utilizados, bem como os procedimentos de abandono dos poços podem ser melhorados para gerar maior confiança nas operações de captura e armazenamento de CO₂ (Aiken, 2009).

3.3. Cimentos Portland empregados na construção de poços

A principal representação do cimento Portland é feita por meio da quantidade de óxidos presentes em sua composição, de forma que existem quatro compostos cristalinos majoritários, os quais são o silicato tricálcico (Ca₃SiO₅), fase mais abundante no cimento conhecida como alita e representada por C₃S; o silicato dicálcico (Ca₂SiO₄), conhecido como belita e representado por C₂S; o aluminato tricálcico (Ca₃Al₂O₆), conhecido também por celita e representado por C₃A; e o ferro aluminato tetracálcio (Ca₄Al₂Fe₂O₁₀), representado por C₄AF e conhecido por ferrita (Isaia, 2011; Kutchko, 2007; Mehta, 2008). Os cimentos que são utilizados em poços de petróleo são particularmente ricos em fases de silicatos (Lécolier, 2007).

3.3.1. Classificação dos cimentos empregados na construção de poços

Segundo a norma API 10A (2002) do Instituto Americano do Petróleo, existem oito classificações de cimento para poços de petróleo em função da sua composição química e da temperatura e pressão do poço. O cimento é especificado pelas classes A, B, C, D, E, F, G e H e qualificações normal (N), moderada resistência à sulfatos (MRS) e alta resistência à sulfatos (ARS). As classes de cimento G e H são as classes mais utilizadas para a cimentação de poços de petróleo e podem ser utilizados em poços de até 2700 m de profundidade em estado natural. Se forem aditivados com aceleradores ou retardadores de pega podem cobrir uma grande faixa de profundidades e pressões. Os requisitos químicos do cimento classe G (usado neste trabalho), especial para aplicação em poços de petróleo, são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Requisitos químicos do cimento classe G. Fonte: ABNT NBR 9831 (2006) e API 10A (2002).

Requisitos Químicos %			Cimento Classe G	
Denominação	Fórmula Química	Símbolo	ARS	
Óxido de Magnésio, máx.	MgO	-	6,0	
Trióxido de enxofre, máx.	SO ₃	-	3,0	
Perda ao fogo, máx.	-	PF	3,0	
Resíduo Insolúvel, máx.	-	RI	0,75	
Cal livre, máx.	CaO	CaO	2,0	
Silicato Tricálcico	máx.	3CaO.SiO ₂	C ₃ S	65
	mín.	3CaO.SiO ₂	C ₃ S	48
Aluminato Tricálcico, máx.	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A	3,0	
Ferro aluminato tetracálcico mais o dobro do aluminato tricálcico, máx.	4.CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃ +2(3CaO.Al ₂ O ₃)	C ₄ AF+2C ₃ A	24	
Equivalente alcalino total expresso como Na ₂ O equivalente, máx.	-	Na ₂ O _{eq}	0,75	

Na Tabela 3.4 são apresentadas as propriedades físicas das principais classes de cimentos empregadas para a preparação de pastas de cimento utilizadas na construção de poços. Estes parâmetros também servem como referência e validação da qualidade dos cimentos fabricados.

Tabela 3.4. Propriedades físicas dos cimentos das classes A a H (API 10 A,2009; FREITAS, 2007; NELSON et al, 1990).

Classe do Cimento para Poços	A	B	C	D	E	F	G	H
Massa Específica (g/cm ³)	3,14	3,14	3,14	3,16	3,16	3,16	3,15	3,15
Superfície Específica (m ² /kg)		160	220	150	150	-	180	160
Massa Unitária (g/cm ³)	1,57	1,57	1,48	1,64	1,64	1,64	1,58	1,64
Água de mistura, % fração de cimento em massa	46	46	56	38	38	38	44	38
Teste de finura (métodos alternativos)								
Turbidimêtro (superfície específica - m ² /kg - limite inferior)	150	160	220	NR	NR	NR	NR	NR
Permeabilidade de ar (superfície específica - m ² /kg - limite inferior)	280	280	400	NR	NR	NR	NR	NR
Teor de fluido livre, máximo %	NR	NR	NR	NR	NR	NR	5,9	5,9

NR – sem requisitos

3.3.2. Hidratação do cimento

Após a mistura do cimento Portland com água, ocorre uma reação de dissolução que gera cálcio, íons de silicato e aluminato, entre outros. Após algumas horas, novos produtos precipitam, dentre os quais os mais importantes são o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), este último chamado de portlandita (Isaia, 2005; Kutchko, 2007; Mehta, 2008). Conforme a reação de hidratação avança, uma quantidade maior de material anidro é convertida em hidratos com uma redução da porosidade, pelo fato de que o volume de hidratos produzidos pela reação completa do silicato tricálcico com água é duas vezes maior que o volume inicial de anidro (Lécolier, 2007). Na Figura 3.5 é apresentada uma imagem da microestrutura de uma pasta de cimento classe H na qual são exibidos os principais produtos formados pelo processo de hidratação. A matriz cinza escura é composta pela fase silicato de cálcio hidratado (C-S-H), as fases claras são os grãos de cimento que não foram hidratados e as regiões em cinza claro consistem em hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2). A sílica gel e as porosidades apresentam-se como os pequenos pontos pretos.

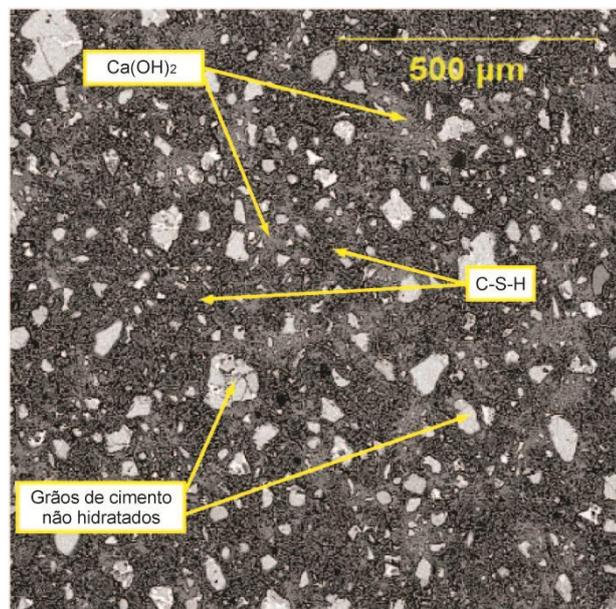


Figura 3.5. Estrutura dos principais produtos formados pela hidratação do cimento classe H. Fonte: Kutchko et al. (2007).

O silicato de cálcio hidratado (C-S-H) tem uma função importante que é de realizar a ligação primária do material. Este é amorfo, compreende cerca de 70% em

massa do cimento hidratado e tem sua notação efetuada por meio de hifens para denotar incerteza estequiométrica (Mehta, 2008; Souza, 2007). Sua fórmula química simplificada é $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e ele representa a fase mais significativa na determinação das propriedades da pasta de cimento. O hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) é cristalino e compreende aproximadamente de 15 até 30% dos cimentos classes G e H hidratado (Kutchko, 2007).

Os requisitos físicos da pasta de cimento classe G são apresentados na Tabela 3.5. Estes resultados são especificados pelas normas API 10A e NBR 9831/2006 e servem como parâmetros de qualidade e validação de lotes de cimento desenvolvidos para poços.

Tabela 3.5. Requisitos físicos para pastas de cimentos de poços (NBR 9831/2006).

Requisitos Físicos		Cimento classe G
Relação água/cimento, em massa		0,44
Água Livre Máx.		5,90%
Resistência à compressão mínima após 8 horas de cura	Cura a 38°C	2,1 Mpa
	Cura a 60°C	10,3 Mpa
Tempo de Espessamento	Limite inferior	90 min
	Limite superior	120 min
Consistência no período de 15 min a 30 min de ensaio (max)		30 Uc

Os aços que são empregados na construção de poços também possuem classificação e normalização segundo o Instituto Americano do Petróleo (API). Esta classificação, bem como os principais aços que são utilizados para este fim são apresentados a seguir.

3.4. Aços empregados como revestimento de poços

Segundo a norma API 5CT (1998), pode-se classificar os aços para revestimento de poços em aços ao carbono, microligados, aços baixa liga, aços alta liga. A composição química está diretamente ligada com o custo do aço, de forma que um aço com alto teor de cromo pode ter seu custo dobrado em relação a um aço carbono comum. Os aços microligados têm baixo teor de carbono e conteúdos de manganês de até 2%, além de pequenas quantidades de cromo, níquel, molibdênio,

cobre, nitrogênio, vanádio, titânio, boro e zircônio. Estes aços geralmente são fornecidos na condição laminado, laminação controlada, normalizado ou temperado, sendo que as principais aplicações para estes aços incluem tubulações para indústria de óleo e gás, vasos de pressão, aplicações na indústria automobilística, entre outras. Os tipos de aços microligados frequentemente utilizados incluem aços de com microestrutura de ferrita acicular, aços de perlita reduzida, aços *dual phase*, entre outros (Metals Handbook – V1, 1993).

A Tabela 3.6 apresenta os principais aços empregados como revestimento de poços e seus respectivos intervalos de composição química para cada grau. Como pode-se observar, os aços do grupo 1 não possuem classificação em termos de composição química, apenas nos limites de fósforo e enxofre, os quais são classificados como contaminantes para os aços. Como requisito de classificação e controle, entre outros, é utilizada a tensão de escoamento, a qual também é utilizada como forma de nomenclatura de cada aço. Como exemplo, pode-se citar o aço API 5CT N80 (utilizado neste trabalho), que apresenta tensão de escoamento mínima de 80.000 psi (~552 MPa). A composição química de cada aço fica a critério do fabricante, o qual a ajusta para atender a maior quantidade de requisitos mecânicos e químicos possíveis.

Na Tabela 3.7 são apresentados os requisitos mecânicos de tensão de escoamento e resistência à tração mínima dos aços que compõem a norma API 5CT. A microestrutura final de aços carbono, baixa liga e microligados é determinada pela composição química e tratamentos termomecânicos utilizados durante os processos de fabricação. Mesmo que os critérios de fabricação sejam principalmente focados em propriedades como resistência mecânica, tenacidade e soldabilidade, a resistência à corrosão também pode ser afetada (López, 2003).

Segundo Bachu et al. (2009)^b os aços do Grau 55 são considerados como aços de uso comum para revestimento de poços utilizados para realizar a exploração de hidrocarbonetos, sendo que, em muitos casos, após o período de exploração estes poços são convertidos em poços injetores. Os aços do grau 80 são considerados materiais especiais para poços injetores, correspondendo assim aos aços que são utilizados para construção de poços para injeção de CO₂.

Tabela 3.6. Requisitos de composição química para os aços API 5CT (% em massa). Fonte: API 5CT (1998).

(1)	(2)	(3)	(4)		(5)		(6)		(7)		(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
Grupo	Grau	Tipo	Carbono		Manganês		Molibdênio		Cromo		Níquel	Cobre	Fósforo	Enxofre	Silício
			Mín.	Máx.	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.	Máx.	Máx.	Máx.	Máx.	Máx.
1	H40	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,030	0,030	--
	J55	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,030	0,030	--
	K55	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,030	0,030	--
	N80	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,030	0,030	--
2	M65	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,030	0,030	--
	L80	1	--	0,43 ^a	--	1,90	--	--	--	--	0,25	0,35	0,030	0,030	0,45
	L80	9Cr	--	0,15	0,30	0,60	0,90	1,10	8,00	10,00	0,50	0,25	0,020	0,010	1,00
	L80	13Cr	0,15	0,22	0,25	1,00	--	--	12,00	14,00	0,50	0,25	0,020	0,010	1,00
	C90	1	--	0,35	--	1,00	0,25 ^b	0,75	--	1,20	0,99	--	0,020	0,010	--
	C90	2	--	0,50	--	1,90	--	N.L.	--	N.L.	0,99	--	0,030	0,010	--
	C95	--	--	0,45 ^c	--	1,90	--	--	--	--	--	--	0,030	0,030	0,45
	T95	1	--	0,35	--	1,20	0,25 ^d	0,85	0,40	1,50	0,99	--	0,020	0,010	--
	T95	2	--	0,50	--	1,90	--	--	--	--	0,99	--	0,030	0,010	--
3	P110	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,030 ^e	0,030 ^e	--
4	Q125	1	--	0,35	--	1,00	--	0,75	--	1,20	0,99	--	0,020	0,010	--
	Q125	2	--	0,35	--	1,00	--	N.L.	--	N.L.	0,99	--	0,020	0,020	--
	Q125	3	--	0,50	--	1,90	--	N.L.	--	N.L.	0,99	--	0,030	0,010	--
	Q125	4	--	0,50	--	1,90	--	N.L.	--	N.L.	0,99	--	0,030	0,020	--

Nota: N.L. Sem Limites, elementos mostrados devem ser indicados na análise do produto.

^a O conteúdo de carbono para o L80 deve ser aumentado para 0,50% máximo se o produto é temperado em óleo.

^b O conteúdo de molibdênio para o grau C90 tipo 1 não tem tolerância mínima se a espessura da parede é menor que 0,700".

^c O conteúdo de carbono para o grau C95 pode ser aumentado para 0,55% máximo se o produto é temperado em óleo.

^d O conteúdo de molibdênio para o grau T95, tipo 1, pode ser reduzido para 0,15% mínimo se a espessura da parede é menor que 0,700".

^e O fósforo é 0,020% máx. e o enxofre é 0,010% máx. para grau P110 soldados.

Tabela 3.7. Alguns requisitos mecânicos de aços para tubos petrolíferos segundo norma API 5CT. Adaptado de: API 5CT (1998).

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
Grupo	Grau	Tipo	Tensão de Escoamento				Resistência à Tração, Mínimo (psi)	Resistência à Tração, Mínimo (MPa)
			Mín. (psi)	Min. (MPa)	Máx. (psi)	Máx. (MPa)		
1	H40		40.000	275,79	80.000	551,58	60.000	413,69
	J55		55.000	379,21	80.000	551,58	75.000	517,11
	K55		55.000	379,21	80.000	551,58	95.000	655,00
	N80		80.000	551,58	110.000	758,42	100.000	689,48
2	M65		65.000	448,16	85.000	586,05	85.000	586,05
	L80	1	80.000	551,58	95.000	655,00	95.000	655,00
	L80	9Cr	80.000	551,58	95.000	655,00	95.000	655,00
	L80	13Cr	80.000	551,58	95.000	655,00	95.000	655,00
	C90	1,2	90.000	551,58	105.000	723,95	100.000	689,48
	C90	1,2	90.000	551,58	105.000	723,95	100.000	689,48
	C90	1,2	90.000	551,58	105.000	723,95	100.000	689,48
	C90	1,2	90.000	551,58	105.000	723,95	100.000	689,48
	C95		95.000	655,00	110.000	758,42	105.000	723,95
	T95	1,2	95.000	655,00	110.000	758,42	105.000	723,95
	T95	1,2	95.000	655,00	110.000	758,42	105.000	723,95
	T95	1,2	95.000	655,00	110.000	758,42	105.000	723,95
3	P110		110.000	758,42	140.000	965,27	125.000	861,84
4	Q125	1 – 4	125.000	861,84	150.000	1034,21	135.000	930,79
	Q125	1 – 4	125.000	861,84	150.000	1034,21	135.000	930,79
	Q125	1 – 4	125.000	861,84	150.000	1034,21	135.000	930,79

Os materiais e a forma como é construído um poço, tanto de injeção de CO₂ quanto para exploração de hidrocarbonetos, influenciam significativamente em sua qualidade, permitindo que o mesmo possua um isolamento zonal com baixas probabilidades de fuga de gases ou de fluidos. As possíveis formas de vazamentos que podem ocorrer em um poço são apresentadas a seguir. O conhecimento das

mesmas é importante para contextualizar e identificar os pontos críticos de vazamento, os quais podem comprometer as operações de injeção e armazenamento de CO₂.

3.5. Formas de vazamento de CO₂ dos reservatórios geológicos

Uma das principais preocupações associadas com o armazenamento de CO₂ é a garantia da integridade dos materiais em condições de armazenamento sob longos períodos de tempo. Para que o armazenamento geológico tenha êxito, todos os esforços possíveis devem ser feitos para garantir que o CO₂ não encontre nenhuma forma de retornar para a atmosfera. Além disso, outras formações permeáveis (por exemplo, reservatórios de hidrocarbonetos) e principalmente aquíferos potáveis devem ser protegidos contra a contaminação por CO₂ (Contraires, 2009).

O vazamento de CO₂ pode ocorrer naturalmente em zonas de maior permeabilidade por meio de um movimento difuso e lento através da rocha selo ou, em zonas de alta permeabilidade que são associadas a atividades humanas, dentre as quais destaca-se a perfuração de poços (Gasda, 2004). Em formações geológicas com grandes quantidades de poços perfurados, vários pontos de possíveis vazamentos podem ser criados e dessa forma é de fundamental importância estudar o efeito do CO₂ na integridade dos materiais utilizados em poços (Aiken, 2009; Duguid, 2005; Wigand, 2009). Segundo Aiken (2009), três condições devem ser encontradas para que o vazamento do CO₂ ocorra: é necessário ter uma fonte (CO₂ injetado), uma força motriz (orientação diferencial ou empuxo) e um caminho de vazamento (que pode ser um poço defeituoso). Neste último caso, o caminho pode ter várias formas, podendo ser resultado de uma cimentação ineficiente, falha do tubo de revestimento ou falha do método de abandono.

Em processos que envolvem a injeção de CO₂ para recuperação avançada de óleo (*EOR*) tem sido relatado um número significativo de falhas na região cimentada, tanto durante o intervalo de injeção quanto depois dela, o que pode criar caminhos preferenciais para o CO₂ migrar para a superfície (Duguid, 2005; Loizzo, 2009; Scherer, 2005). O vazamento de CO₂ e de qualquer outro fluido pode ocorrer de

muitas formas no poço em uma escala de tempo muito mais rápida que um vazamento geológico, sendo que as principais formas estão exemplificadas na Figura 3.6. As possíveis formas de vazamentos na região do poço são: (a) entre o tubo de revestimento e a pasta de cimento; (b) entre a pasta de cimento e o revestimento; (c) através dos poros da pasta de cimento como um resultado da degradação da pasta; (d) através do revestimento como resultado da corrosão; (e) através de fraturas na pasta de cimento e; (f) entre a pasta de cimento e a rocha (Duguid, 2009; Gasda, 2004).

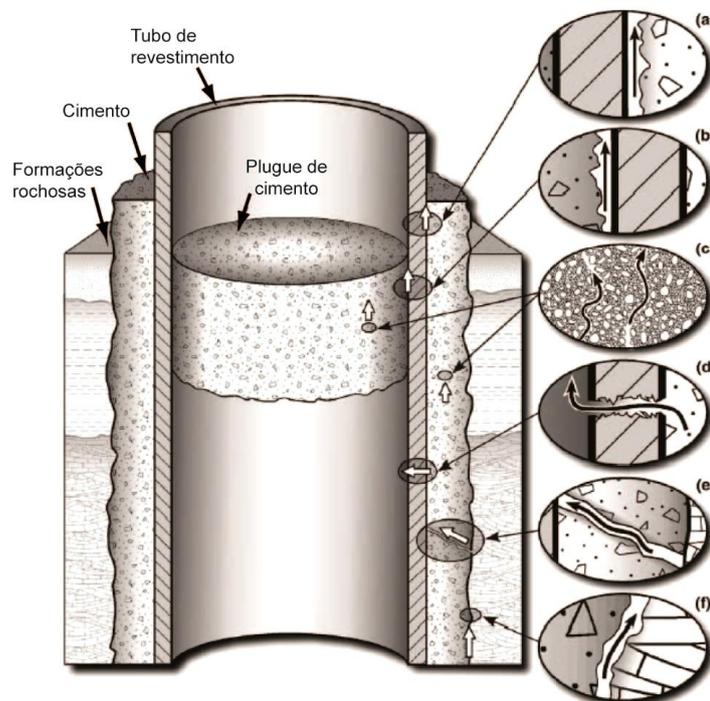


Figura 3.6. Possíveis formas de vazamentos na região do poço. Fonte Gasda et al. (2004).

Observa-se que dentre as principais formas de vazamento do CO_2 pelos poços, estão associados dois pontos técnicos fundamentais à segurança do armazenamento. Um ponto é a integridade da pasta de cimento ao longo do tempo, pois os materiais convencionais utilizados para o isolamento do poço são baseados em sistemas de cimento Portland, os quais são quimicamente instáveis em meios ricos em CO_2 (Barlet-Gouédard, 2007; Loizzo, 2009). Outro ponto importante é a corrosão do aço na interface aço-pasta de cimento causado pelo CO_2 , pois a mesma pode criar caminhos para o CO_2 migrar à superfície (Carey, 2010).

Trabalhos publicados baseados em estudo de casos em campo (Carey, 2007;

Crow, 2010), estudos experimentais e considerações teóricas (Bachu, 2009; Carey, 2010; Loizzo, 2009; Kutchko, 2007) indicam que o mecanismo de vazamento mais significativo é o fluxo de CO_2 que pode ocorrer entre as interfaces aço-pasta de cimento; pasta de cimento-rocha e entre fraturas da pasta de cimento.

Segundo Aiken (2009), existem alguns pontos importantes relacionados à integridade de poços que geram preocupação e necessitam ser investigados. Entre eles destacam-se:

- Vazamento de CO_2 para o interior de zonas intermediárias causado pelo próprio CO_2 ;
- Diferenças na permeabilidade inicial e final na pasta de cimento;
- Impactos de pulsos de pressão no poço e rocha-selo;
- Os vários tipos de corrosão, bem como o papel e o uso de inibidores de corrosão.

Para entender a forma como a degradação da pasta de cimento e a corrosão do aço na presença do CO_2 ocorrem é necessário primeiramente conhecer quais são as alterações que o CO_2 pode causar num meio quando este é injetado em uma formação geológica. Assim, as características físicas, os principais fatores que influenciam na dissolução do CO_2 em soluções aquosas e as alterações químicas promovidas nestes meios são apresentados a seguir.

3.6. Propriedades físicas do CO_2 em condições de armazenamento geológico

O estado físico do CO_2 varia com a temperatura e com a pressão, conforme é mostrado na Figura 3.7. Nas condições normais de temperatura e pressão o CO_2 é um gás e em baixas temperaturas o CO_2 é sólido. No aquecimento, se a pressão for menor que 0,52 MPa o sólido irá sublimar e em temperaturas intermediárias, entre -56,4°C e 31,1°C (entre a temperatura do ponto triplo e crítico), o CO_2 pode se transformar de vapor para líquido pela sua compressão até a pressão de liquefação por meio da remoção do calor produzido.

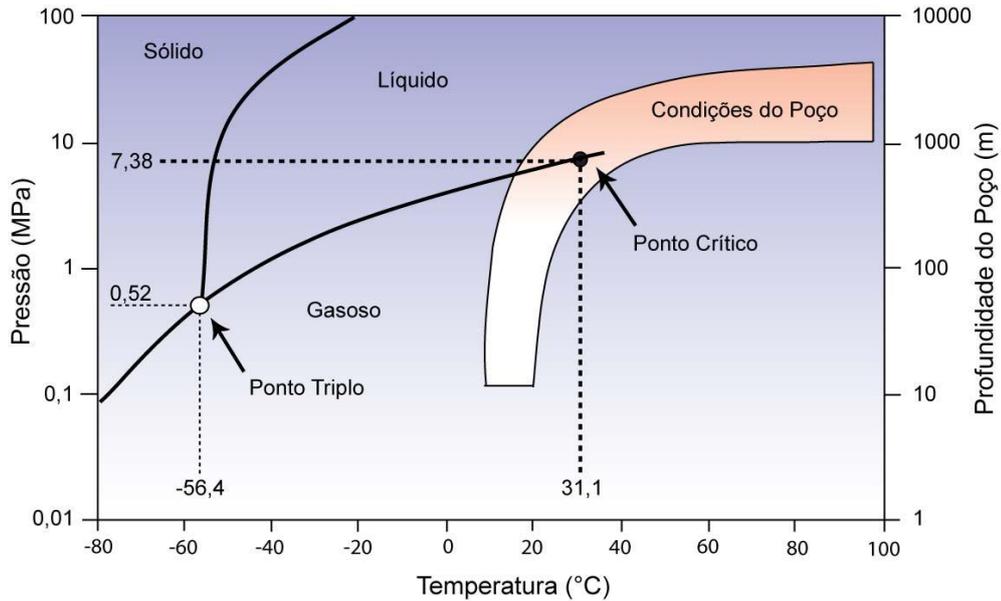


Figura 3.7. Diagrama de fases do CO₂. Adaptado de van der Meer et al. (2005).

Em cada mudança de fase que ocorre através das fronteiras sólido-gás, sólido-líquido e líquido-gás, calor é liberado ou absorvido (Figura 3.7). Entretanto, as mudanças de fase que ocorrem da condição supercrítica para a líquida ou da supercrítica para gás não necessitam absorver ou trocar calor. Esta propriedade é muito importante, pois não é necessário manipular o calor associado nas mudanças de fase de líquido-gás que ocorre durante o processo de compressão (IPCC 2005; van der Meer, 2005).

O CO₂ estará em estado supercrítico quando ele se encontrar em temperaturas e pressões maiores que 31,1°C e 7,38 MPa (temperatura e pressão críticas), respectivamente. Neste estado não pode ser feita distinção entre líquido ou vapor, de tal forma que o CO₂ é um fluido que se comporta como um gás em termos de compressibilidade, porém sua densidade pode ser maior que a densidade da água no estado líquido (Bachu, 2000; IPCC, 2005).

A viscosidade e a densidade do CO₂ supercrítico também variam em função da temperatura e pressão (van der Meer, 2005). Sob as condições mais comuns - temperatura (superior a 30°C) e pressão (superior a 8 MPa) - pode adquirir uma densidade entre 600 e 800 kg/m³ no armazenamento geológico, conforme mostra a Figura 3.8 (Bachu, 2000; Ketzer^b, 2007).

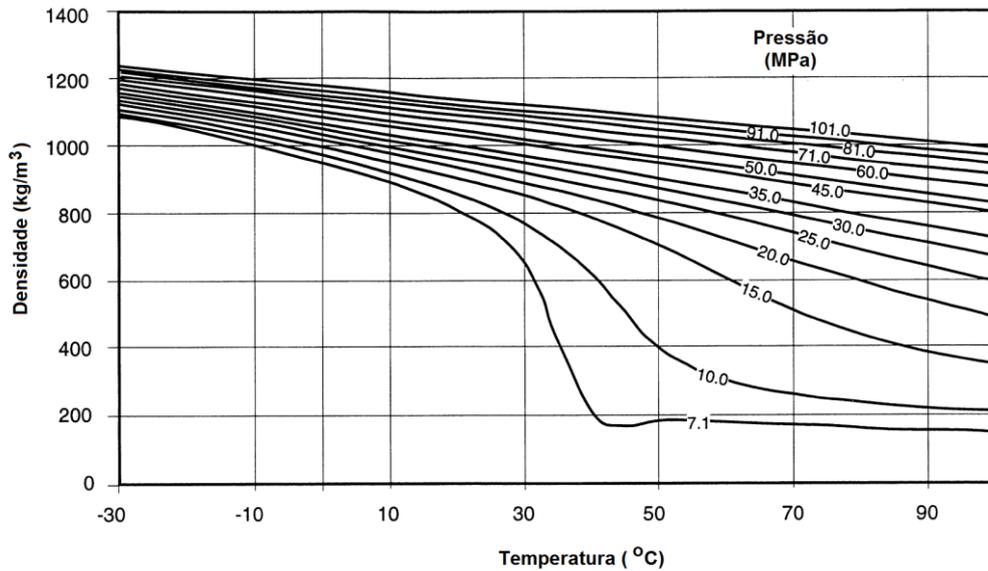


Figura 3.8. Variação na densidade do CO₂ líquido em função da temperatura e pressão. Adaptado de Bachu et al., 2000.

Quando armazenado em formações geológicas, o estado físico do CO₂ depende da profundidade de armazenamento, pois a temperatura e a pressão aumentam respectivamente de acordo com um gradiente médio de 30 °C/km e de 10 MPa/km. A temperatura e pressão em um reservatório podem chegar a 175 °C e 70 MPa, contudo, a maior temperatura registrada em poços foi de 280 °C a uma profundidade de 7800 m e a máxima pressão foi em torno de 140 MPa (van der Meer, 2005).

Da mesma forma que o estado físico, a quantidade de CO₂ dissolvido em líquidos depende das condições de temperatura, pressão e salinidade do local de armazenamento que se encontra, sendo que a solubilidade do CO₂ na água aumenta com a pressão e; diminui com a salinidade e com a temperatura (van der Meer, 2005). Conforme Bildstein et al. 2010 e Gaus et al. 2010, este processo pode alterar significativamente a composição do meio, principalmente no que diz respeito à redução do pH pela formação de ácido carbônico (H₂CO₃) (Reações 3.1 e 3.2) e pela dissociação deste ácido em íons H⁺ e bicarbonato (HCO₃⁻) (Reação 3.3). Os íons bicarbonato podem ainda se dissociar formando mais íons H⁺ e carbonato (CO₃²⁻) (Reação 3.4) reduzindo mais o pH (IPCC, 2005; Kutchko, 2007).

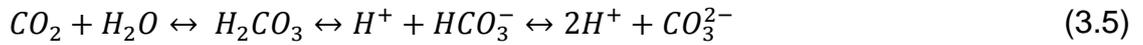


Uma vez que o CO₂ estiver dissolvido e dissociado em solução ele é capaz de reagir com o meio geológico em diferentes níveis, desde reações com os materiais dos poços de injeção (degradação do cimento e corrosão do aço) até reações com as rochas do reservatório e a rocha selo (IPCC, 2005). A forma como o CO₂ degrada os materiais empregados na construção de poços e as reações químicas envolvidas nestes processos são explicadas a seguir.

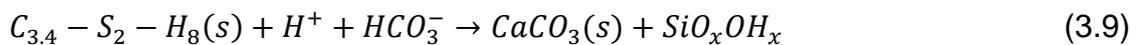
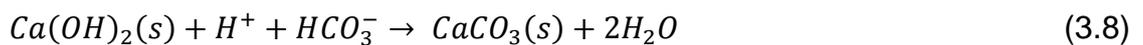
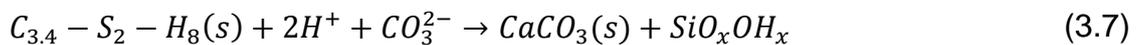
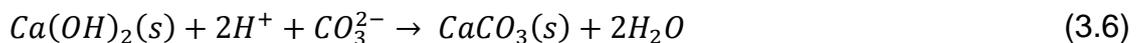
3.7. Degradação da pasta de cimento na presença de CO₂ supercrítico

A degradação da pasta de cimento empregada em poços na presença de meios ricos em CO₂ supercrítico tem sido recentemente discutida e relatada na literatura. Estudos realizados por Barlet-Gouédard et al. (2007); Dalla Vecchia, 2009; Duguid et al. (2010) e Kutchko et al. (2007) têm demonstrado que a degradação da pasta de cimento Portland promove formação de zonas de diferentes características microestruturais na pasta de cimento, conduzindo à alteração das suas propriedades físicas de tal forma que pode ter sua integridade estrutural comprometida. Este processo ocorre de forma acelerada quando a pasta de cimento se encontra na presença de um meio aquoso ácido formado por grandes quantidades de CO₂ dissolvidas e em CO₂ supercrítico úmido, ambos sob condições elevadas de temperatura e pressão. Além disso, este processo ocorre como uma frente de degradação que apresenta velocidades muito altas no início da reação com o CO₂ tendendo a apresentar uma redução significativa na velocidade à partir de 60 dias de reação com a pasta de cimento em condições experimentais de laboratório, caracterizando um comportamento regido por um fenômeno difusivo (Dalla Vecchia, 2009; Fernández Bertos, 2004; Hartmann, 1999; Jacquemet, 2005; Rimmelé, 2008).

Conforme comentado anteriormente, quando o CO_2 está em contato com uma solução aquosa (água ou solução salina), parte do CO_2 se dissolve na solução e parte deste CO_2 dissolvido transforma-se em ácido carbônico (H_2CO_3) (Reação 3.5).



Quando a pasta de cimento está em contato com água, o pH da solução nos poros da pasta de cimento é cerca de 13 pela característica alcalina do cimento. Após a injeção do CO_2 , o hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) e o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) da pasta de cimento original são progressivamente consumidos, por meio da dissolução provocada pela acidificação do meio, formando uma região de alta porosidade, conhecida por zona de dissolução. Nesta primeira etapa, grandes quantidades de íons de cálcio estão presentes nos poros da pasta de cimento e são também fornecidas ao meio externo, os quais reagem com os íons carbonato e bicarbonato oriundos da dissociação do ácido carbônico, precipitando carbonatos de cálcio nos poros da matriz e na superfície externa da pasta de cimento (fase do processo conhecida por carbonatação) (Barlet-Gouédard, 2007; Duguid, 2010). Estas reações de dissolução e precipitação ocorrem em um sentido que vai avançando da solução onde o CO_2 está dissolvido para dentro da pasta de cimento, formando uma frente de degradação como pode ser visualizado na Figura 3.9. As equações que representam o processo de carbonatação da pasta de cimento na presença de CO_2 são (Reações 3.6 – 3.9):



Na Reação 3.9, SiO_xOH_x é sílica gel amorfa e $C_{3.4} - S_2 - H_8$ é o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), o qual é a fase que promove a ligação na pasta de cimento. Na

Figura 3.9 é apresentada uma seção transversal de um corpo de prova de pasta de cimento classe G na qual podem ser visualizadas as alterações microestruturais causadas após a reação com CO_2 em condições supercríticas destacando o sentido de avanço da frente de degradação.

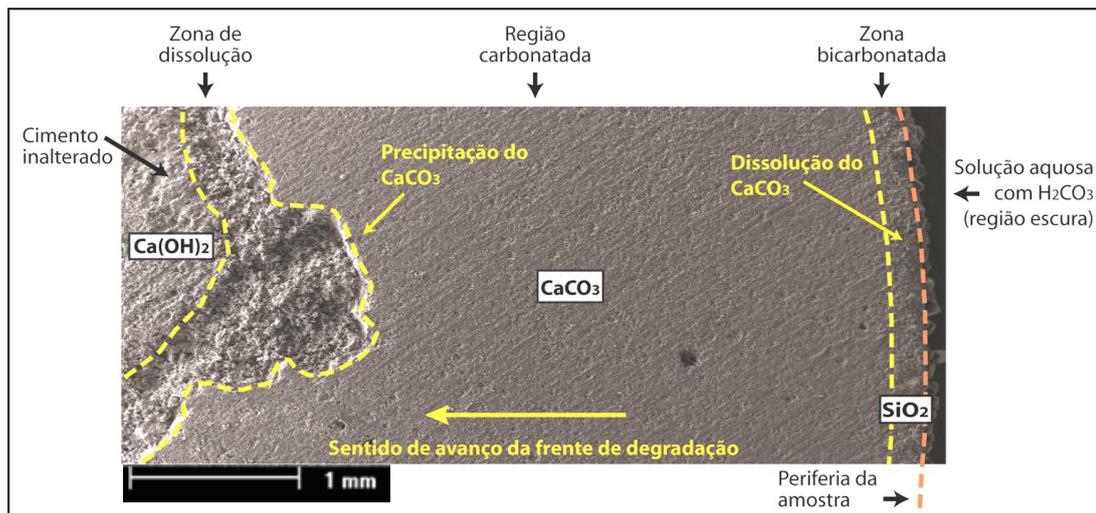


Figura 3.9. Alteração microestrutural da pasta de cimento classe G após reação em meio com CO_2 supercrítico e sua dinâmica de reações. Fonte: Dalla Vecchia, 2009.

A dissolução dos produtos de hidratação da pasta de cimento não ocorre ao mesmo tempo para cada uma das fases, sendo que o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) reage antes do silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Com um pH acima de 10,5, o íon carbonato (CO_3^{2-}) é a espécie dominante no meio e faz com que o carbonato de cálcio seja estável e precipite nos poros e na superfície da pasta de cimento (Reações 3.6 e 3.7). Esta precipitação poderá formar várias formas polimórficas de carbonato de cálcio, sendo que as mais comuns são a aragonita, a vaterita e a calcita (Barlet-Gouédard, 2007; Dalla Vecchia, 2009; Duguid, 2010). Na região da pasta de cimento em que ocorre a precipitação de carbonato de cálcio (região carbonatada – Figura 3.9), a pasta é menos porosa que em qualquer outra região, incluindo a pasta de cimento original não atacada pelo meio ácido, o que produz um material mais denso e com dureza mais elevada (Dalla Vecchia, 2009; Kutchno, 2007).

Segundo Barlet-Gouédard et al. (2007) e Duguid et al. (2010), até a etapa de carbonatação da pasta de cimento o processo de degradação apresenta resultados positivos. Como o carbonato de cálcio (CaCO_3) é menos solúvel que o hidróxido de

cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), ele pode fornecer uma frente temporária e menos permeável para o ataque ácido, além de diminuir a permeabilidade da pasta de cimento. Dessa forma o processo de degradação não seria uma preocupação se a reação parasse neste estágio. Entretanto, conforme o hidróxido de cálcio e as fases álcalis da pasta de cimento vão sendo consumidas e esgotadas, o pH da solução dos poros começa a reduzir e inicia-se o processo de dissolução do carbonato de cálcio anteriormente precipitado. Este processo, representado pelas Reações 3.10 e 3.11 é chamado de bicarbonatado. Ele ocorre nas seções mais externas do cimento, ou seja, nas regiões que estão em contato direto com o meio saturado com CO_2 e forma uma região de alta porosidade como pode ser observado na Figura 3.10.

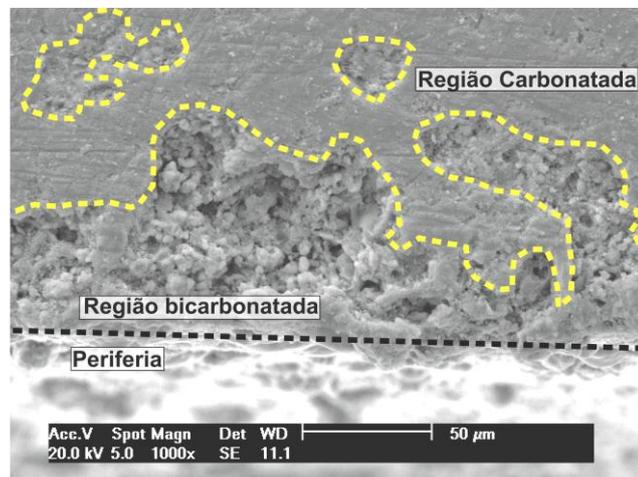
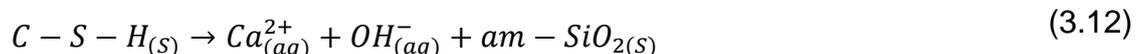
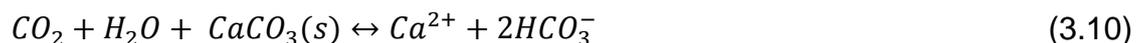


Figura 3.10. Imagem da seção transversal de um corpo de prova na região da interface entre a pasta de cimento e a solução rica em CO_2 evidenciando a região bicarbonatada de alta porosidade em contraste com a região carbonatada de alta dureza e mais densa. Fonte: próprio autor.

Com a dissolução do CaCO_3 da região carbonatada, o pH na pasta de cimento se altera e a fase composta por silicato de cálcio hidratado (C-S-H) restante é convertida para sílica gel amorfa (Reação 3.12).



O estágio da bicarbonatação pode ser considerado como a etapa mais danosa para a pasta de cimento no processo de degradação. Neste estágio, além do carbonato de cálcio, os grãos de cimento anidro são também descalcificados. Como resultado, o material nesta região fica altamente poroso, permeável e frágil, podendo se tornar uma via de vazamento do CO₂ (Bachu, 2009; Barlet-Gouédard, 2007; Carey, 2007; Dalla Vecchia, 2009; Duguid, 2005; 2009; 2010; Kutchno, 2007).

O processo degradação de pastas de cimento por CO₂ supercrítico em meios aquosos (composto pelas etapas de dissolução, carbonatação e bicarbonatação) é diferente da carbonatação natural que ocorre em estruturas de concreto armado expostas a condições atmosféricas. Segundo Carey et al. (2007) e Duguid et al. (2010), os efeitos potenciais do CO₂ supercrítico em pastas de cimento são variados e o processo de degradação depende de diversos fatores como temperatura e pressão de CO₂, entre outros. Observa-se, por exemplo, que a pasta de cimento apresenta menores taxas de degradação quando os ensaios são realizados em soluções salinas do que em água devido ao limite de solubilidade do CO₂ ser reduzido. Barlet-Gouedard et al. (2007) observaram em seus experimentos que o processo de degradação da pasta de cimento ocorre de forma acelerada em presença de água e CO₂, conforme pode ser observado na Figura 3.11.

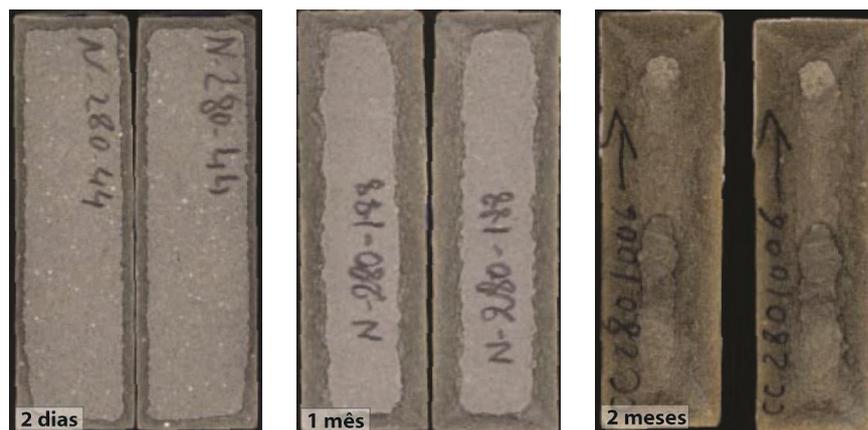


Figura 3.11. Corpos de prova de pasta de cimento degradados por CO₂ supercrítico. Adaptado de Barlet-Gouédard et al. (2006).

Em outros trabalhos, Dalla Vecchia (2009) e Duguid et al. (2005) observaram um comportamento semelhante, mesmo com condições de cura e condições de experimentos de degradação diferentes. Nestes experimentos, foi observado que a

degradação ocorre principalmente na superfície da pasta de cimento, ou seja, na região de exposição ao meio ácido por meio de um fenômeno dependente do tempo e que pode induzir a um decremento na resistência à compressão pelo descolamento da camada carbonatada (Figura 3.12) em função da presença da região de alta porosidade da zona de dissolução (Barlet-Gouédard, 2007; Dalla Vecchia, 2009; Duguid, 2005; 2009; 2010; Kutchko, 2007). Os pesquisadores Duguid et al. (2010) e Kutchko et al. (2007) observaram que a degradação ocorre da mesma forma, mas não com a mesma intensidade, produzindo camadas degradadas de menores dimensões. De qualquer forma, conforme Carey et al. (2007), uma degradação, mesmo que não excessiva, pode resultar em perda da integridade estrutural da pasta de cimento em virtude da alteração da microestrutura do cimento e mesmo sendo realizados em condições controladas, os resultados experimentais são difíceis de interpretar, já que muitos minerais podem se dissolver ou precipitar simultaneamente.

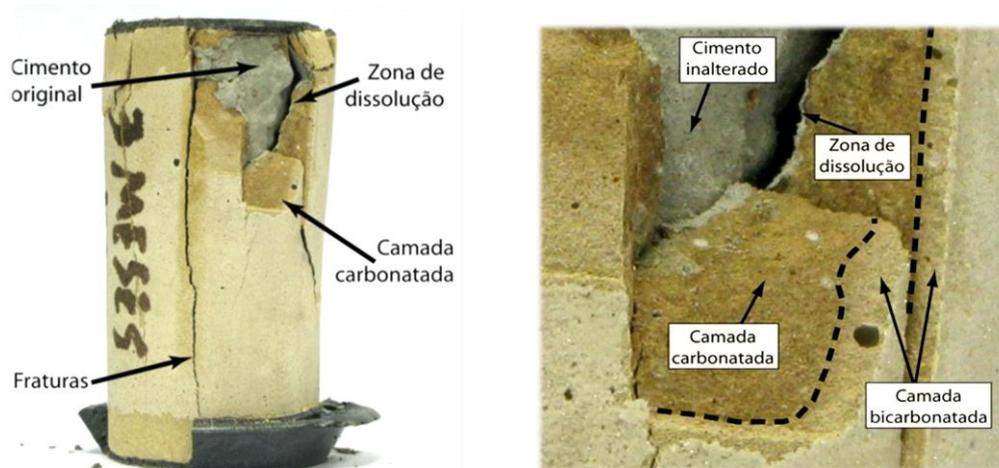


Figura 3.12. Corpo de prova de pasta de cimento exposto a 84 dias de reação em água saturada com CO_2 após o ensaio de resistência à compressão destacando o descolamento da camada carbonatada. Fonte: Dalla Vecchia, 2009.

Graus moderados de degradação podem ser benéficos para a porosidade e permeabilidade, visto que a presença da camada carbonatada funciona como uma barreira protetora contra o avanço da frente de degradação, porém, um consumo significativo (esgotamento) do cálcio na parte mais externa de corpos de prova de pasta de cimento submetidos ao meio ácido devido à presença de CO_2 e água é geralmente observado, resultando em uma camada externa composta por material

mais frágil, anulando assim os benefícios da carbonatação inicial (Fernández Bertos, 2004; Hartmann, 1999; Lécolier, 2007). A formação de uma zona ou camada rica em carbonato de cálcio pode retardar o fenômeno da lixiviação e degradação, mas não pode pará-lo, da mesma forma que a taxa de degradação é fortemente ligada à concentração de ácido, o tipo e a quantidade das fases hidratadas nas reações (Lécolier, 2007).

Atualmente, já existe um tipo de cimento que apresenta uma resistência melhor à degradação pelo CO_2 do que os cimentos comumente utilizados para cimentação de poços de petróleo, o qual foi desenvolvido e patentado pela empresa Schlumberger Ltda. Na Figura 3.13 é mostrada a diferença de comportamento entre o cimento classe G e o cimento resistente ao CO_2 após 6 meses de reação com CO_2 .

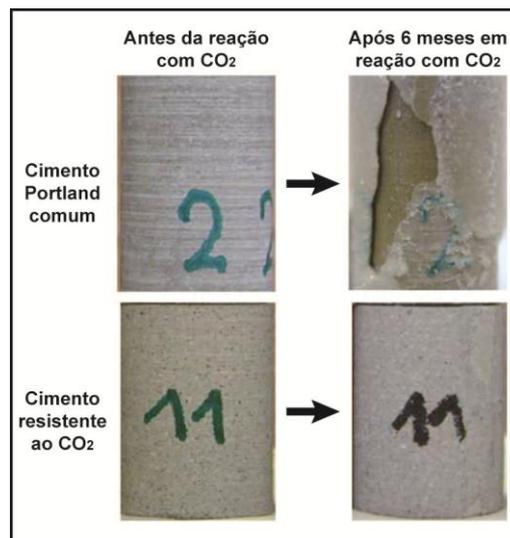


Figura 3.13. Comparação entre pasta de cimento classe G e pasta de cimento resistente ao CO_2 produzido pela empresa Schlumberger após 6 meses de reação com CO_2 . Adaptado de Barlet-Goédard et al. (2006).

Este produto é a primeira geração de cimento que apresenta melhor resistência ao CO_2 , pois possui uma menor quantidade de hidróxido de cálcio e conseqüentemente, após exposição à meios contendo CO_2 apresentará menores níveis de degradação (Barlet-Gouédard, 2007; 2008). Um problema associado a este novo tipo de cimento está relacionado com a disponibilidade do mesmo no mercado, o qual pode ser um fator determinante no momento da escolha do material que será empregado na construção do poço.

3.8. Corrosão de aços em meios ricos em CO₂

Por muitos anos a corrosão de aços carbono em instalações, tubos de condução e exploração vêm sendo um sério problema para a indústria de óleo e gás (Farelas, 2009). Apesar da quantidade de estudos já realizados, o processo de corrosão de metais sob a ação do CO₂ ainda gera muita discussão. Como foi comentado anteriormente, a acidificação do meio está relacionada com o pH, o qual é afetado pela presença do CO₂. Da mesma forma que para a pasta de cimento, os danos da corrosão nos aços são determinados pela concentração de CO₂ na água de formação que por sua vez depende, entre outros fatores, da pressão parcial de CO₂, composição da água, temperatura e muitos outros. Baseado na quantidade de trabalhos que ainda estão sendo realizados e publicados nesta área, o mecanismo da corrosão metálica sob a ação do CO₂ é o objeto de grande discussão no meio científico, especialmente quando considerado CO₂ supercrítico e experimentos envolvendo longos tempos de exposição ao mesmo (Carey, 2010; López, 2003; Moiseeva, 2002; Nazari, 2010; Nordsvenn, 2001; Zhao, 2008; Zhang, 2006; Zhang, 2011).

Segundo López et al. (2003), diversos modelos matemáticos baseados em resultados de campo e/ou laboratório têm sido desenvolvidos para prever a resistência à corrosão por CO₂ em condições de operação, porém, estudos recentes têm provado que muitos modelos não correspondem às condições reais de resistência à corrosão dos aços em campo. Observa-se que na corrosão por CO₂ existem alguns padrões gerais de comportamento, porém o problema está muito distante de ser entendido e previsto devido ao grande número de variáveis inter-relacionadas envolvidas (Carey, 2010; López, 2003; Moiseeva, 2002; Nazari, 2010; Nordsvenn, 2001; Zhao, 2008; Zhang, 2006; Zhang, 2011).

Apesar de sua baixa resistência à corrosão (comparada com ligas como os aços inoxidáveis, inconel, hastelloy, entre outras), o aço carbono ainda é amplamente utilizado na infraestrutura para a indústria de óleo e gás, sendo por muitas vezes a opção mais conveniente principalmente por causa de seu baixo custo (Farelas, 2009) e grande disponibilidade. Neste contexto, muitos esforços estão sendo feitos para compreender como o processo de corrosão ocorre a fim de

melhorar a resistência à corrosão destes aços ou desenvolver meios de protegê-los, o que justifica toda contribuição neste tema (López, 2003).

3.8.1. Reações básicas envolvidas na corrosão do aço por CO₂

A corrosão de aços carbono em um meio aquoso contendo CO₂ é um processo eletroquímico que envolve a dissolução anódica do ferro e a evolução catódica do hidrogênio (Nesic, 2007). Estas reações eletroquímicas são frequentemente acompanhadas pela formação de filmes de produtos de corrosão como carbonato de ferro (FeCO₃) e ou Fe₃O₄ (particularmente a altas temperaturas), os quais podem ter características protetoras ou não dependendo das condições sob os quais são formados.

Muitos mecanismos têm sido propostos para a dissolução do ferro em soluções desaeradas na presença de CO₂. As reações eletroquímicas, as quais ocorrem na superfície do aço, são uma reação anódica e três reações catódicas (Carey, 2010; López, 2003; Moiseeva, 2002; Nazari, 2010; Nordsvenn, 2001; Zhao, 2008; Zhang, 2006). A reação anódica de dissolução do ferro é (Reação 3.13):



As reações catódicas em meios com baixas concentrações de oxigênio são (Reações 3.14 – 3.16):



A reação catódica predominante com um pH menor que 4 é a redução do íon hidrogênio e com um pH entre 4 e 6 é a redução do ácido carbônico com uma concentração baixa de íons H⁺. Com o aumento do pH para valores maiores que 6 a reação catódica muda para a redução de íon bicarbonato (Moiseeva, 2002; Nazari, 2010; Paolinelli, 2008; Zhang, 2006).

Devido a estes processos, um filme de produtos de corrosão pode ser formado na superfície do aço, sendo que as propriedades deste filme e sua influência na taxa de corrosão são fatores importantes que devem ser levados em consideração no estudo da corrosão de aço em soluções aquosas com CO₂ (Farelas, 2009; Paolinelli, 2008). Como comentado anteriormente, o produto insolúvel da corrosão de aços por CO₂ (Reação 3.17), o qual pode ser considerado um filme protetor em determinadas condições, é composto por carbonato de ferro (FeCO₃), conhecido também por siderita:



Este filme de carbonato de ferro é formado quando as concentrações dos íons de Fe²⁺ e CO₃²⁻ excedem o limite de solubilidade e então se combinam para formar o filme, que dependendo das condições do meio, pode ser protetor (Farelas, 2009; López, 2003; Nordsveen, 2001, Paolinelli, 2008).

O filme de carbonato de ferro também pode ser formado a partir da reação dos íons de ferro com íons bicarbonato. Da mesma forma que a reação de formação de carbonato de ferro, quando a solubilidade do sal for excedida, ela ocorrerá da seguinte forma (Reações 3.18 e 3.19):



O crescimento do filme de carbonato de ferro se dá devido a interação de dois fenômenos que ocorrem de forma simultânea, que é a corrosão do aço e a precipitação do filme (Crolet, 1998; Nazari, 2010).

A formação do filme de carbonato de ferro depende da taxa de precipitação (TP_{FeCO₃}), sendo que a tendência de formação deste filme é quantificada por um parâmetro adimensional denominado nível de saturação (NS) e este é representado pela Reação 3.20.

$$NS: TP_{FeCO_3}/TC \quad (3.20)$$

onde TC é a taxa de corrosão e TP é a taxa de precipitação.

Para um valor de nível de saturação muito menor que 1 ($NS \ll 1$) ocorre a formação de um filme poroso e não protetor, o que pode não evitar o processo de corrosão uniforme e conduzir à um processo de corrosão localizada. Por outro lado, com um valor de NS maior ou igual a 1 ($NS \geq 1$) ocorre a formação de uma camada compacta e protetora de carbonato de ferro, a qual pode reduzir a taxa de corrosão. Antes da formação deste filme protetor, o ataque da corrosão é considerado uniforme em toda a superfície do aço (Nazari, 2010).

A solubilidade e permeabilidade dos produtos de corrosão são fatores fundamentais para o controle das taxas de corrosão, a qual, por sua vez é governada pelo estágio químico de dissolução do carbonato de ferro ($FeCO_3$). Sabe-se que a solubilidade do carbonato de ferro aumenta com o aumento da pressão parcial do CO_2 e reduz enquanto o pH ou a temperatura aumenta (Moiseeva, 2002). Além de carbonato de ferro ($FeCO_3$), a camada de produtos de corrosão formada nos aços carbono e baixa liga pode também ser composta por carboneto de ferro, mais conhecido por cementita (Fe_3C). É de consenso que a cementita é catódica em relação à ferrita em meios com CO_2 devido à corrosão preferencial da ferrita (Farelas, 2009; López, 2003).

Segundo Yin et al. (2009), a corrosão por CO_2 é um fenômeno complexo no qual processos simultâneos e interligados ocorrem e estes envolvem diversos parâmetros importantes como temperatura, pressão parcial de CO_2 , entre outros, os quais, estão associados com os produtos de corrosão formados. Para um melhor entendimento dos principais parâmetros que influenciam no processo de corrosão por CO_2 , estes são apresentados a seguir.

3.8.2. Parâmetros que influenciam a dinâmica do processo de corrosão do aço por CO_2

3.8.2.1. Efeito da salinidade e espécies químicas na solução

Segundo Nesic et al. (2007), um dos parâmetros mais influentes no processo de corrosão por CO_2 é a composição química da água, a qual pode variar desde muito simples, com poucas espécies presentes como é o caso de água condensada em linhas de gás, até muito complexas com numerosas espécies presentes (como é o caso de águas de formação). Dentre as diversas espécies, o oxigênio de origem atmosférica também pode ser encontrado dissolvido em águas de formação devido a injeção de água ou inibidores de corrosão nas formações geológicas, sendo que em condições normais de campo as concentrações de oxigênio são baixas (Ezuber, 2009). No Quadro 3.1 é apresentada uma lista de espécies químicas que são tipicamente encontradas em água de formação.

Quadro 3.1. Espécies químicas tipicamente encontradas em águas de formação em campos de petróleo. Fonte: Nesic et al. 2007.

Símbolo	Nome da espécie química
CO_2	Dióxido de carbono dissolvido
H_2CO_3	Ácido Carbônico
HCO_3^-	Íon Bicarbonato
CO_3^{2-}	Íon Carbonato
H^+	Íon Hidrogênio
OH^-	Íon Hidroxila
Fe^{2+}	Íon Ferro
Cl^-	Íon Cloreto
Na^+	Íon Sódio
K^+	Íon Potássio
Ca^{2+}	Íon Cálcio
Mg^{2+}	Íon Magnésio
Ba^{2+}	Íon Bário
Sr^{2+}	Íon Estrôncio
CH_3COOH (HAc)	Ácido Acético
CH_3COO^- (Ac-)	Íon Acetato
HSO_4^-	Íon Bissulfato
SO_4^{2-}	Íon Sulfato

Dependendo da especiação química da solução aquosa, à medida que o CO_2 dissolvido na água se hidrata e dissocia-se formando íons carbonato e íon bicarbonato, vários sais podem precipitar se suas solubilidades forem excedidas, sendo que o mais importante no processo de corrosão do aço é o carbonato de ferro

(Nesic, 2007). Alguns íons minerais como Ca^{2+} e Mg^{2+} podem também conduzir à precipitação de filmes e influenciar a suscetibilidade dos aços à corrosão uniforme durante a corrosão por CO_2 , porém existem poucos trabalhos que avaliam a influência do cálcio nos processos de corrosão por CO_2 e os resultados apresentam divergências (Ding, 2009; Jiang, 2006; Tavares, 2010).

Jiang et al. (2006) investigaram a influência do conteúdo de cálcio na corrosão do aço API N80 a 57 °C em diferentes soluções salinas saturadas com CO_2 . Nas condições testadas foi observado que a adição de cálcio reduziu as taxas de corrosão e aumentou o tempo para iniciar o processo de corrosão por pites.

O efeito da variação da quantidade de cálcio (Ca^{2+}) em solução no processo de corrosão por CO_2 também foi estudado pelos pesquisadores Ding et al. (2009) para um aço API X65 em condições estáticas de 75 °C e 1 MPa durante 10 dias. Eles observaram para este aço o efeito contrário ao obtido por Jiang et al. (2009), ou seja, a taxa de corrosão obtida por perda de massa aumentou proporcionalmente com o incremento do conteúdo de cálcio como pode ser observado na Figura 3.14. Segundo Ding et al. (2009), este aumento na taxa de corrosão foi associado à concentração de Ca^{2+} em solução que pode mudar a formação dos filmes de produto de corrosão e também acelerar a corrosão galvânica entre os filmes e a matriz metálica.

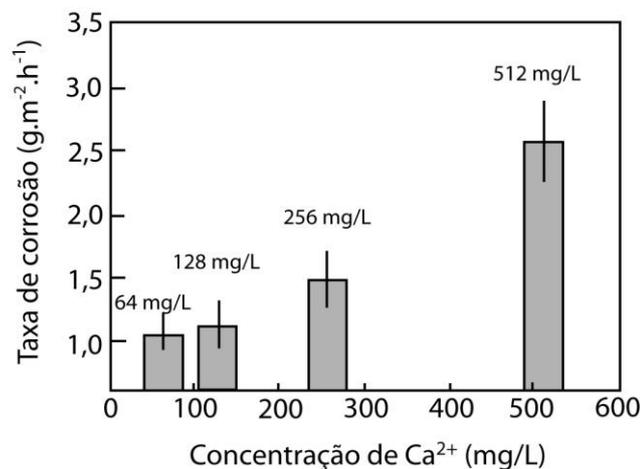


Figura 3.14. Taxas de corrosão do aço API X65 em diferentes concentrações de Ca^{2+} . Fonte: Ding et al. (2009).

Em relação à morfologia dos filmes de produto de corrosão, apresentada na Figura 3.15, o aumento da concentração de cálcio fez com que os filmes de produto de corrosão ficassem menos compactos com a ocorrência do aumento do tamanho dos cristais. O aumento excessivo do tamanho dos cristais pode ser responsável por causar tensões entre os cristais e reduzir a força adesiva do filme com a matriz, o que pode ser uma das explicações para o aumento da taxa de corrosão (Ding, 2009).

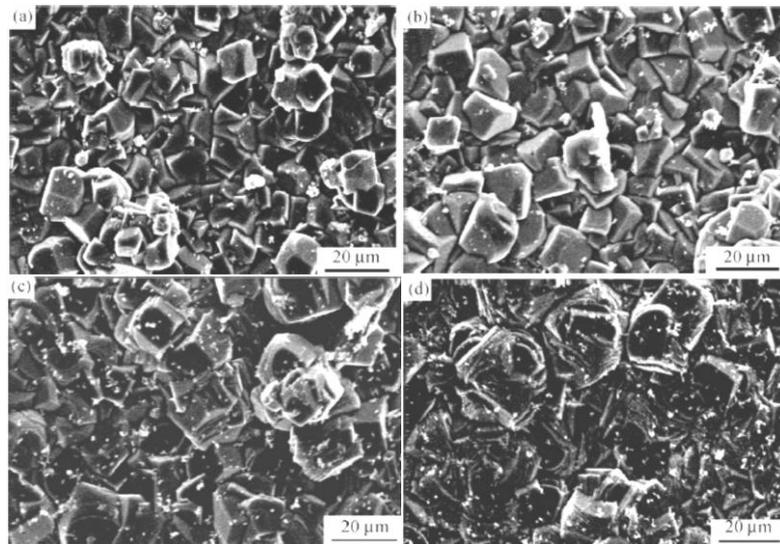


Figura 3.15. Morfologia dos filmes de produto de corrosão para um aço API X65 para diferentes concentrações de Ca^{2+} : (a) 64 mg/L; (b) 128 mg/L; (c) 256 mg/L; (d) 512 mg/L. Fonte: Ding et al. (2009).

Os filmes de produto de corrosão apresentados na Figura 3.15 são compostos por carbonatos mistos de ferro e de cálcio. Isto ocorre pelo fato que os íons de ferro podem ser substituídos por íons de cálcio na estrutura cristalina do carbonato de ferro, formando $(\text{Fe,Ca})\text{CO}_3$, o qual é chamado de carbonato complexo (Cui, 2006; Ding, 2009; Tavares, 2010; Wu, 2004).

O conhecimento da composição química da solução aquosa é uma importante pré-condição para estimar a corrosão causada pelo CO_2 (Nesic, 2007), uma vez que a presença de uma alta concentração de cloretos pode ser um fator que acelera a corrosão e o subsequente processo de precipitação de filmes de produtos de corrosão (Carey, 2010). Além disso, conforme comentado anteriormente, na interface do aço com a pasta de cimento na região do poço em um meio aquoso

existem grandes concentrações destes íons em função da dissolução de alguns componentes do cimento e dessa forma é importante considerar o efeito, principalmente do cálcio, no processo de corrosão do aço em CO_2 .

3.8.2.2. Influência dos filmes de produto de corrosão

Um das propriedades inerentes da corrosão em aços carbono é a formação de filmes de produto de corrosão, como um produto das reações químicas e eletroquímicas, quando expostos a diferentes meios. O carbonato de ferro é um dos principais produtos de reação encontrados, o qual pode influenciar a cinética do processo de corrosão (Li, 2008). Na Figura 3.16 pode ser observada a morfologia de um filme de produtos de corrosão formada por carbonato de ferro.

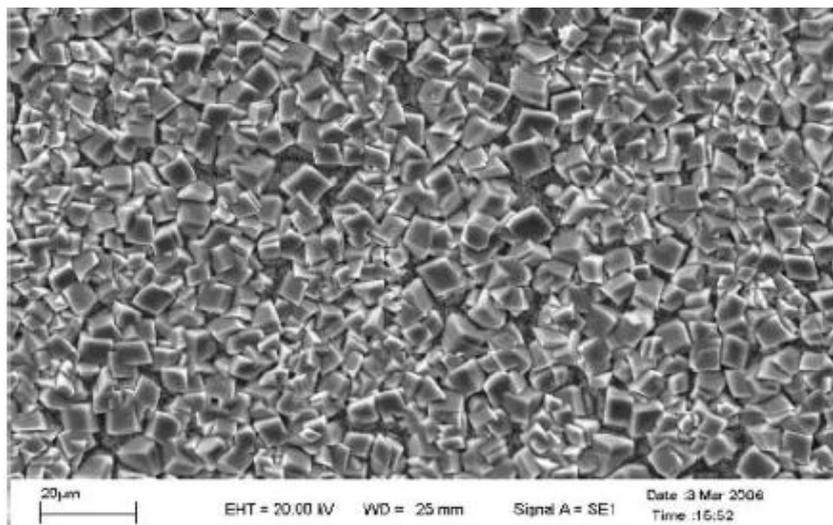


Figura 3.16. Morfologia característica de filme de produto de corrosão formado por carbonato de ferro em aço API. Condições: Temperatura = 140 °C; Pressão de CO_2 = 0,8 MPa e pH = 6,5. Fonte: Zhao et al. (2008).

O crescimento dos filmes de carbonato de ferro e sua proteção efetiva dependem principalmente (mas não exclusivamente) da taxa de precipitação descrita anteriormente, da composição química do aço, dos tratamentos térmicos e das condições do meio (como temperatura, pressão parcial de CO_2 e o pH) (Farelas, 2009; López, 2003; Netic, 2007; Zhao, 2008). Se as condições do meio forem favoráveis, quanto maior a disponibilidade de cátions de ferro, maior a tendência de formação de filmes de produtos de corrosão. Esta precipitação na superfície do aço pode reduzir o processo de corrosão por dois motivos (Carey, 2010; Farelas, 2009):

- Por apresentar uma barreira para as espécies envolvidas no processo de corrosão;
- Pelo recobrimento da superfície ativa do aço que está envolvida no processo de corrosão, funcionando como um inibidor.

A seção transversal de um aço apresentando um filme de produto de corrosão formado por carbonato de ferro é mostrada na Figura 3.17, onde uma camada densa de produto de corrosão com espessura de 4-6 μm pode ser observada.

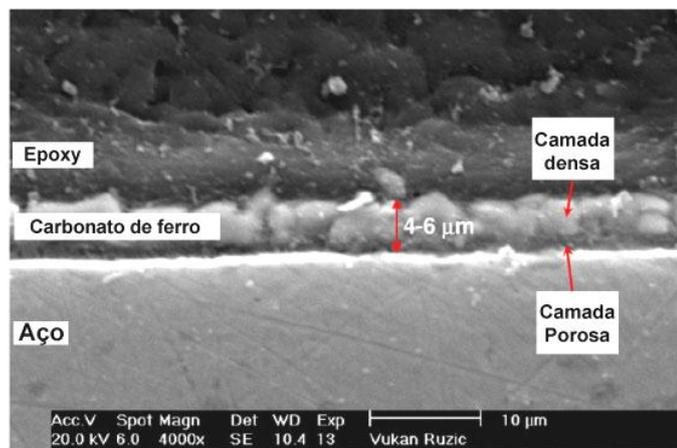


Figura 3.17. Seção transversal de um aço API mostrando a camada de carbonato de ferro formada. Amostra exposta por 10 horas a: Temperatura = 80 °C, pH = 6,6, Pressão de CO_2 = 0,054 MPa, Concentração de Fe^{2+} = 250 ppm e velocidade de fluxo = 1 m/s. Fonte: Nesic et al. (2007).

Devido ao fato de que a precipitação não ocorre instantaneamente quando a supersaturação termodinâmica é atingida, é possível exceder o limite de solubilidade em um sistema que está sofrendo corrosão. Como a superfície do aço pode permanecer corroendo abaixo do filme de produtos de corrosão, a corrosão pode continuamente destruir este filme. Conforme os espaços vazios são criados, estes podem ser preenchidos pela precipitação que está ocorrendo. Quando a taxa de precipitação na superfície do aço excede a taxa de corrosão, filmes densos e protetores são formados. Muitas vezes estes filmes podem ser muito finos ($\sim 1\mu\text{m}$) e mesmo assim protetores. Por outro lado, quando o processo de corrosão deteriora o filme de produtos de corrosão mais rápido que a precipitação ocorre, um filme poroso e não protetor forma-se. Nestas condições, mesmo sendo um filme de produtos de corrosão muito espesso ($\sim 100\mu\text{m}$), o mesmo pode não ser protetor (Nesic, 2007).

Segundo Yin et al. (2009), os filmes de produtos de corrosão em muitos casos podem ser considerados protetores e reduzem a taxa de corrosão pela limitação do transporte de espécies químicas envolvidas nas reações eletroquímicas. Este comportamento pode ser observado na evolução da taxa de corrosão com o tempo como é mostrada na Figura 3.18.

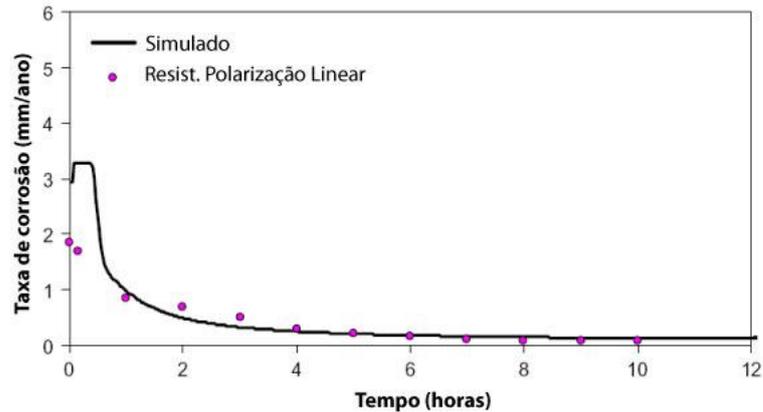


Figura 3.18. Taxa de corrosão simulada e medida experimentalmente mostrando o efeito do filme de carbonato de ferro. Condições: Temperatura = 80 °C; pH = 6,6; $PCO_2 = 0,054$ MPa; Concentração de $Fe^{2+} = 250$ ppm; Velocidade de fluxo = 1 m/s. Fonte: Netic et al. (2007).

Conforme pode ser verificado na Figura 3.18, sob condições de alta supersaturação a taxa de corrosão foi reduzida rapidamente conforme o filme protetor de carbonato de ferro foi sendo formado, mesmo em condições de fluxo sobre a superfície do metal (Netic, 2007).

3.8.2.3. Efeito do pH

Nos processos de corrosão por CO_2 , o pH de um meio e os danos causados pela corrosão são em grande parte determinados pela concentração de CO_2 na água de formação ou meio que este se encontra, a qual, por sua vez, depende da pressão parcial de CO_2 no sistema (Moiseeva, 2002).

O pH típico em água saturada com CO_2 é cerca de 4 ou menos e nestas condições a redução direta dos íons H^+ é particularmente importante a baixas pressões parciais de CO_2 e o pH tem um efeito direto na taxa de corrosão, conforme pode ser observado na Figura 3.19.

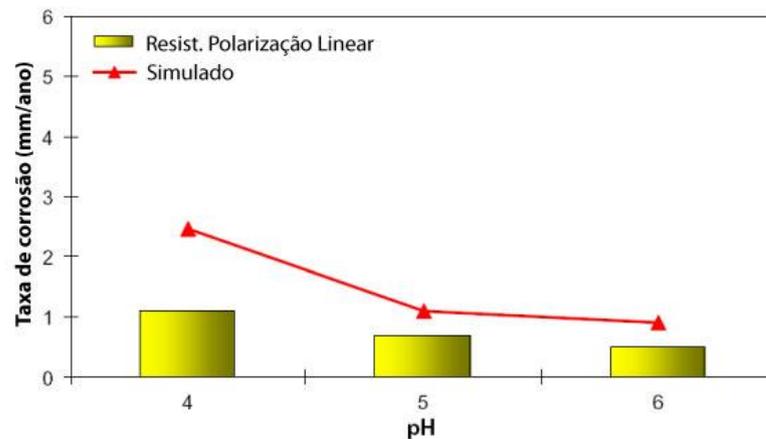


Figura 3.19. Taxas de corrosão simuladas e medidas experimentalmente mostrando o efeito do pH na ausência de camadas de carbonato de ferro. Condições do teste: Temperatura = 20°C; Pressão de CO₂ = 0,1 MPa; Concentração de Fe²⁺ = < 2 ppm. Fonte: Nestic et al. (2007).

Conforme Nestic et al. (2007) e Ezuber (2009), o pH tem influência significativa sobre a taxa de corrosão, sendo que a mesma reduz conforme o pH da solução aumenta em soluções saturadas com CO₂ (Figura 3.19). Este fenômeno está relacionado com a formação dos sais carbonato e bicarbonato e também com a redução na solubilidade do carbonato de ferro (FeCO₃), o qual por sua vez permite mais facilmente a formação de um filme protetor (López, 2003).

O efeito mais importante do pH é indireto e está relacionado como o pH muda as condições para formação dos filmes de carbonato de ferro. Soluções com pH's elevados resultam em uma redução da solubilidade do carbonato de ferro, conduzem a um aumento na taxa de precipitação e uma maior tendência de formação de filmes mais espessos. Em baixas supersaturações, obtidas com pH 6, a taxa de corrosão não muda muito com o tempo, mesmo que alguma precipitação de carbonato de ferro ocorra, refletindo o fato de que um filme relativamente poroso, pouco aderente e não protetor é formado. Valores de pH maiores que 6,6 resultam em altas supersaturações, precipitação mais rápida e formação de filmes mais protetores, proporcionando um rápido decréscimo da taxa de corrosão ao longo do tempo (Nestic, 2007). Além disso, nos experimentos conduzidos por Nazari et al. (2010) foi observado que um aumento aparente na compactação do filme acompanhou um aumento no valor do pH.

O efeito do pH na taxa de corrosão do aço P110 a uma pressão parcial de

CO₂ de 0,8 MPa foi estudado por Zhao et al. (2008) e é mostrado na Figura 3.20. Pode ser observado que a taxa de corrosão reduz gradualmente quando o pH varia de 4 para 6, mas reduz de forma mais acentuada quando o pH aumenta de 6 para 7, e então reduzindo mais suavemente entre 7 e 8. Dessa forma, observa-se que a corrosão em meios alcalinos ou neutros é obviamente menor que aquelas que ocorrem em soluções ácidas.

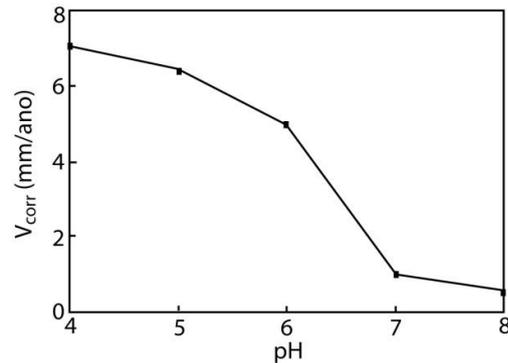


Figura 3.20. Efeito do pH na taxa de corrosão do aço API P110. Condições do teste: Temperatura = 80°C; Pressão de CO₂ = 0,8 MPa. Fonte: Zhao et al. (2008).

Na Figura 3.21 podem ser visualizadas as morfologias dos filmes de produtos de corrosão formados para cada pH analisado e apresentado na Figura 3.20 obtidos por Zhao et al. (2008) em seus experimentos.

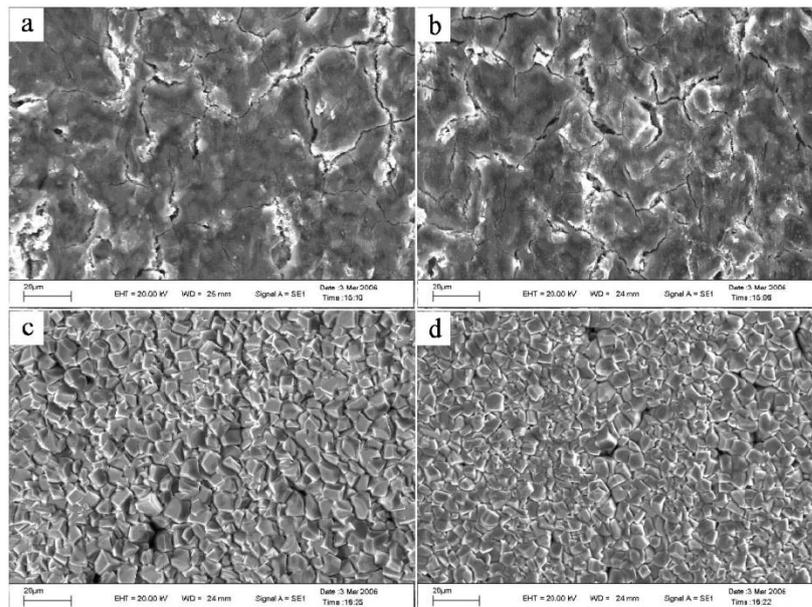


Figura 3.21. Efeito do pH na morfologia dos filmes de produto de corrosão do aço API P110. Condições do teste: Temperatura = 80 °C; Pressão de CO₂ = 0,8 MPa; pH: a) 4; b) 5; c) 7 e d) 8. Fonte: Zhao et al. (2008).

Observa-se que os filmes formados em baixos valores de pH apresentam uma morfologia semelhante a uma lama seca, os quais dificilmente podem proteger o aço contra a corrosão. Um filme cristalino e compacto de produtos de corrosão é formado quando o valor do pH é 7 ou 8, o qual provavelmente é responsável por reduzir a taxa de corrosão.

3.8.2.4. Efeito da pressão parcial de CO₂

Conforme Moiseeva et al. (2002), a atividade corrosiva de um meio aquoso com presença de minerais dissolvidos é fortemente influenciada pelo conteúdo de CO₂ dissolvido neste meio. A taxa de corrosão aumenta com o aumento da pressão parcial de CO₂ pelo fato de que o pH da solução decresce e a taxa de redução do ácido carbônico aumenta (López, 2003). Considerando-se um processo de corrosão em que não existe a presença de filmes de produtos de corrosão protetores, um aumento da pressão parcial de CO₂ (P_{CO_2}) tipicamente conduz a um aumento na taxa de corrosão. A explicação frequentemente aceita é que conforme a pressão de CO₂ é aumentada, a concentração de H₂CO₃ também aumenta, o que acelera a reação catódica e conseqüentemente a taxa de corrosão. Este efeito pode ser observado na Figura 3.22 (Nesic, 2007; Yin, 2009).

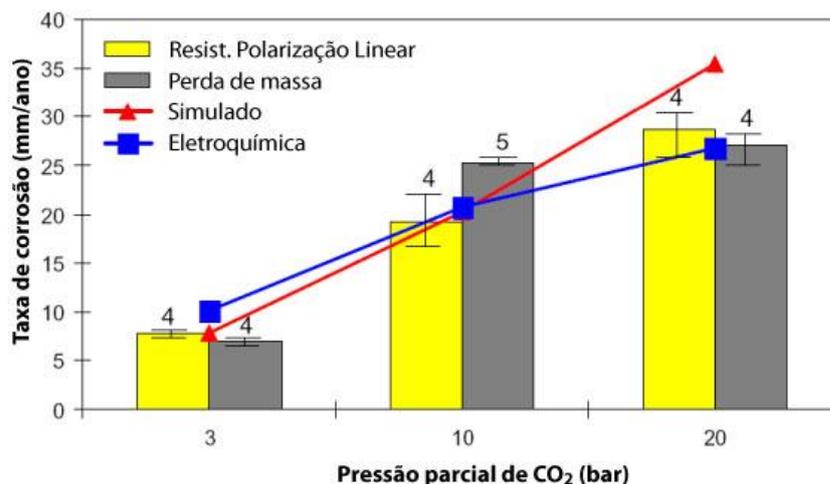


Figura 3.22. Taxas de corrosão simuladas e obtidas experimentalmente mostrando o efeito da pressão parcial de CO₂. Condições do teste: Temperatura = 60 °C; pH = 5,1; velocidade de fluxo na superfície do aço = 1 m/s. Fonte: Nesic et al. (2007).

Entretanto, quando as condições são favoráveis para a formação de filmes de

carbonato de ferro, um aumento na pressão pode ter um efeito benéfico. Em um pH elevado, maiores pressões de CO₂ conduzem a um incremento na concentração de íons bicarbonato e carbonato, os quais aceleram a precipitação e a formação de camadas protetoras. Este comportamento pode ser observado na Figura 3.23, onde o recobrimento e o tamanho dos cristais dos filmes de produtos de corrosão formados a 2 e 5 MPa são maiores que os formados a 0,2 MPa (Zhao, 2008).

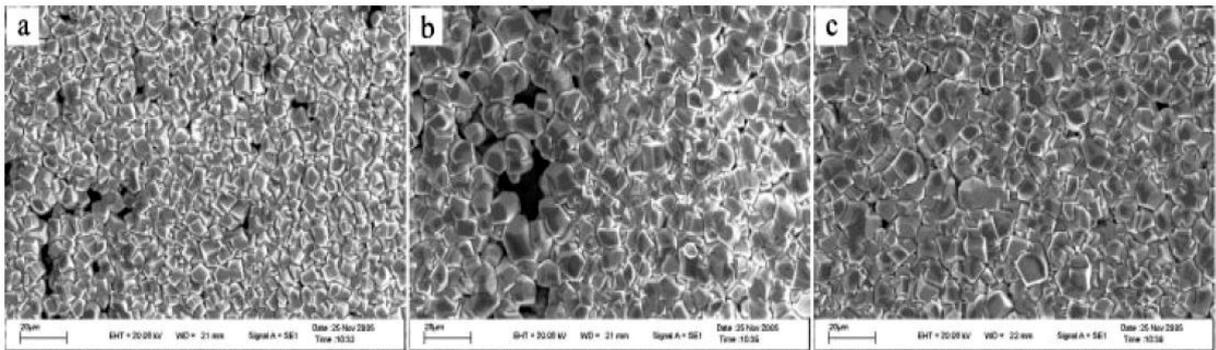


Figura 3.23. Efeito do aumento da pressão de CO₂ na morfologia dos cristais de carbonato de ferro para um aço API P110 em pH de 6,5. Pressões: a) 0,2 MPa; b) 2 MPa e c) 5 MPa. Fonte: Zhao et al (2008).

Na Tabela 3.8 pode-se observar a evolução da taxa de corrosão obtida nos ensaios de Yin et al. (2009) para testes realizados a 100°C em solução salina para um aço API 5CT P110.

Tabela 3.8. Evolução da taxa de corrosão (por perda de massa) em função da pressão parcial de CO₂ realizada em solução salina para um aço API 5CT P110. Adaptado de Yin et al (2009).

Pressão	0,5 Mpa	2 MPa	4 Mpa	6 MPa
Taxa de Corrosão (mm/ano)	5,8430	6,1347	6,1179	6,1593

Os pesquisadores Yin et al. (2009) observaram (Tabela 3.8) que não existe uma diferença evidente na variação da taxa de corrosão em função da pressão. Os resultados indicam que a pressão parcial de CO₂ tem um efeito sobre a superfície do aço menor que a temperatura. Mesmo sem citar o pH dos experimentos, os autores afirmam que a um valor elevado e constante de pH, um aumento na pressão parcial de CO₂ resulta em um aumento na concentração de íons carbonato (CO₃²⁻), o que acelera a precipitação e a formação do filme.

3.8.2.5. Efeito da Temperatura

A temperatura acelera todos os processos envolvidos na corrosão como eletroquímico, químico, de transporte, entre outros e, dessa forma, pode ter uma influência negativa nas taxas de corrosão. Baseado nesta afirmação poderia se esperar então que a taxa de corrosão uniforme aumente progressivamente com a temperatura; e isto ocorre no caso de um pH baixo quando a precipitação de carbonato de ferro ou de outros tipos de filmes de produtos de corrosão protetores não ocorrem (Moiseeva, 2002; Netic, 2007; López, 2003). A situação muda quando a solubilidade do carbonato de ferro (ou outro sal) é excedida, tipicamente em pH's elevados. Neste caso, o aumento da temperatura acelera rapidamente a cinética da precipitação e formação de camadas protetoras (Yin, 2009). Isto significa que a taxa de corrosão passa por um valor máximo, que geralmente é observado entre 60°C e 80°C e, dependendo da composição da água e condições do meio, inicia-se a formação de filmes de produtos de corrosão que reduzem a taxa de corrosão.

Para muitos autores (Yin, 2009; Moiseeva, 2002; Carey, 2010; Netic, 2007; López, 2003), a temperatura que corresponde à taxa de corrosão máxima é considerada em torno de 60°C, e é nesta temperatura que inicia-se a formação dos filmes de produto de corrosão densos com características protetoras que controlam a taxa de corrosão. Em temperaturas inferiores de 60°C, filmes superficiais podem se desenvolver, entretanto, estes filmes não são protetores devido à estrutura permeável e a fraca ligação do mesmo com o metal (Paolinelli, 2008). A Figura 3.24 mostra o efeito da temperatura na taxa de corrosão de um aço API P110 sob as condições de pressão de 0,8 MPa e pH de 6,5 (Zhao et al. 2008).

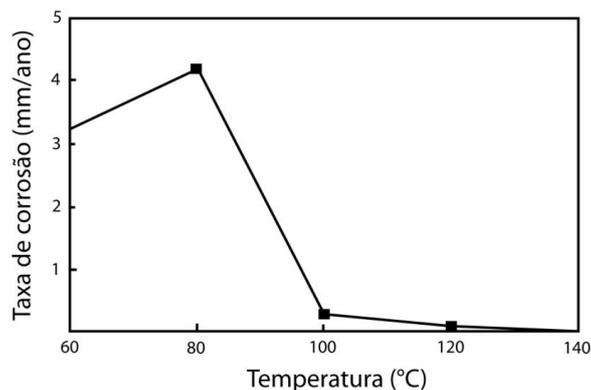


Figura 3.24. Efeito da temperatura na taxa de corrosão no aço API P110. Fonte: Zhao et al (2008).

Pode ser observado que as taxas de corrosão no trabalho de Zhao et al. (2008) primeiramente aumentam com o incremento da temperatura e então reduzem significativamente com temperaturas acima de 80°C. Quando a temperatura é maior que 120°C, a taxa de corrosão torna-se relativamente muito baixa, evidenciando que a corrosão está fortemente relacionada com o comportamento de formação de filmes de FeCO_3 , o que já foi comentado anteriormente. Na Figura 3.25 são apresentadas as morfologias dos filmes de produtos de corrosão correspondentes às taxas de corrosão apresentadas na Figura 3.24. Pode-se visualizar que poucos produtos de corrosão podem ser observados na superfície a 60°C, o que resulta em altas taxas de corrosão.

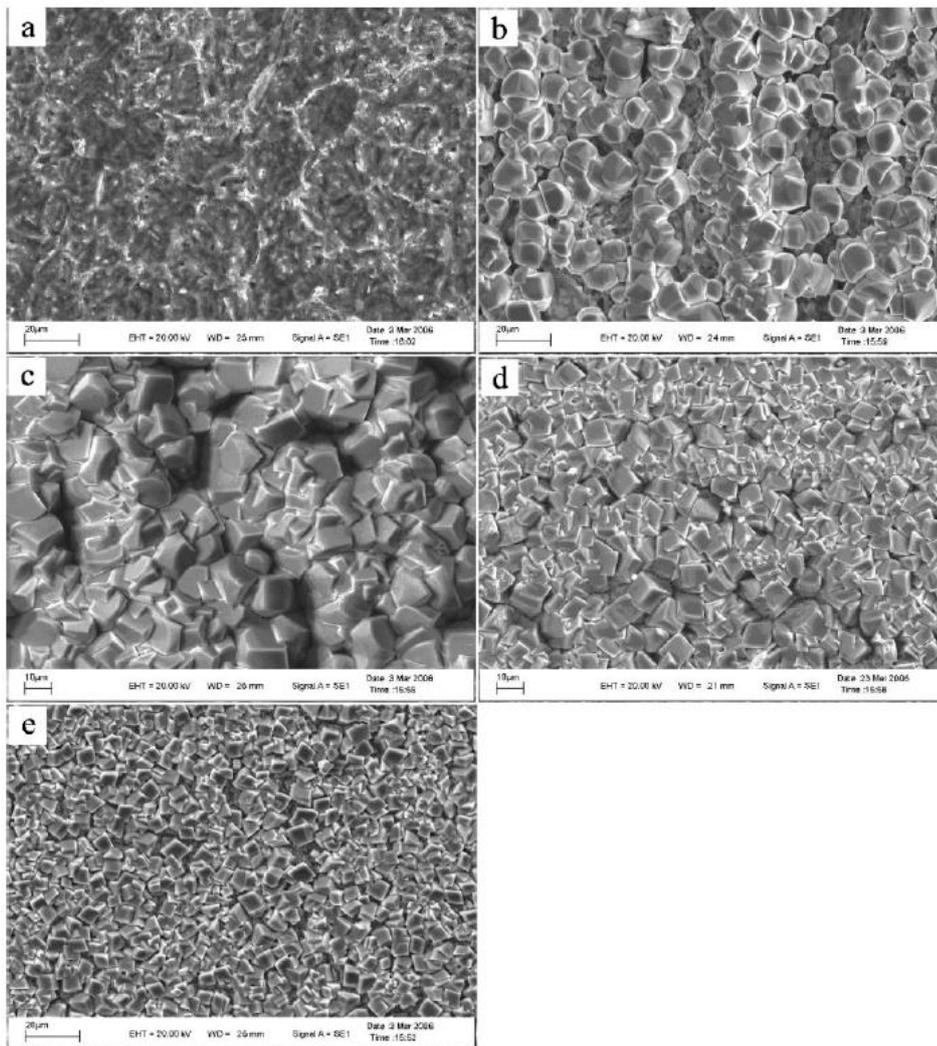


Figura 3.25. Morfologia dos filmes de produto de corrosão formados em um aço API P110 na pressão de 0,8 MPa e pH de 6,5 nas temperaturas: (a) 60°C, (b) 80°C, (c) 100°C, (d) 120°C e (e) 140°C. Fonte Zhao et al. (2008).

Pode-se observar ainda na Figura 3.25 que a 80°C um filme de produtos de corrosão com a presença de maiores cristais de carbonato de ferro pode ser observado na superfície do aço, entretanto, este filme ainda não pode promover proteção efetiva das amostras para a corrosão por CO₂ e a máxima taxa de corrosão ocorre nesta temperatura. Um filme compacto de produtos de corrosão pode ser formado com o aumento da temperatura e isto frequentemente resultará em uma redução na taxa de corrosão. Entretanto, pode ser concluído que o filme protetor é facilmente formado na superfície do aço a maiores temperaturas devido ao efeito negativo da temperatura sobre o FeCO₃, e o tamanho dos cristais de produto de corrosão tende a reduzir a temperaturas acima de 100°C.

3.8.2.6. Efeito do tipo de aço e da microestrutura

A microestrutura de aços carbono e baixa liga, tanto para revestimentos de poços quanto para condução de produtos petrolíferos, é determinada pela composição química e tratamentos termomecânicos utilizados durante os processos de fabricação, sendo que as microestruturas mais frequentemente estudadas para produtos petrolíferos são as estruturas ferríticas – perlíticas (FP) e as martensíticas (M) (Paolinelli, 2008; López, 2003). Ainda que os critérios de fabricação sejam principalmente focados em propriedades como resistência mecânica, tenacidade e soldabilidade, a resistência à corrosão também é influenciada pela microestrutura. Na Figura 3.26 são apresentadas as microestruturas ferrítica-perlítica e martensítica de um aço utilizado na indústria do petróleo.

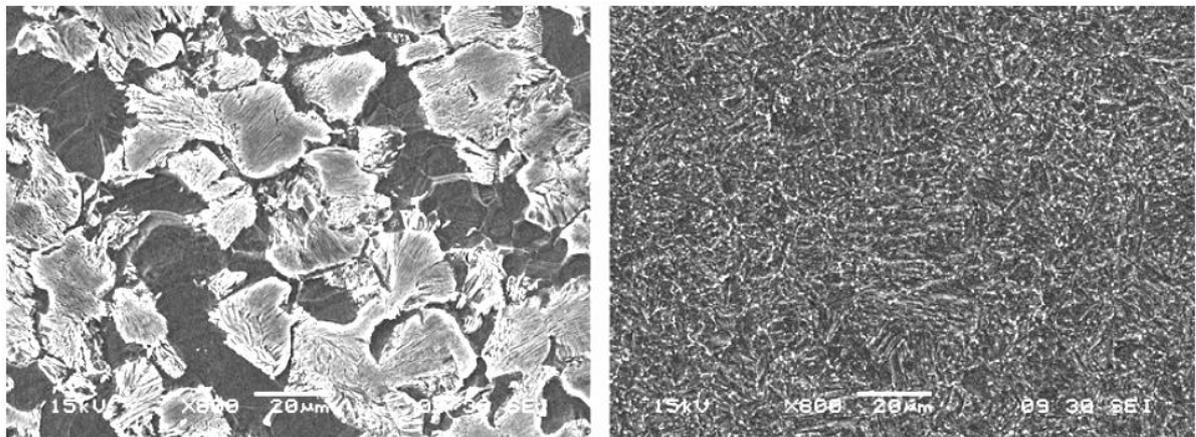


Figura 3.26. Microestruturas ferrítica-perlítica (esquerda) e martensítica (direita) de um aço com 0,38%C; 0,99%Mn; 0,33%Si e 0,17%Cr. Fonte: Paolinelli et al. (2008).

O desempenho frente à corrosão dos aços carbono e baixa liga em meios ricos em CO₂ depende de sua microestrutura e composição química, sendo que estas duas variáveis são dependentes entre si. A importância destas tem sido reconhecida e muitas pesquisas têm sido realizadas para compreender melhor as influências destes parâmetros na corrosão, pois uma mesma microestrutura pode ser obtida com diferentes composições químicas (López^a, 2003; López^b, 2003). Tanto experimentos realizados em laboratório quanto em campo mostram que o desempenho do aço carbono frente à corrosão com composição química e microestrutura semelhante pode variar significativamente. Isto foi observado em tubos de aço com taxas de corrosão muito distintas quando produzidos dentro dos mesmos padrões, porém fabricados por diferentes formas de processamento ou entregues por fornecedores diferentes (Edmonds, 2005).

Dessa forma, existem relatos de alguns casos que aços normalizados com microestrutura ferrítica-perlítica (FP) têm resistência à corrosão superior que aços liga temperados e revenidos com microestrutura martensítica (M) (López, 2003). Dugstad et al. (2000) estudaram o efeito das microestruturas ferríticas-perlíticas e martensíticas do aço St52 na taxa de corrosão e na formação de filmes de produtos de corrosão. Eles observaram que o comportamento da corrosão é fortemente dependente do tratamento térmico sofrido pelo aço e que a aderência dos filmes de produtos de corrosão foi maior nas amostras com estrutura martensítica, porém, as taxas de corrosão dos corpos de prova com estrutura ferrítica-perlítica foram menores em relação aos aços martensíticos. Ueda et al. (1999) testaram os aços API J55 com estrutura ferrítica-perlítica e N80 com estrutura martensítica nas temperaturas de 60°C e 80°C em meios contendo CO₂. Foi observado por ensaios de perda de massa que as taxas de corrosão são semelhantes, mas que as taxas de corrosão do aço J55 em longos tempos de ensaio podem ser menores que do aço N80. Além disso, o aço J55 (FP) não apresentou defeitos no filme de produtos de corrosão, diferentemente do aço N80 (M).

Como relatado em estudos, é difícil chegar a uma conclusão geral sobre como a microestrutura está relacionada com os processos de corrosão por CO₂. Para López et al. (2008), não existe até o momento um consenso em relação à forma como a microestrutura e os tratamentos térmicos influenciam no crescimento e

estabilidade do filme de carbonato de ferro. Conforme López et al. (2003^a); Yin et al. (2009) e Paolinelli et al. (2008), a microestrutura é considerada muito importante na resistência à corrosão por ter um efeito significativo na forma como os filmes de produtos de corrosão vão se fixar na superfície. A aderência do filme dos produtos de corrosão e conseqüentemente sua proteção tem sido frequentemente relacionada com a presença de carbonetos de ferro (Fe_3C – cementita) e sua morfologia (lamelar, globular, entre outros), sendo que estas se baseiam na composição química do aço e nos processos de fabricação envolvidos.

Para o caso de aços com estrutura ferrítica-perlítica (FP), no estágio inicial do processo de corrosão a cementita das lamelas da perlita promove uma área disponível para reações catódicas que conduz à pares galvânicos (com uma diferença de potencial de ~20 mV entre ferrita e cementita) dissolvendo a ferrita (α) e aumentando a concentração de íons de ferro em solução. A cementita da perlita corrói menos que a ferrita e, desta forma, a concentração de íons de ferro aumenta nas cavidades entre a cementita lamelar (López, 2003).

A ausência de fluxo local e uma alta concentração de íons de ferro permite a formação de um filme de carbonato de ferro entre as lamelas de cementita da perlita. Simultaneamente, a cementita pode ajudar a ancorar a camada de carbonato de ferro (Farelas, 2009). Filmes de produtos de corrosão com características protetoras poderão ser formados na presença de cementita se ambos estiverem em contato direto com o metal (Figura 3.27). Se o conteúdo de ferro aumentar somente após a fase inicial da corrosão, isto conduzirá para a formação de uma camada de carboneto de ferro (Fe_3C) com vazios. O acúmulo de carbonetos nos produtos de corrosão pode ser a causa do aumento da taxa de corrosão por seletividade a baixas temperaturas para aços ferríticos e perlíticos ao longo do tempo, reforçando a ideia que filmes finos de cementita porosa em contato com o aço é suficiente para causar o início da reação de acidificação interna (Crolet, 1998).

Em alguns estudos (López, 2003; Paolinelli, 2008) é descrito que a presença de cementita lamelar nos filmes de carbonato de ferro com características protetoras pode reduzir o ataque localizado por promover uma melhor ancoragem e fixação do filme, fato que não ocorre nos aços temperados e revenidos.

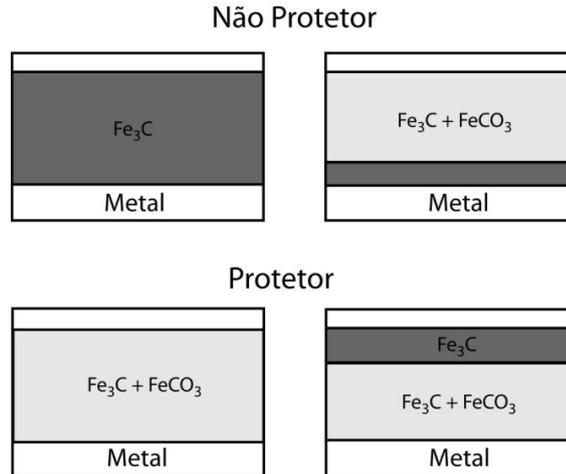


Figura 3.27. Morfologias de filmes que podem apresentar características protetoras ou não protetoras na presença de cementita. Fonte: Crolet et al. (1998).

A Figura 3.28 apresenta o efeito do tipo de microestrutura e da composição química nas taxas de corrosão para o trabalho de Al-Hassan et al. (1998). Como pode ser observado, as taxas de corrosão aumentam com o conteúdo de carbono e reduzem com a adição de cromo em aços com microestrutura ferrítica-perlítica. Já para os aços com estrutura martensítica, o conteúdo de carbono não influencia significativamente no aumento das taxas de corrosão, porém o conteúdo de cromo tende a reduzi-las (Lopez; 2003; Al-Hassan; 1998).

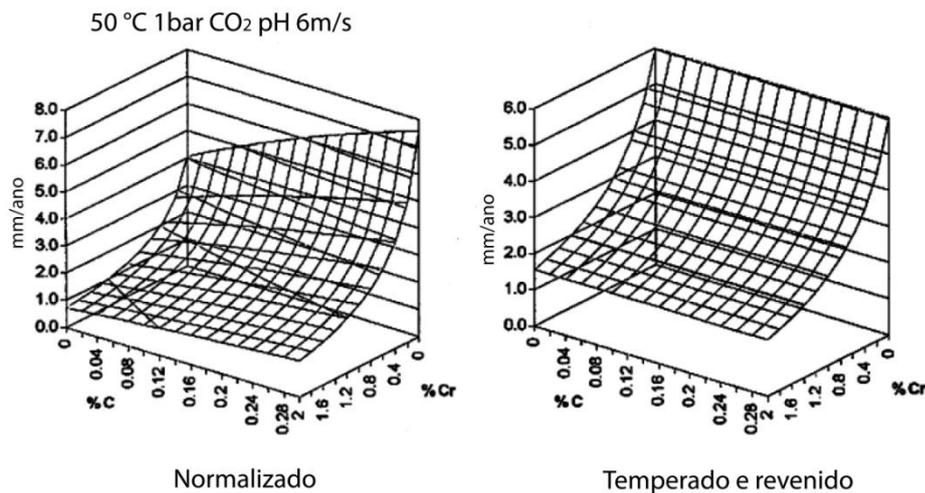


Figura 3.28. Exemplo do efeito calculado da composição de aços baixa liga nas taxas de corrosão. Condições: 50°C; pH 6; P_{CO₂} 0,1 MPa; 6m/s. Fonte: Al-Hassan et al. (2003).

O efeito do conteúdo de cromo na resistência à corrosão em tubos de aço também pode ser observado na Figura 3.29. Observa-se que o aumento progressivo

do teor de cromo também reduz progressivamente as taxas de corrosão. Os filmes superficiais formados enriquecidos com cromo causam a redução da taxa de corrosão, os quais são filmes aderentes, resistentes e duros, o que influencia positivamente na resistência à corrosão de aços carbono (López^a, 2003).

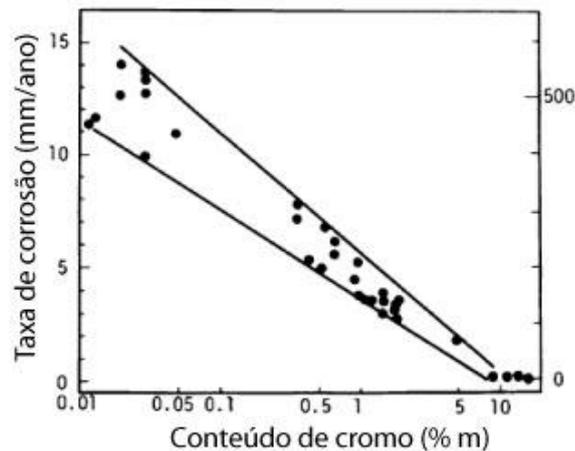


Figura 3.29. Efeito do conteúdo de cromo nas taxas de corrosão de aços com água do mar sintética. Condições: P_{CO_2} 0,1 MPa; 60 °C, 150 horas; 2,5 m/s. Fonte: López et al. (2003).

No caso de aços cromo-molibdênio o efeito da microestrutura é menos marcante e propõe-se que os elementos de liga possam reduzir a taxa de corrosão pelo aumento da resistência química da ferrita e/ou prevenir a formação de carboneto de ferro. O manganês não melhora o desempenho dos aços frente à corrosão, porém é um elemento de liga importante nos aços para produtos petrolíferos, pois ajuda a criar microestrutura de elevada dureza por meio de têmpera, aumentando a resistência mecânica e ao choque (Chiaverini, 2005).

3.9. Métodos experimentais de ensaios eletroquímicos de corrosão

Os ensaios de polarização permitem avaliar o comportamento que um material assume quando em uma dada solução, sob uma determinada temperatura, é submetido a perturbações, aumento ou diminuição de potencial ou densidade de corrente, fornecendo respostas em corrente ou em potencial em função do tipo de perturbação empregada (Wolyneq, 2003). Os métodos eletroquímicos que são apropriados para sistemas em fase líquida incluem medidas de potencial de eletrodo, reações de polarização de eletrodo, correntes galvânicas, resistência

elétrica, capacitância, técnicas de impedância AC e medidas de ruído. Entretanto, medidas de polarização e técnicas de impedância AC são as técnicas que são utilizadas com mais frequência (Rahim et al. 2008).

3.9.1. Curvas de polarização

As curvas de polarização possuem muitas aplicações no estudo dos comportamentos dos materiais frente à corrosão. Os diagramas de polarização anódica e catódica podem ser obtidos pela construção de gráficos do logaritmo da densidade de corrente versus tensão aplicada na amostra (eletrodo de trabalho) sendo possível coletar os potenciais e as correntes de corrosão que são utilizados para o cálculo das taxas de corrosão. Além disso, é possível observar os comportamentos que um material pode assumir durante polarizações anódicas ou catódicas (Gentil, 2003; Wolyneq, 2003; ASTM G3 – 89). Um diagrama hipotético de polarização anódica e catódica é apresentado na Figura 3.30.

O valor da densidade de corrente de corrosão (Equação 3.1) é obtido pela divisão do valor da corrente total (obtida no ensaio eletroquímico) pela área do eletrodo exposto na solução. Este cálculo pode ser expresso como (ASTM G102 – 89):

$$i_{corr} = I_{corr} / A \quad (3.1)$$

onde:

i_{corr} = densidade de corrente de corrosão ($\mu A/cm^2$)

I_{corr} = corrente anódica total (μA);

A = área exposta da amostra (cm^2). Outras unidades podem ser usadas neste cálculo.

Na Figura 3.30, os coeficientes ba e bc são chamados de declives de Tafel anódico e catódico, respectivamente. Estes coeficientes são utilizados para calcular a constante de Stern-Geary (B) que por sua vez é utilizada para determinar a corrente de corrosão.

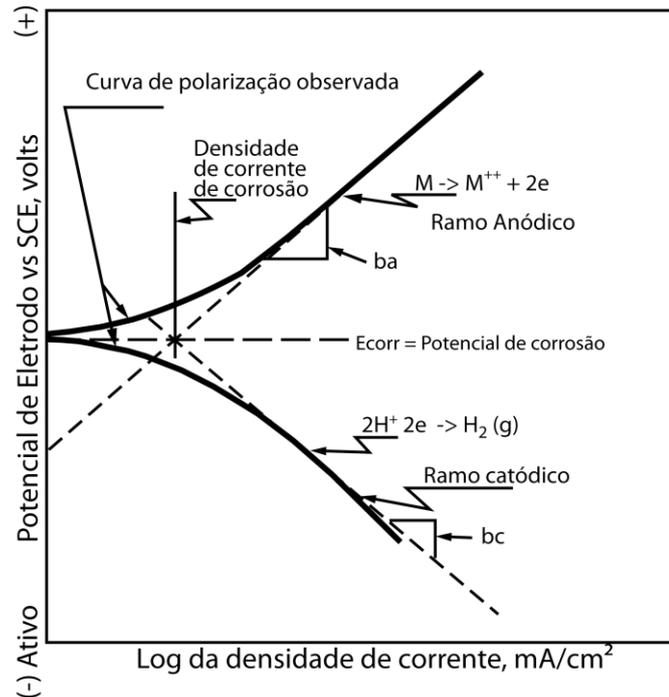


Figura 3.30. Diagrama hipotético de polarização anódica e catódica na ausência de oxigênio. Fonte ASTM G3-89.

Com a técnica de polarização potencioestática ou potenciodinâmica é possível observar se filmes de produto de corrosão formados em meios ricos em CO_2 apresentam características protetoras e melhoram o desempenho dos aços frente à corrosão. Um exemplo é o trabalho realizado pelos autores Zhang et al. (2011), onde um filme de carbonato de ferro foi formado na superfície do aço de condução (API X65) pela imersão do corpo de prova em uma água de formação saturada com CO_2 a 60°C por um tempo de 240 horas. A solução de teste possuía concentração iônica total de 33120 mg/L e pH de 5,1. Após o tempo de imersão, a resistência à corrosão dos corpos de prova com filme de carbonato de ferro foi avaliada com o uso da técnica de polarização potencioestática, em comparação com um corpo de prova que não possuía um filme de carbonato de ferro em sua superfície.

A Figura 3.31(a) apresenta o resultado dos ensaios obtidos por Zhang et al. (2011) evidenciando que a presença de um filme de produto de corrosão formado nas condições anteriormente descritas influencia positivamente na resistência à corrosão. A Figura 3.31(b) mostra a morfologia do filme formado.

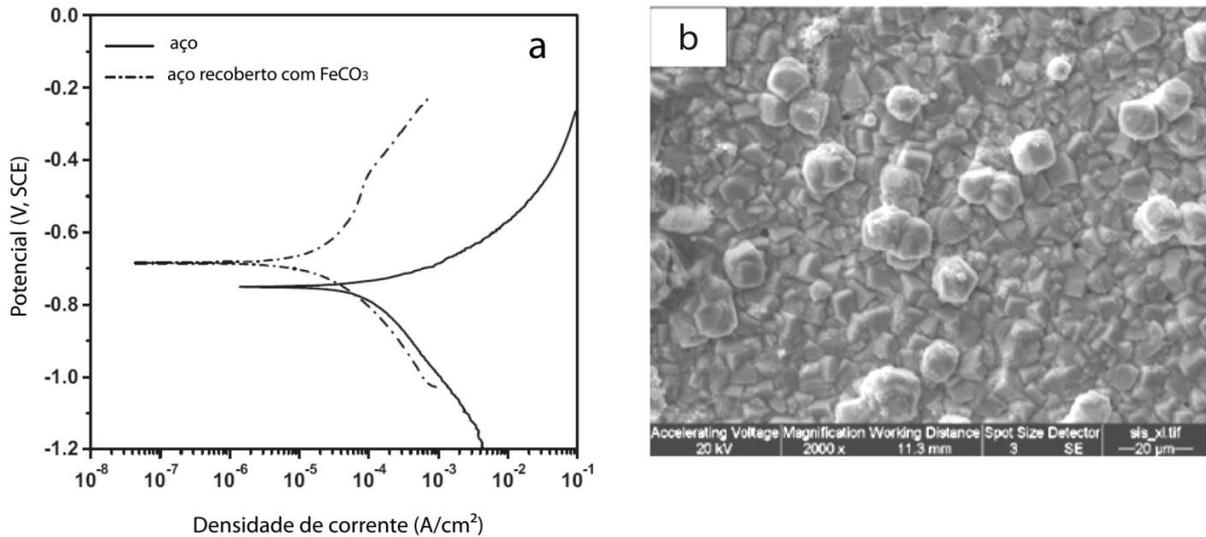


Figura 3.31. (a) Curvas de polarização de aço com substrato exposto e (b) aço coberto com carbonato de ferro formado em 240 horas de imersão em água de formação saturada com CO_2 a 60°C . pH da solução de ensaio: 5,1 e concentração total de íons de 33120 mg/L. Fonte: Zhang et al. (2011).

Pode-se visualizar também que na Figura 3.31 (a) ocorre um comportamento de dissolução anódica do substrato exposto (branco) enquanto que no aço recoberto com um filme de carbonato de ferro foi observado um comportamento pseudo passivo o qual apresenta, em uma pequena faixa de potencial, um pequeno aumento na densidade de corrente com um aumento positivo no potencial. As densidades de corrente anódicas e catódicas foram menores na amostra recoberta com filmes de produto de corrosão quando comparadas com o aço sem filme (branco).

No trabalho de Liu et al. (2011) também foram utilizadas curvas de polarização para investigar o efeito dos filmes de produto de corrosão em corpos de prova que foram expostos a um meio com uma pressão de 2 MPa e 80°C por um tempo de 72 horas. A Figura 3.32 mostra as curvas de polarização do aço N80 com e sem filmes de produto de corrosão em um meio com 1% de NaCl saturado com CO_2 a 35°C . A curva 1 é a curva que foi obtida no aço com o substrato exposto (branco) pois não possui filmes de produto de corrosão e a curva 2 é uma amostra de aço recoberta com um filme de carbonato de ferro formado no interior de um reator nas condições anteriormente citadas.

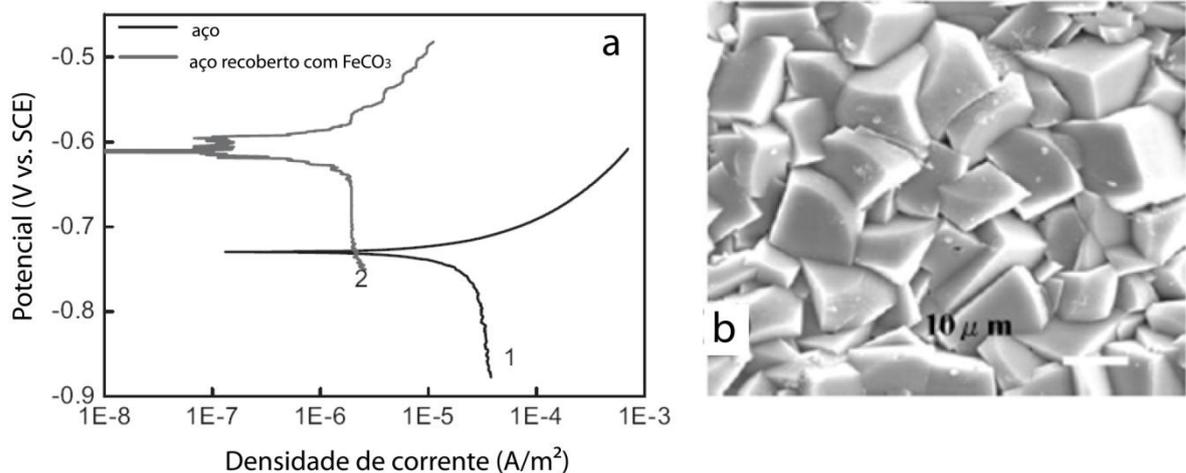


Figura 3.32. (a) Curvas de polarização de um aço N80 com e sem filmes de pré-corrosão. (b) Morfologia do filme de produto de corrosão da amostra que foi realizado o ensaio. Condições de ensaio: 35 °C com uma solução de 1% de NaCl. Fonte: Liu et al. (2011).

Observa-se na Figura 3.32(a) que o aço recoberto com filme de carbonato de ferro (curva 2) apresentou o potencial de corrosão deslocado no sentido de potenciais mais positivos, comparativamente ao aço não revestido (branco – curva 1). Além disso, observou-se a diminuição dos valores de densidade de corrente desenvolvidos pelo corpo de prova recoberto com filmes de produtos de corrosão formados nas condições anteriormente descritas. Segundo Liu et al (2011), o filme de produtos de corrosão restringe o processo de dissolução anódica e melhora o desempenho do sistema na proteção contra a corrosão do aço.

Para o cálculo das taxas de corrosão conforme a norma ASTM G102 – 89 é necessário, além da densidade da corrente de corrosão obtida pelo ensaio de polarização, a massa equivalente do material (ME), a qual pode ser entendida como a massa do metal em gramas que será oxidada pela passagem de um Faraday de carga elétrica.

Para ligas metálicas assume-se que o processo de corrosão é uniforme e não ocorre seletivamente para algum componente da liga. Normalmente somente elementos acima de 1% em massa na liga são incluídos no cálculo e para calcular a massa equivalente da liga a seguinte aproximação (Equação 3.2) pode ser usada:

$$ME = \frac{1}{\sum \frac{ni f_i}{W_i}} \quad (3.2)$$

onde :

f_i = a fração mássica de i -ésimo elemento da liga;

W_i = o peso atômico do i -ésimo elemento da liga;

ni = a valência do i -ésimo elemento da liga.

Para o cálculo das taxas de corrosão (TC) pode ser utilizada a Lei de Faraday conforme recomenda a norma ASTM G102 – 89, a qual pode ser representada pela Equação 3.3.

$$TC = K_1 \frac{i_{corr}}{\rho} ME \quad (3.3)$$

onde:

TC é dada em mm/ano, i_{corr} em ($\mu A/cm^2$);

$K_1 = 3,27 \times 10^{-3}$, mm g/ $\mu A/cm$ ano;

ρ = densidade do material em g/cm³;

No trabalho de Paolinelli et al. (2008) os ensaios de polarização potencioestática foram utilizados para observar como o tempo de exposição a uma solução de 5% de NaCl saturada com CO₂ influencia na resistência à corrosão de um aço API N80. Os resultados são mostrados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9. Parâmetros eletroquímicos obtidos para um aço N80 após exposição à corrosão por CO₂. Fonte: Paolinelli et al. (2008).

Tempo de pré-corrosão (h)	E _{corr} (mV/SCE)	Rp (Ω.cm ²)	Tc (mm/ano)
2	-755	140 ± 10	1,40 ± 0,10
24	-747	169 ± 15	1,15 ± 0,10
48	-742	188 ± 20	1,05 ± 0,10
72	-739	191 ± 27	1,05 ± 0,15

Na Tabela 3.9 é possível observar que à medida que se aumenta o tempo de pré-corrosão e exposição ao meio rico em CO₂, os valores do potencial de corrosão deslocam-se para valores mais positivos, a resistência de polarização sofre um incremento e as taxas de corrosão reduzem. Segundo Paolinelli et al. (2008), esta melhora está associada à presença do filme de carbonato de ferro, o qual protege a superfície do aço e melhora o desempenho frente à corrosão promovendo uma redução de 25% na taxa de corrosão.

A seguir, a integridade de poços em longo prazo na presença de CO₂ é discutida em função da estabilidade química dos materiais que são empregados em sua construção.

3.10. Integridade química dos materiais empregados na construção de poços

Segundo Guen et al. (2009), o termo integridade de poços se refere ao fato de um poço que atende com sucesso o objetivo do confinamento, ou seja, implica que o gás remanescente dentro do reservatório não atinja aquíferos de água potável ou a superfície. As questões relacionadas à integridade de poços são usualmente divididas em dois tipos, completação ineficiente e abandono de poços; e, a estabilidade ao longo do tempo dos materiais em meios ricos em CO₂, a qual pode ser considerada como a integridade química dos poços (Loizzo, 2009).

Neste cenário, a resistência do revestimento de aço, pasta de cimento e plugues é muito importante para garantir que o confinamento do CO₂ ocorra de forma eficiente, sendo que a avaliação de riscos e falhas associados com a integridade de poços é uma das principais preocupações para garantir a redução de impactos ambientais e também para a aceitação pública em relação à tecnologia de armazenamento geológico de carbono (Guen, 2009). Esta preocupação está relacionada principalmente aos poços, pois estes são geralmente reconhecidos como um ponto fraco, uma vez que os materiais empregados na construção dos poços (cimento, o aço e os elastômeros) podem ser corroídos/degradados pelo CO₂, e o processo de envelhecimento ou degradação poderá ser acelerado em qualquer região que apresente defeito no poço (Contraires, 2009; Loizzo, 2009).

A integridade de poços é importante em qualquer local de armazenamento, mas pode ser crítica para a adequação de campos de óleo e gás que podem ter centenas ou milhares de poços abandonados (Carey, 2010; Guen, 2009). Por exemplo, existem cerca de 1 milhão de poços no estado do Texas, nos Estados Unidos, muitos deles tem mais de 100 anos e a localização precisa e a situação do abandono pode não ser conhecida (Aiken, 2009). Conforme já comentado, um bom exemplo é a unidade de Sacroc (Texas – EUA), onde se realiza recuperação avançada de óleo. Esta unidade ocupa uma área de 210 km² com 1800 poços perfurados (Wigand, 2009). Para o caso de aquíferos salinos, o fato de existirem poucos poços perfurados nestas formações pode minimizar as formas potenciais de vazamento e permitir um melhor monitoramento da integridade do poço. Neste caso, uma adoção de boas práticas na construção e escolha de materiais para garantir a resistência do conjunto ao CO₂ e à salinidade do meio (cloretos, por exemplo) deve ser considerada (Aiken, 2009).

Em trabalhos baseados em estudos de campo realizados em poços que estão sob a ação de CO₂ a mais de 30 anos, os autores Crow et al. (2010) e Carey et al. (2007) concluíram a partir da análise de testemunhos que o CO₂ migra preferencialmente junto às interfaces aço-pasta de cimento ou pasta de cimento-rocha em taxas maiores que pelo fluxo ou difusão através da matriz da pasta de cimento que preenche o espaço anular. Isto indica que a principal vulnerabilidade de um poço está associada com as interfaces. Além disso, segundo Carey et al. (2010), o risco mais significativo relacionado à integridade de poços é a corrosão do aço da interface aço-pasta de cimento, pois a mesma pode criar um caminho para o CO₂ gasoso ou supercrítico migrar da parte externa do poço e ter livre acesso à superfície.

Na Figura 3.33 podem ser observados o tubo de revestimento, a pasta de cimento e a rocha selo, bem como as camadas degradadas adjacentes ao tubo de revestimento e à rocha selo de um testemunho de um poço que foi exposto ao CO₂ por 30 anos. Em ambos os estudos de campo, Crow et al. (2010) e Carey et al. (2007) observaram que o revestimento de aço em contato íntimo com a pasta de cimento mostrou pouca ou nenhuma evidência de corrosão. A ocorrência de degradação de interface está associada à presença de um espaço vazio na ligação

entre a pasta de cimento e o aço, o qual pode ser criado e expandido pela alta pressão de injeção de CO₂ (descolamento) ou falhas nos procedimentos de completação do poço (Loizzo, 2009; Contraires, 2009). A adição de fatores complicadores como filmes protetores superficiais no aço, o uso de inibidores de corrosão, mudanças na temperatura e pressão, composição das águas de formação, tipo do aço, histórico de corrosão do material de revestimento e a presença da pasta de cimento Portland aumentam a complexidade do fenômeno de degradação e métodos de monitoramento (Loizzo, 2009).

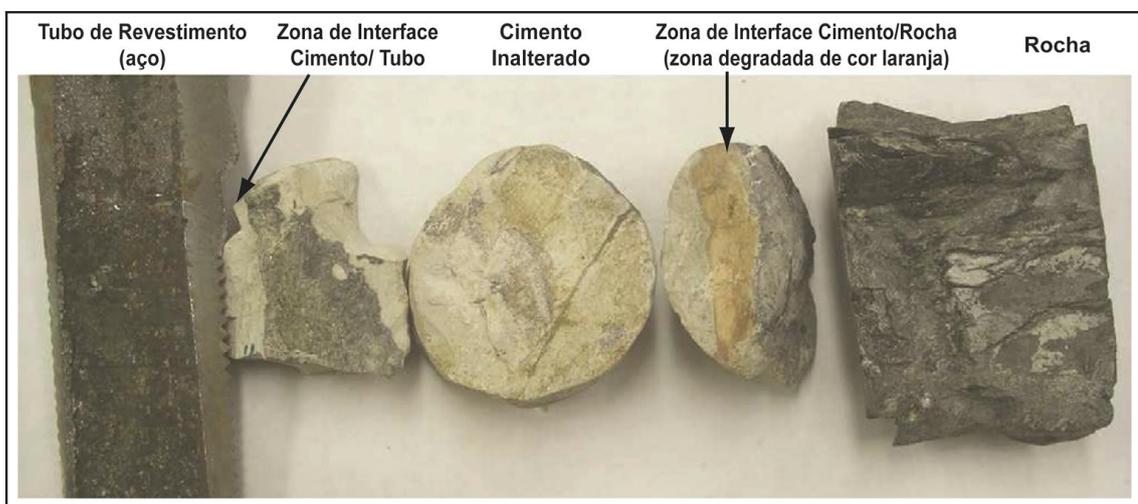


Figura 3.33. Testemunhos de aço, cimento e rocha do campo de SACROC no Texas - EUA.

Adaptado de Carey et al. (2007).

Devido ao uso mais frequente das técnicas de recuperação avançada de óleo e gás, a degradação da pasta de cimento e a corrosão de aços por CO₂ receberam nos últimos anos maior atenção (Yin, 2009). Segundo Aiken (2009), como resultado das pesquisas que estão em andamento em todo o mundo, começa-se a ter um melhor entendimento dos processos que podem ocorrer no meio de um poço, apesar de que o mecanismo de degradação eletroquímica ser ainda incerto. Esta incerteza está muito associada aos poucos trabalhos que foram realizados para compreender como ocorre o processo de degradação da pasta de cimento e corrosão do aço quando os dois materiais encontram-se ao mesmo tempo em um meio que apresente condições semelhantes às encontradas em campo onde a injeção de CO₂ é realizada.

Um dos poucos estudos de degradação de interfaces feitos até o momento foi

realizado por Bachu et al. (2009). Neste estudo, foram conduzidos dois tipos de experimentos em laboratório para demonstrar que os problemas na interface e as fissuras na matriz da pasta de cimento são muito significativos para a segurança do armazenamento. Para tanto, três tipos de corpos de prova foram desenvolvidos sendo constituídos por cilindros de 70 mm diâmetro de pasta de cimento classe G com núcleos de aço API 5CT J55 de 38 mm inseridos no seu interior. Antes da preparação dos corpos de prova, os núcleos de aço foram lixados para remover defeitos e corrosão da superfície.

O primeiro tipo de corpos de prova possuía perfeita ligação entre a pasta de cimento e o aço, produzindo uma interface sem falhas. O segundo grupo de corpos de prova foi produzido com falha na interface. As falhas na interface foram produzidas pela aplicação de parafina na superfície do aço antes de ser inserido na pasta de cimento recém preparada. Após a cura da pasta de cimento, os corpos de prova foram aquecidos a 40°C para a remoção da parafina, produzindo assim uma falha de ligação na interface entre a pasta de cimento e o aço. A diferença entre estes dois corpos de prova é apresentada na Figura 3.34, na qual pode-se visualizar seções transversais dos corpos de prova na região da interface antes dos ensaios de degradação.

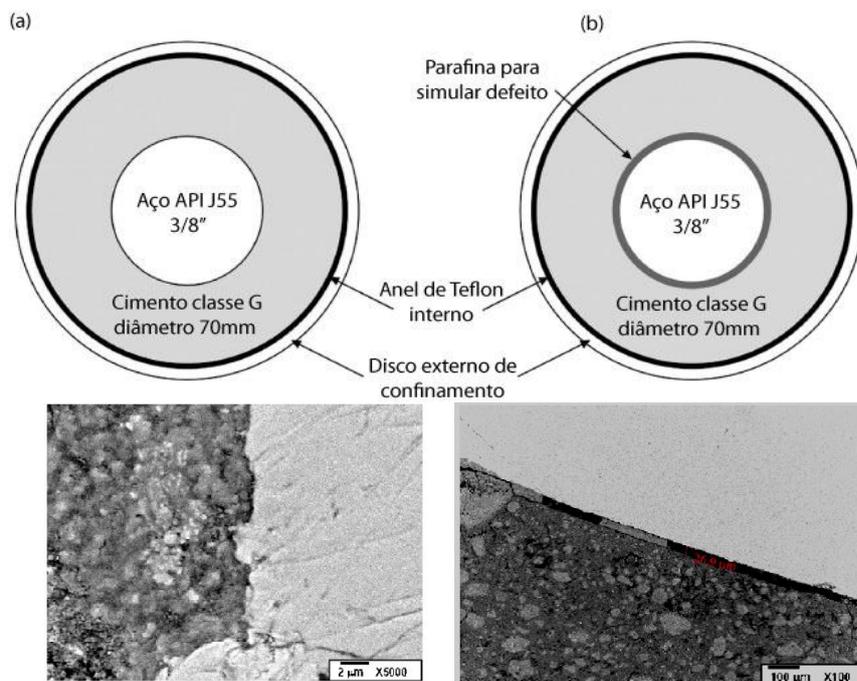


Figura 3.34. Diferentes corpos de prova utilizados por Bachu et al. (2009) nos seus experimentos de degradação de interface.

O terceiro grupo de corpos de prova foi construído com fissuras na matriz da pasta de cimento, as quais foram produzidas pela torção dos corpos de prova após a cura dos mesmos. Na Figura 3.35 pode ser observado um corpo de prova do terceiro grupo bem como os detalhes do fissuramento produzido na matriz. Observa-se também que nestes corpos de prova existe não só o fissuramento da matriz, mas também o descolamento da interface entre a pasta de cimento e o aço.

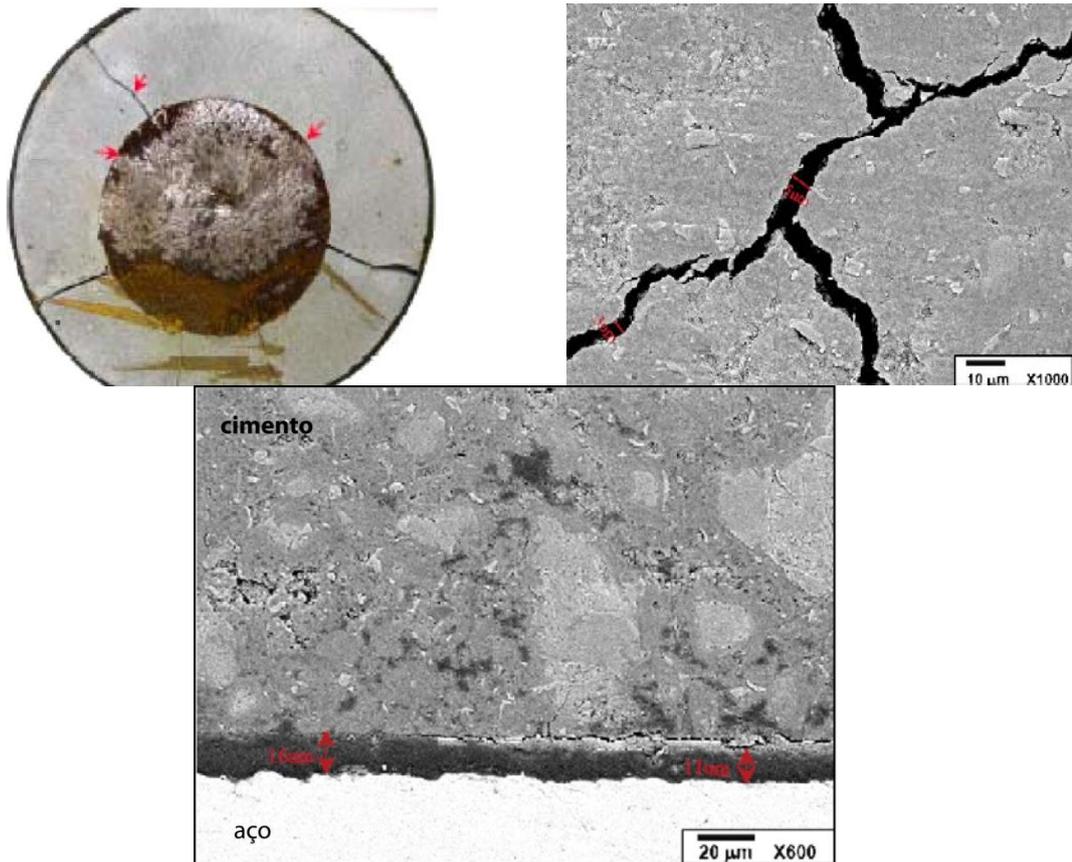


Figura 3.35. Corpo de prova utilizado para simular defeito da interface cimento aço e detalhes do fissuramento da matriz de cimento e descolamento da interface. Fonte Bachu et al. (2009).

No primeiro grupo de experimentos, amostras de pasta de cimento de boa qualidade (grupo 1) de permeabilidade na ordem de $0,1 \mu\text{D}$ (microdarcy) foram expostas a 90 dias de fluxo de solução salina saturada com CO_2 através da matriz. Os corpos de prova foram submetidos a um gradiente de pressão de 15 MPa para 0 MPa a 65°C em condições semelhantes de salinidade de poços da Bacia de Alberta, no Canadá. Ao contrário das expectativas, a permeabilidade do cimento reduziu rapidamente no início do experimento e após manteve-se constante. Segundo Bachu et al. (2009), a explicação mais provável é que, embora as taxas de fluxo

através das amostras induzidas pelo alto gradiente de pressão fossem muitas ordens de magnitude maiores que as encontradas em campo, estas taxas foram insuficientes para remover os produtos das reações de degradação que provavelmente formaram a camada carbonatada, prevenindo o aumento da permeabilidade. Por outro lado, o desprendimento do CO_2 da solução saturada como o resultado da queda significativa da pressão ao longo do corpo de prova conduz a um fluxo multifásico, à efeitos de permeabilidade relativa e à redução observada na permeabilidade. Segundo Bachu et al. (2009), estes processos são semelhantes aos que ocorrem em campo se o cimento é de boa qualidade.

O segundo grupo de experimentos, conduzido também em condições análogas às encontradas em campo, utilizou etano no lugar de CO_2 para eliminar qualquer efeito geoquímico, com o objetivo de avaliar o efeito dos espaços anulares entre o revestimento e a pasta de cimento e das fissuras radiais na permeabilidade efetiva do conjunto aço-pasta de cimento. Os experimentos mostraram que, se tanto a pasta de cimento quanto a ligação da interface entre a pasta de cimento e o aço for de boa qualidade, a permeabilidade efetiva do conjunto é extremamente baixa, na ordem de 1 nD (nanodarcy). Entretanto, a presença de um espaço anular ou fissuras na ordem de 0,01 – 0,3 mm conduz a um aumento significativo na permeabilidade efetiva, a qual atinge valores na faixa de 0,1 – 1mD (mildarcy). Os resultados de ambos os experimentos de Bachu et al. (2009) sugerem que pastas de cimentos Portland de boa qualidade e boa ligação das interfaces entre a pasta de cimento e o aço e a pasta de cimento e as formações rochosas constituirão uma boa e confiável barreira ao fluxo de CO_2 e/ou CO_2 e solução saturada. Entretanto, a presença de falhas mecânicas como espaços na ligação ou fraturas conduzem à caminhos de fluxo com permeabilidade efetiva significativa, podendo ser comparadas àquelas de alguns reservatórios com bases sedimentares. Isto indica que as interfaces internas e externas da pasta de cimento (entre a pasta e; revestimento e rocha, e ao longo das fissuras) constituem a principal forma de fluxo de fluidos nos poços, incluindo CO_2 e soluções saturadas com CO_2 . Nos casos onde o fluxo de solução saturada com CO_2 através de caminhos produzidos mecanicamente é suficiente para lixiviar os produtos da carbonatação da pasta de cimento, reações geoquímicas entre a solução ácida e o cimento conduzirão a maior degradação do cimento e aumento da permeabilidade.

Em outro estudo de degradação de interfaces, Carey et al. (2010) investigaram a degradação no espaçamento anular entre o aço e a pasta de cimento por meio de ensaios de fluxo. Os experimentos foram conduzidos em um poço sintético constituído de amostras de 50 mm de diâmetro de pasta de cimento classe G, as quais foram curadas com um núcleo de aço retangular no seu interior. O aço possuía ranhuras na superfície lateral para permitir o fluxo de fluido e a interface aço-pasta de cimento de um poço foi representada pela fronteira entre o prisma retangular de aço anexado ao cilindro de cimento. Na Figura 3.36 pode-se visualizar como foram preparados os corpos de prova para estes experimentos.

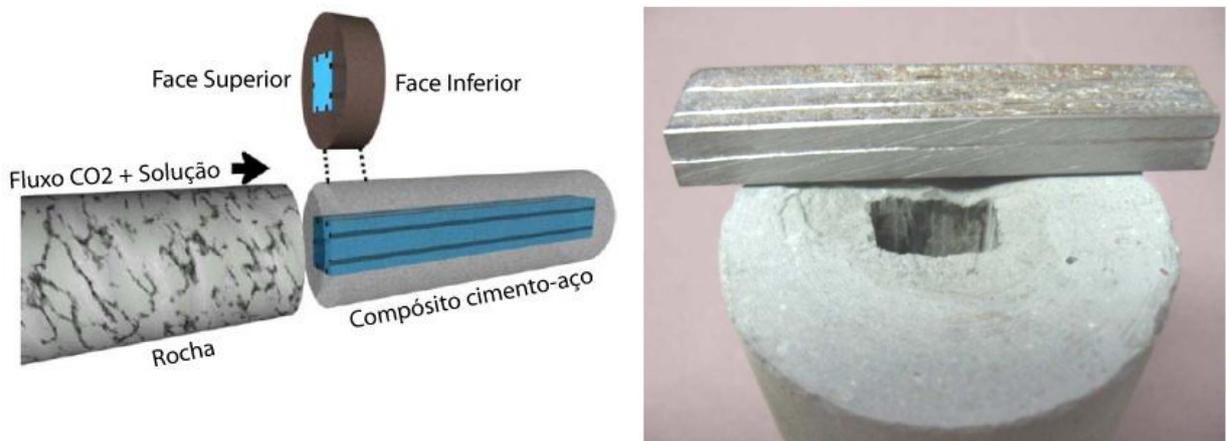


Figura 3.36. Corpos de prova utilizados nos experimentos de Carey et al. (2010) para simular condições de fluxo na interface aço-cimento.

Os experimentos foram realizados a 40°C e 14 MPa por 394 horas. Durante os experimentos, 6,21 L de uma mistura 50:50 de CO₂ e solução salina foram passados primeiramente através de uma rocha calcária antes do fluxo passar pelo corpo de prova que simula interface de um poço. A solução salina continha 25.000 ppm de NaCl; 4.000 ppm de CaCl₂; 1.000 ppm de MgCl₂; e 200 ppm de MnCl₂. A composição da solução foi feita semelhante ao fluido que pode ser encontrado no cimento em equilíbrio com a calcita. Análises por microscopia eletrônica de varredura revelaram que a mistura de CO₂ com solução salina impactou tanto na integridade do aço do revestimento quanto na pasta de cimento, a qual teve profundidades de carbonatação na ordem de 50 a 250 µm por um processo dominado por difusão. Neste experimento, Carey et al. (2010) não observaram evidências significativas de perda de massa ou erosão na pasta de cimento Portland, como ilustra a Figura 3.37.

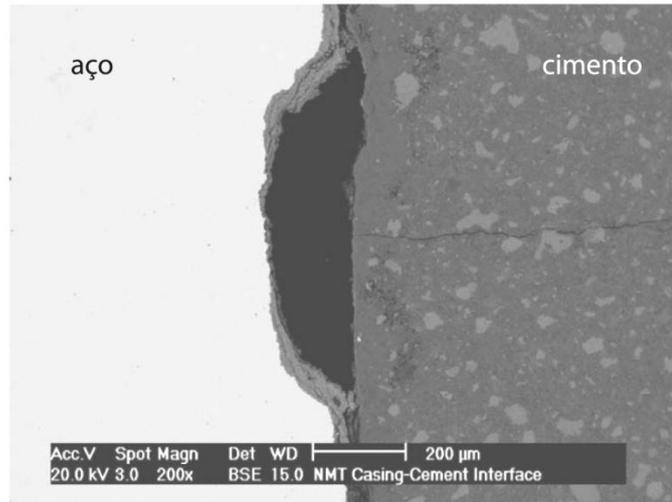


Figura 3.37. Seção transversal de um corpo de prova mostrando a região da ranhura no aço e o cimento na interface. Fonte Carey et al. (2010).

Por outro lado, o aço do revestimento reagiu mais significativamente formando abundantes precipitados de carbonatos mistos de ferro e cálcio depositados nas ranhuras. Em um caso, a ranhura na lateral do aço foi completamente preenchida com carbonatos. A profundidade da corrosão no aço foi estimada de 25 a 30 μm , porém nenhum ensaio eletroquímico foi realizado para a obtenção das taxas de corrosão nestas condições e da influência destes na resistência à corrosão. Na Figura 3.38 são apresentadas algumas das ranhuras onde pode ser observada a presença de precipitados de carbonatos de ferro e cálcio no seu interior. Com o uso da técnica de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) foram identificados os produtos de corrosão encontrados nas ranhuras dos aços, correspondentes às regiões onde representam falhas na interface. As análises mostraram que nas ranhuras ocorre a deposição de compostos de carbonato de ferro e carbonato de cálcio. Estes são geralmente segregados dentro de regiões ricas em ferro (brilhosas) e ricas em cálcio (cinza). Este comportamento observado por Carey et al. (2010) mostrado na Figura 3.39. Em algumas regiões, as texturas são muito complexas e aparentam refletir uma precipitação alternada de carbonatos ricos em ferro e ricos em cálcio limitada pela difusão, sendo que a composição química destes depósitos variam desde carbonatos puros de ferro até carbonatos puros de cálcio (Figura 3.40). A estrutura cristalina presente nestes depósitos não foi determinada, mas segundo Carey et al. (2010) pode ser qualquer combinação de calcita (CaCO_3), siderita (FeCO_3), ankerita ($\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{CO}_3$), solução de carbonatos sólidos ou carbonatos amorfos.

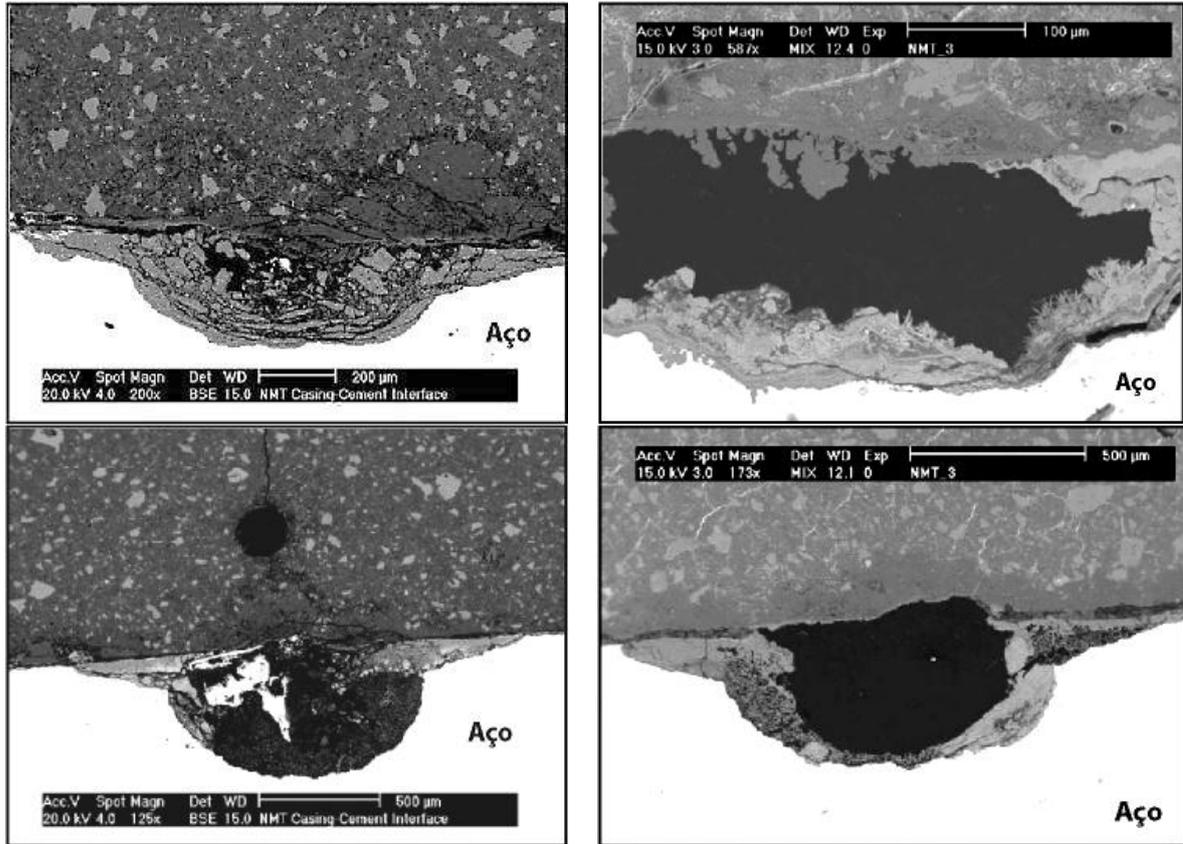


Figura 3.38. Seções transversais dos corpos de prova dos experimentos de Carey et al. (2010) evidenciando a precipitação de carbonatos nas ranhuras do núcleo de aço.

Uma vez que não foi feito nenhum tipo de medida da geometria dos corpos de prova antes dos ensaios, é difícil quantificar as mudanças que ocorreram nas geometrias dos canais. A interface entre a pasta de cimento e o aço que estava em contato íntimo, não foi afetada significativamente pelo fluxo de CO_2 .

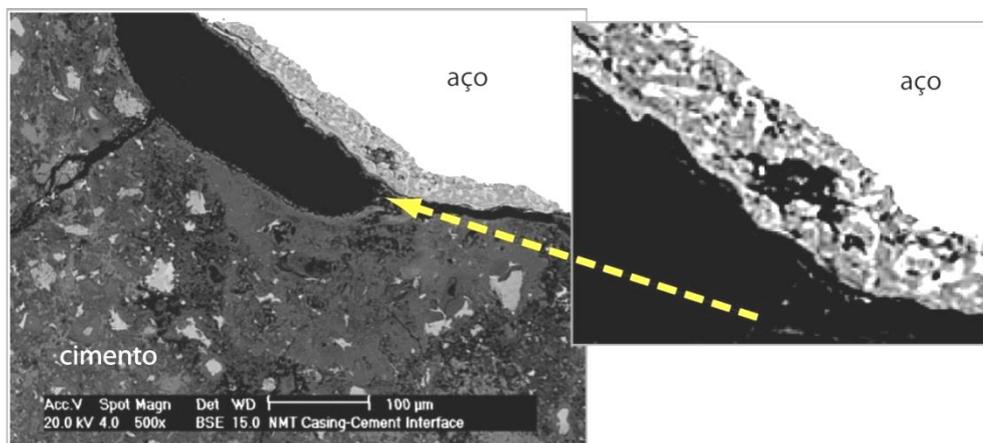


Figura 3.39. Imagem da região da ranhura do corpo de prova e detalhe do filme de produtos de corrosão formados por carbonatos mistos de ferro e cálcio. Fonte Carey et al. (2010).

Os resultados experimentais foram comparados com estudos de campo realizados por Carey et al. (2007) e Crow et al. (2010) para mostrar que a carbonatação das amostras de campo não foi acompanhada por fluxo significativo de CO_2 -solução salina na interface aço-pasta de cimento. A suscetibilidade do aço do revestimento à corrosão sugere que existe uma ligação entre a corrosão externa do revestimento com o fluxo de CO_2 na interface.

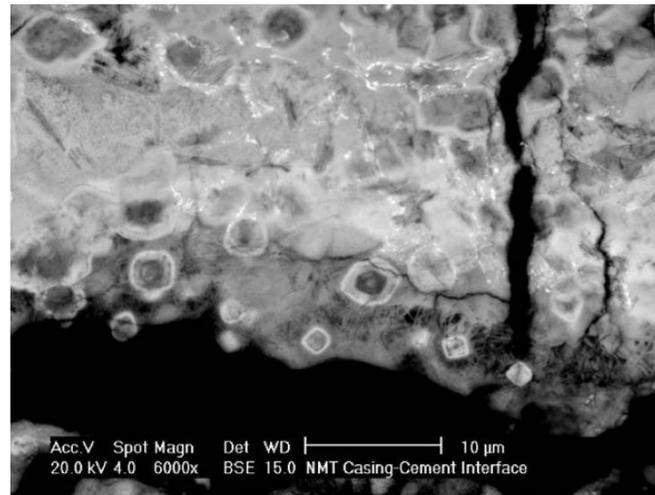


Figura 3.40. Carbonatos complexos observados nos filmes de produtos de corrosão. Fonte: Carey et al. (2010).

Estes experimentos também reforçam outros estudos que indicam que taxas de degradação da pasta de cimento Portland são baixas, mesmo que exista alto fluxo de CO_2 -solução. Ao contrário do que era esperado por Carey et al. (2010), o aço apresentou um processo de corrosão mais intenso que o cimento, sendo assim, em um cenário de um poço com vazamento onde CO_2 e soluções contendo NaCl estão presentes, o potencial para a corrosão do aço é muito alto. O produto de corrosão dominante do aço na presença de CO_2 é o carbonato de ferro e a presença de alta concentração de cloretos pode ser um fator que acelera a corrosão e o subsequente processo de precipitação. Os resultados deste estudo indicaram que para estas condições experimentais, o aço do revestimento é mais reativo que o cimento e que existe a evidência da precipitação de carbonatos complexos de cálcio e ferro, porém estes não foram analisados.

Outros trabalhos enfatizando o estudo de interface pasta de cimento-rocha estão sendo realizados (Santra, 2011; Carroll, 2011). Os pesquisadores Duguid et al.

(2009) realizaram um estudo para examinar o efeito do ácido carbônico na pasta de cimento na interface com uma formação rochosa. Estes experimentos foram conduzidos em condições estáticas de 20°C e 50°C e o CO₂ foi borbulhado em uma solução de 0,5M NaCl e saturada com SiO₂. O pH da solução foi ajustado com o uso de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) em 3, 4 e 5. Os corpos de prova foram feitos utilizando rocha arenítica e pasta de cimento classe H (relação água-cimento de 0,38), conforme pode ser observado na Figura 3.41.

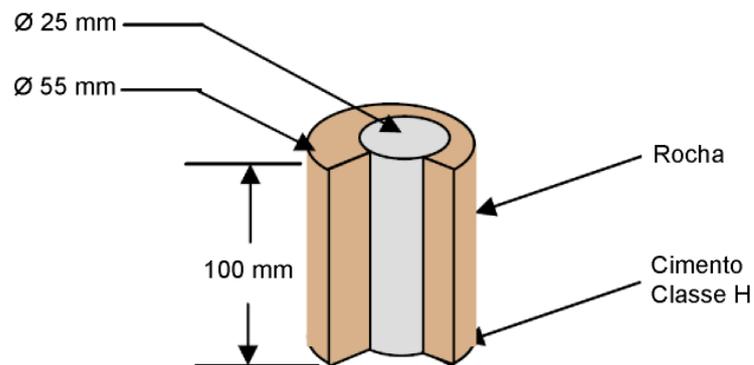


Figura 3.41. Esquema dos corpos de prova utilizado nos experimentos de Duguid et al. (2009).

Os corpos de prova sofreram ação do meio ácido em tempos que variam de 0 a 12 meses de reação. A Figura 3.42 apresenta a zona de interface entre a pasta de cimento e a rocha, evidenciando a alteração de coloração ao longo do tempo, a qual varia desde cinza ao início dos experimentos até laranja ao final de 12 meses.

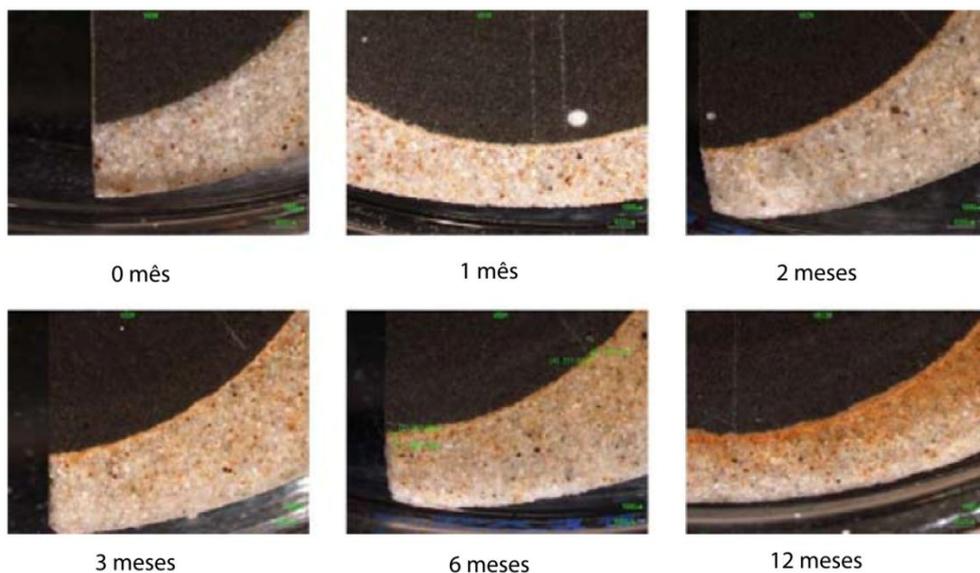


Figura 3.42. Fotografias dos corpos de prova de interface pasta de cimento-rocha antes (0 mês) e depois de diversos tempos de reação a 20°C em pH 3. Fonte: Duguid (2009).

O padrão de degradação apresentou uma zona simples e progressiva ao longo do tempo. A coloração da zona de reação mudou ao longo dos experimentos também, Os resultados encontrados por Duguid (2009) indicam que a pasta de cimento está sujeita à degradação devido à exposição ao ácido carbônico e que a taxa de degradação real em campo dependerá da qualidade da pasta de cimento e a qualidade do trabalho de completção do poço, resultado esse que é de consenso entre outros autores, como Bachu et al. (2009). Para um poço que tenha bom isolamento zonal e sem caminhos para o fluxo de fluidos e CO₂, o mecanismo de ataque será baseado no fenômeno de difusão e a taxa de degradação será baixa.

Observa-se até o momento que grande parte das pesquisas têm se focado principalmente na corrosão dos aços em meios ricos em CO₂, não investigando quais são as influências que a pasta de cimento exerce na resistência à corrosão do aço e vice-versa. Observa-se também que poucos estudos de campo e poucos experimentos que estudam a degradação das interfaces têm sido realizados, mostrando que é necessária ainda a realização de investigações para um melhor entendimento deste fenômeno. Aiken (2009) ressalta que somente com os resultados de contínuas pesquisas será possível ter um melhor entendimento dos processos de degradação envolvidos nos poços, principalmente nas interfaces, e assim poder entender melhor as relações entre o CO₂ armazenado, o poço, a rocha-selo e as formações salinas onde o CO₂ permanecerá armazenado. Este entendimento é um fator fundamental para no futuro ser possível projetar e construir poços que serão capazes de armazenar com segurança o CO₂.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este trabalho foi desenvolvido no Grupo de Pesquisa em Integridade de Poços - PROINPO do Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono - CEPAC da PUCRS.

4.1. Caracterização da água de formação e preparação da solução salina sintética

Para reproduzir as condições de armazenamento de CO₂ em aquífero salino da Bacia do Paraná-Brasil, foi utilizada como referência a água de formação de um aquífero salino coletada em um poço no município de São João do Sul - SC. A localização geográfica do poço pode ser visualizada na Figura 4.1.

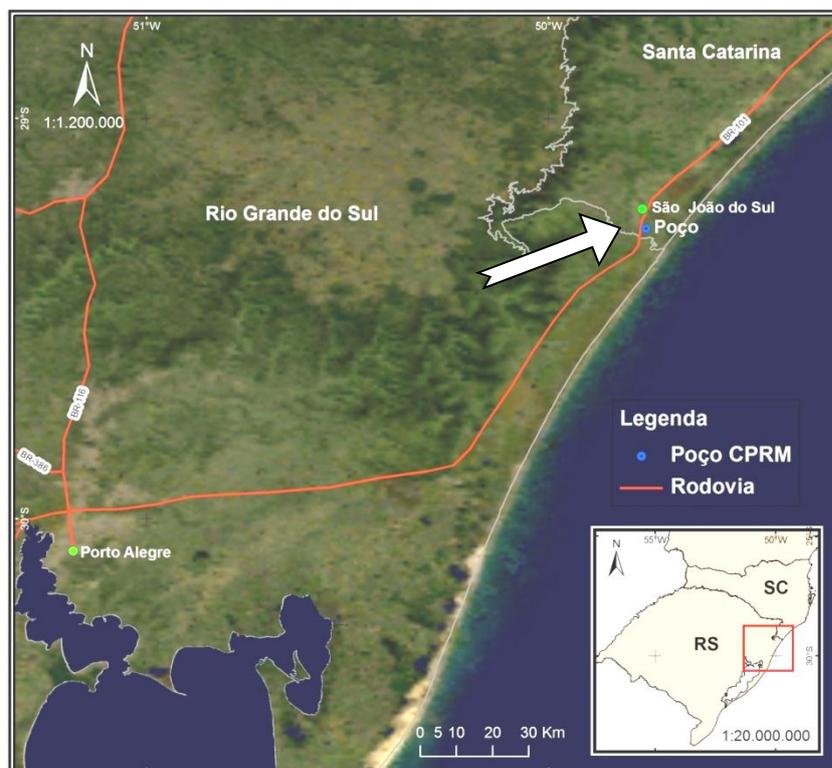


Figura 4.1. Localização geográfica do poço de um aquífero salino da Bacia do Paraná, no município de São João do Sul-SC onde foi coletada a água de formação.

O poço foi perfurado pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM - Órgão do Governo Federal Brasileiro), possui profundidade de aproximadamente 900 metros, correspondendo à profundidade da formação Rio Bonito na Bacia do Paraná. O poço é revestido com um tubo de aço em toda a sua extensão, o que garante que a água surgente na superfície é proveniente da formação de origem, sem a ocorrência de contaminações e alterações na sua especificação química. Conforme comentado anteriormente, com esta profundidade, se fosse injetado CO₂ para fins de armazenamento geológico nesse poço o mesmo estaria na condição supercrítica.

A coleta da água de formação foi realizada por uma equipe de pesquisadores do CEPAC-PUCRS no ano de 2008 com o objetivo de caracterizá-la para fins de estudos científicos. Para a coleta da água foram seguidas as orientações do relatório da Agência de Proteção Ambiental dos EUA, do inglês *Environmental Protection Agency - EPA (Ground Water Monitoring Draft Technical Enforcement Guidance Document, 1992)*.

Os recipientes utilizados para a coleta foram garrafas de polietileno, por ser um material inerte, com volume de 1 litro. Foram coletados 04 frascos de solução salina, sendo que antes de cada coleta as garrafas foram ambientadas com a água do poço duas vezes para evitar a contaminação da solução com resíduos. Após a coleta, os recipientes foram vedados com fita teflon para evitar contaminação da água com o ambiente externo.

A análise química da solução salina foi realizada no laboratório ALAC (Garibaldi-RS) e é apresentada na Tabela 4.1, juntamente com a composição química da solução salina que foi sintetizada em laboratório visando reproduzir a água de formação. Pode-se observar na Tabela 4.1 que os íons presentes na solução do aquífero salino são basicamente íons de cloro, sódio e cálcio. Salienta-se que a presença de bicarbonatos em águas de formação é comum, porém na análise da água de formação a quantidade de íons bicarbonato não foi fornecida. Contudo, na elaboração da solução salina sintética foi adicionado íons bicarbonato em teores usuais visando obter condições mais próximas das reais possíveis.

Tabela 4.1. Especificação da água de formação de um aquífero salino da Bacia do Paraná – Formação Rio Bonito e composição da solução salina sintética utilizada neste trabalho.

Elementos (mg/L)	Água de formação	Solução salina sintética
Cloretos (Cl ⁻)	11334	11516
Sulfato (SO ₄ ⁺²)	608	635
Alumínio (Al ⁺³)	n.d.*	-
Cálcio (Ca ⁺²)	2153	2066
Estrôncio (Sr ⁺²)	63	66
Ferro (Fe ⁺²⁺³)	n.d.*	-
Magnésio (Mg ⁺²)	4	4
Manganês (Mn ⁺²)	0,8	0
Potássio (K ⁺)	125	125
Sódio (Na ⁺)	7866	5864
Bicarbonato (HCO ₃ ⁻)	n.q.**	2033
Salinidade total	22154	22309

* n.d.: não detectado;

** n.q.: não quantificado.

Na Tabela 4.2 são apresentados os reagentes e as respectivas quantidades que foram utilizadas para sintetizar a solução salina sintética.

Tabela 4.2. Reagentes utilizados para a preparação da solução salina sintética.

Reagente	Símbolo	Massa (g)	Fabricante
Cloreto de Sódio	NaCl	13,50	Vetec
Cloreto de Potássio	KCl	0,240	Synth
Sulfato de Cálcio	CaSO ₄	0,900	Vetec
Cloreto de Cálcio	CaCl ₂	5,000	Merck
Cloreto de Estrôncio	SrCl ₂	0,120	Dinâmica
Cloreto de Magnésio	MgCl ₂	0,015	Sigma Aldrich
Bicarbonato de Sódio	NaHCO ₃	2,800	Vetec

Para a diluição dos reagentes, a massa dos mesmos foi adicionada a aproximadamente um litro de água deionizada com o uso de um balão volumétrico e a solução salina sintética foi acondicionada em geladeira dentro de frascos de polipropileno.

4.2. Caracterização do aço utilizado nos experimentos

O aço utilizado neste trabalho foi o aço API 5CT N80 por ser um aço que pode ser utilizado para revestimento de poços injetores de CO₂ dentro de um contexto de armazenamento geológico (Bachu, 2009). O aço foi fornecido pela empresa Vallourec & Mannesmann do Brasil (V&M do Brasil) e as amostras foram obtidas a partir de tubos de revestimento de poços sem costura.

A Tabela 4.3 apresenta a composição química do aço API N80 obtida por espectrometria de emissão óptica e baseado neste resultado observa-se que o aço pode ser classificado como um aço microligado, pois possui teor de elementos de liga próximos a 2%. Os aços de baixa liga e alta resistência ou aços microligados são desenvolvidos para possuir melhores propriedades mecânicas e/ou maior resistência à corrosão que os aços carbono comuns (Metals Handbook – V1, 1993). Os principais elementos de ligas estão associados ao Manganês (Mn), ao Molibdênio (Mo), ao Nióbio (Nb) e ao Boro (B), os quais são elementos refinadores de grão e formadores de precipitados que permitem um melhor controle do tamanho de grão do aço e conseqüentemente melhores propriedades mecânicas (Chiaverini, 2003; Silva, 2009).

Tabela 4.3. Composição química do aço API N80 determinada por espectroscopia de emissão óptica.

API 5CT N80									
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Cu
0,249	0,220	1,54	0,022	0,011	0,053	0,016	0,161	0,028	0,0075
Co	Ti	Nb	V	W	Pb	B	Sn	Zn	As
<0,0015	0,0017	0,034	0,0011	<0,010	<0,0030	0,0006	0,011	<0,0020	0,0030
Bi	Ca	Ce	Zr	La	Fe	--	--	--	--
<0,0020	0,0018	<0,0030	0,0026	<0,0010	97,6	--	--	--	--

A observação da microestrutura do aço foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica. O ataque químico para revelação da microestrutura foi feito com o uso de reagente químico conhecido como Nital (ácido nítrico dissolvido em álcool etílico– 3%). Na Figura 4.2 é apresentada a microestrutura do aço API N80 em diferentes magnificações, podendo-se observar a

ocorrência do fenômeno conhecido como “bandeamento” da ferrita. Este fenômeno é caracterizado pelo alinhamento dos grãos de ferrita (grãos claros) como resultado de processos de conformação mecânica utilizados para a fabricação dos tubos de revestimento sem costura.

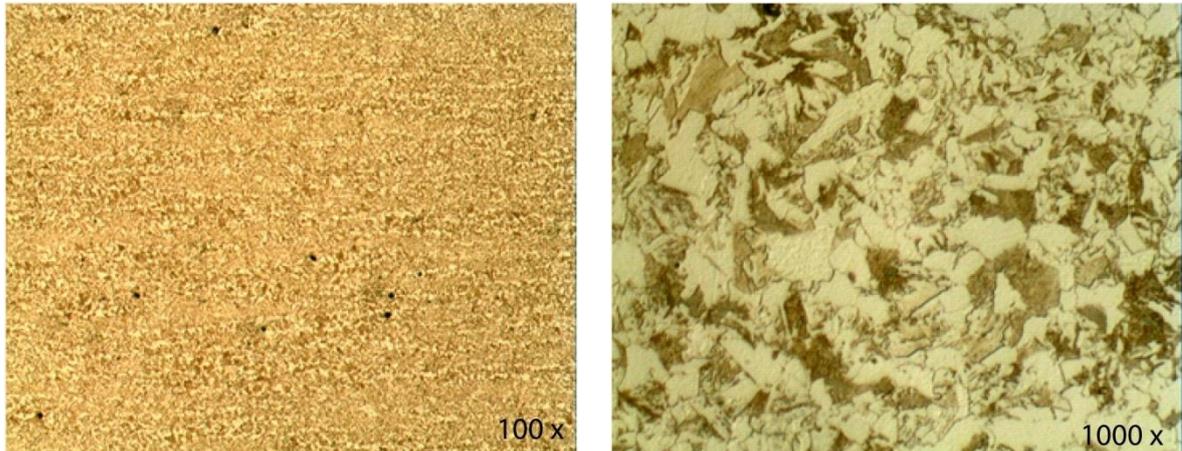


Figura 4.2. Imagens de microscopia óptica da microestrutura do aço API N80 em diferentes magnificações obtida por microscopia óptica. Reagente Nital (3%).

Na Figura 4.3 é apresentada a microestrutura do aço API N80 obtida por microscopia eletrônica de varredura com maior ampliação. Observa-se que a microestrutura é composta por ferrita, ferrita acicular (agulhada) e perlita (regiões lamelares).

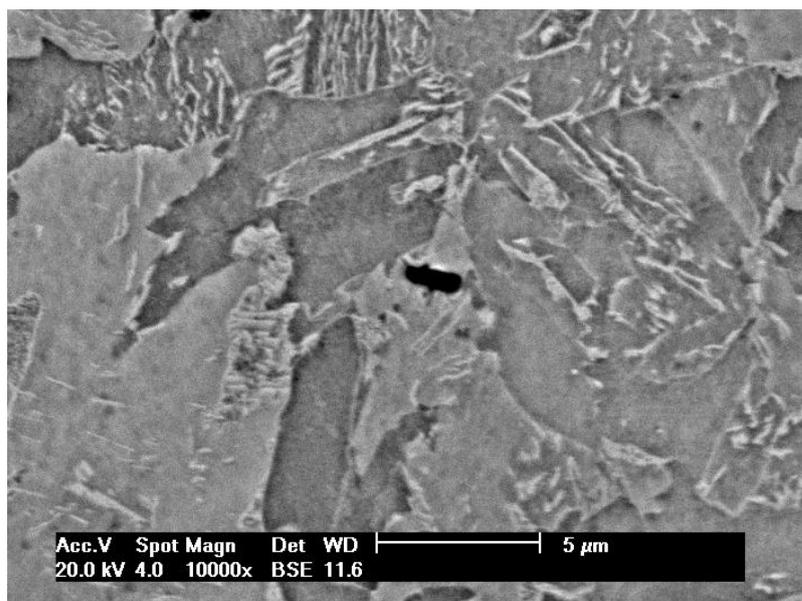


Figura 4.3. Imagem de MEV mostrando detalhe da microestrutura do aço API N80.

A morfologia da ferrita tipo agulhada é conhecida por ferrita acicular ou ferrita de Widmanstätten e a ocorrência desta é frequentemente associada à taxas de resfriamento mais elevadas do que as obtidas em condições de equilíbrio (Loginova et al., 2004). Este tipo de microestrutura é típica de produtos que são produzidos por processos de fabricação à quente com resfriamento moderado. Além das taxas de resfriamento, os elementos de liga também podem exercer influência na morfologia da ferrita (Chiaverini, 2005; METALS HANDBOOK, 1993).

4.3. Preparação dos corpos de prova para os ensaios de degradação

Para a realização deste trabalho dois tipos de corpos de prova foram utilizados. O primeiro tipo foi utilizado para avaliar o processo de corrosão sofrido pelo aço e a degradação na pasta de cimento por CO_2 na presença de falha de ligação na interface entre estes materiais, simulando uma condição desfavorável para o armazenamento geológico de CO_2 . Para tal finalidade, os mesmos foram montados a partir de um núcleo de aço API N80 prismático inserido em um furo localizado no eixo central de um cilindro de pasta de cimento endurecida, conforme mostra a Figura 4.4. Neste caso, o aço e a pasta de cimento estão em contato físico apenas nas arestas do prisma de aço, o que simula uma condição de falha de ligação na interface entre a pasta de cimento e o aço.

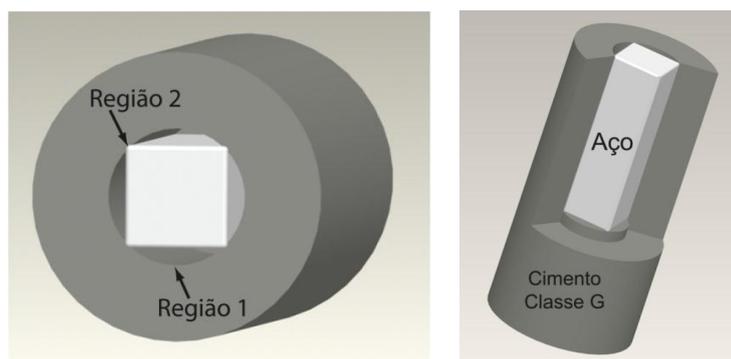


Figura 4.4. Ilustração de um corpo de prova desenvolvido para avaliar a degradação por CO_2 na falha de ligação entre o aço e a pasta de cimento.

A região do corpo de prova (Figura 4.4) na qual a pasta de cimento não possui contato com o aço foi identificada como região 1 e a região de interface, que a pasta de cimento fica em contato com a aresta do prisma, foi identificada como região 2.

Esta configuração de corpo de prova com falta de contato da pasta de cimento com o aço, além de representar uma condição muito comum em situações reais de poços, possibilita que após os ensaios de degradação os corpos de prova sejam desmontados para a análise minimizando danos aos filmes de produtos de corrosão formados no aço e à pasta de cimento na região de falha.

O segundo tipo de corpo de prova, sem falhas de ligação na interface entre o aço e a pasta de cimento, foi confeccionado visando evidenciar a importância da boa ligação entre o aço e a pasta de cimento na resistência química do poço quando este se encontra na presença de CO_2 no estado supercrítico. Dessa forma, o corpo de prova foi confeccionado a partir da inserção de um núcleo de aço no interior e no centro de um molde polimérico cilíndrico, ilustrado na Figura 4.6(a), seguido do preenchimento do mesmo com pasta de cimento e posterior cura térmica da pasta. A Figura 4.5 apresenta um corte longitudinal do modelo do corpo de prova desenvolvido sem falha de ligação na interface entre a pasta de cimento e o núcleo de aço.

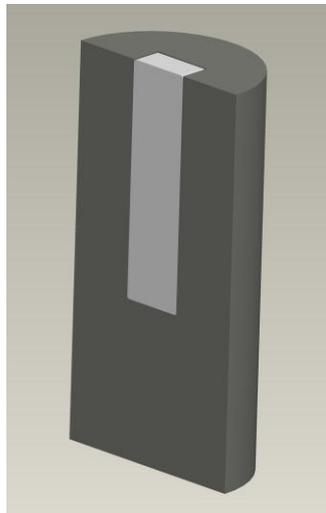


Figura 4.5. Modelo do corpo de prova desenvolvido para evidenciar a importância da boa ligação entre o aço e a pasta de cimento.

4.3.1. Preparação dos cilindros de pasta de cimento classe G

O cimento que foi utilizado neste trabalho para a confecção dos corpos de prova foi o cimento classe G, o qual é amplamente utilizado para a cimentação de

poços na indústria do petróleo. A composição química do cimento utilizado foi fornecida pela empresa Holcim do Brasil S.A. e é apresentada na Tabela 4.4. Este cimento atende todos os requisitos químicos e físicos especificados na norma ABNT NBR 9831 e API 10A.

Tabela 4.4. Composição química do cimento classe G utilizado nos experimentos para a confecção dos cilindros de pasta de cimento, fornecida pela Holcim S.A.

Composição	%	NBR 9831
Perda ao Fogo.	0,72	≤ 3,00
SiO ₂	21,25	
Al ₂ O ₃	3,95	
Fe ₂ O ₃	4,57	
CaO	64,14	
MgO	2,31	≤ 6,00
SO ₃	2,27	≤ 3,00
Na ₂ O	0,25	
K ₂ O	0,33	
Eq. Na ₂ O	0,47	≤ 0,75
CaO Livre	1,01	≤ 2,00
Resíduo Insolúvel	0,24	≤ 0,75
Módulo de Sílica	2,49	
Módulo de alumina-ferro	0,86	
Fator de saturação em cal	95,54	
C ₃ S	60,00	48-65
C ₂ S	15,66	
C ₃ A	2,75	≤ 3,00
C ₄ AF	13,90	
2C ₃ A+C ₄ AF	19,39	≤ 24,00

A preparação da pasta de cimento foi realizada segundo procedimento estabelecido nas normas ABNT NBR 9831 e API 10A (2002) do Instituto Americano do Petróleo, com uma relação água/cimento (a/c) de 0,44, sem o emprego de aditivos para ambos os tipos de corpos de prova desenvolvidos. Para a mistura da água com o cimento foi utilizado um misturador API de velocidade constante da marca CTE, modelo 7000. Após a preparação da pasta de cimento, a mesma foi vertida nos moldes cilíndricos poliméricos (Figura 4.6(a)) em duas etapas e

devidamente adensada conforme recomendam ambas as normas. Posteriormente, foi realizada a cura térmica acelerada em um banho termostático a temperatura de 60 °C e pressão atmosférica por um tempo de 8 horas, conforme procedimento da norma API 10A. Uma ilustração dos moldes cilíndricos poliméricos, bem como a imagem dos cilindros de pasta de cimento após a cura térmica são mostrados na Figura 4.6 (a) e (b) respectivamente.

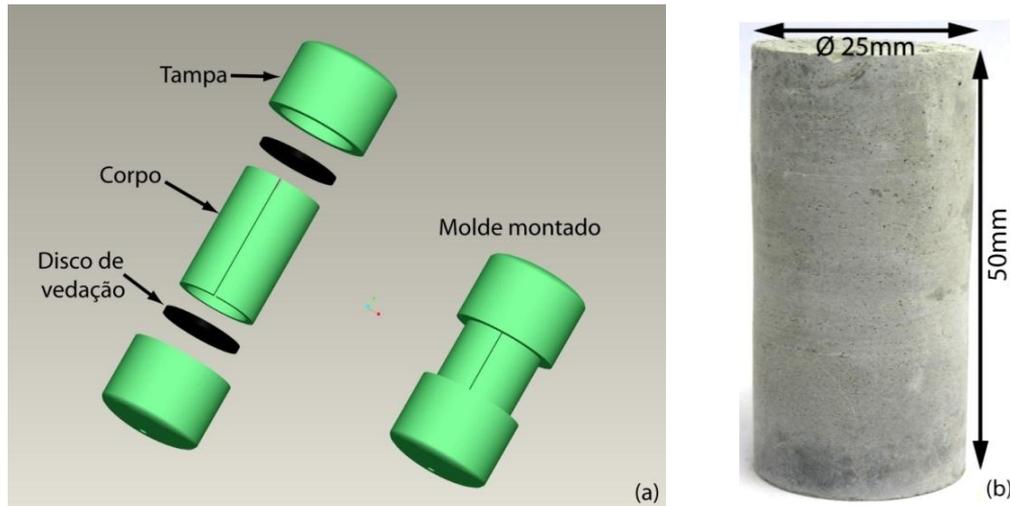


Figura 4.6. Molde cilíndrico polimérico para preparar os corpos de prova de pasta de cimento (a) e imagem de um corpo de prova de pasta de cimento após a cura térmica (b).

Os cilindros de pasta de cimento têm dimensões de 25 mm de diâmetro por 50 mm de altura, atendendo a relação altura-diâmetro de 2X1 da Norma NBR 5739. Após a cura térmica por 8 h, os corpos de prova alcançaram uma resistência à compressão média de $33,4 \pm 2,8$ MPa, com um grau de hidratação de aproximadamente 60% segundo Nelson (1990). Salienta-se que os cilindros de pasta de cimento dos corpos de prova possuíam sempre a mesma idade no início de todos os experimentos de degradação realizados.

Para a preparação dos corpos de prova do tipo com falha de ligação na interface, os cilindros da pasta de cimento, após a cura, foram furados no seu eixo central com o uso de um torno horizontal e de uma broca de diâmetro de 11 mm. A profundidade dos furos foi de 30 mm para que o núcleo de aço ficasse completamente alojado no interior do cilindro de pasta de cimento (Figura 4.4). Após a operação de furação dos cilindros de pasta de cimento foi realizada a montagem dos núcleos de aço no interior do furo.

Para os corpos de prova sem falha de ligação na interface, após a cura térmica os mesmos já estavam prontos para serem submetidos aos ensaios de degradação.

4.3.2. Preparação dos núcleos de aço API N80

A preparação dos núcleos de aço dos corpos de prova foi realizada primeiramente pela usinagem dos aços API nas dimensões de 8 x 8 x 30 mm, em virtude da espessura e dimensões das amostras de aços obtidas a partir de tubos de revestimento. Posteriormente, os núcleos de aço foram lixados progressivamente em todas as suas faces com lixa d'água na seguinte sequência, 220, 320, 400, 600 e 1200, seguido de lavagem com água deionizada. Em seguida, os núcleos foram imersos em banho de ultrassom com acetona durante 5 minutos.

4.4. Ensaios de degradação na presença CO₂ supercrítico

Os ensaios de degradação na presença de CO₂ supercrítico foram realizados em condições estáticas de pressão de 15 MPa e temperatura de 70 °C, pois a longo prazo as condições estáticas são consideradas como as mais próximas das condições de armazenamento geológico de CO₂ (Barlet-Gouédard, 2007). Conforme mencionado anteriormente, a pressão e a temperatura de um poço variam conforme um gradiente de 10 MPa/km e 30 °C/km, respectivamente, sendo que para as condições dos ensaios realizados neste trabalho, a pressão de 15 MPa e a temperatura de 70 °C correspondem a uma profundidade aproximada de 1500 em um poço, condição na qual o armazenamento geológico de carbono é preferível, pois o CO₂ estará em estado supercrítico e assim, grandes quantidades de CO₂ podem ser armazenadas.

O reator (autoclave) utilizado nos experimentos de degradação foi desenvolvido e apresentado em trabalho anterior (Dalla Vecchia, 2009) e tem a capacidade de operar com pressões de até 30 MPa e temperaturas de até 200 °C. O reator é confeccionado de liga de titânio (Ti-6Al-4V) e os componentes e partes internas que são feitas de aço inoxidável AISI 316L, tais como tubos para desoxigenação da solução e poço termométrico, são revestidas com um filme de

Teflon para evitar que ocorra a corrosão dos mesmos e contaminação da solução. O sistema de aquecimento do reator é resistivo e possui variação máxima de temperatura de ± 1 °C. Um sistema de circulação de gases permite que seja realizada a desoxigenação das soluções empregadas previamente aos ensaios de degradação na presença de CO₂ em condições supercríticas.

Imediatamente após a confecção dos corpos de prova, com o uso de uma prateleira de Teflon, um corpo de prova foi colocado no nível superior do interior do reator e outro no nível inferior, sendo este último completamente submerso em 370 mL de solução salina sintética, como pode ser observado na Figura 4.7. Após a distribuição dos corpos de prova no interior do reator, o mesmo foi fechado e a solução salina sintética foi desoxigenada com a passagem de nitrogênio por um tempo de 2 horas. Após, foram coletadas duas amostras da solução salina, uma para medida do pH (10 mL) e outra para a análise da concentração de íons em solução (10 mL). Posteriormente, foi realizada a remoção do nitrogênio do sistema com o borbulhamento de CO₂ pelo período de 1 hora (Ezuber, 2009; Li, 2007; Li, 2008; Neville, 2009; Paolinelli, 2008; Zhang, 2006; Zhao, 2008).

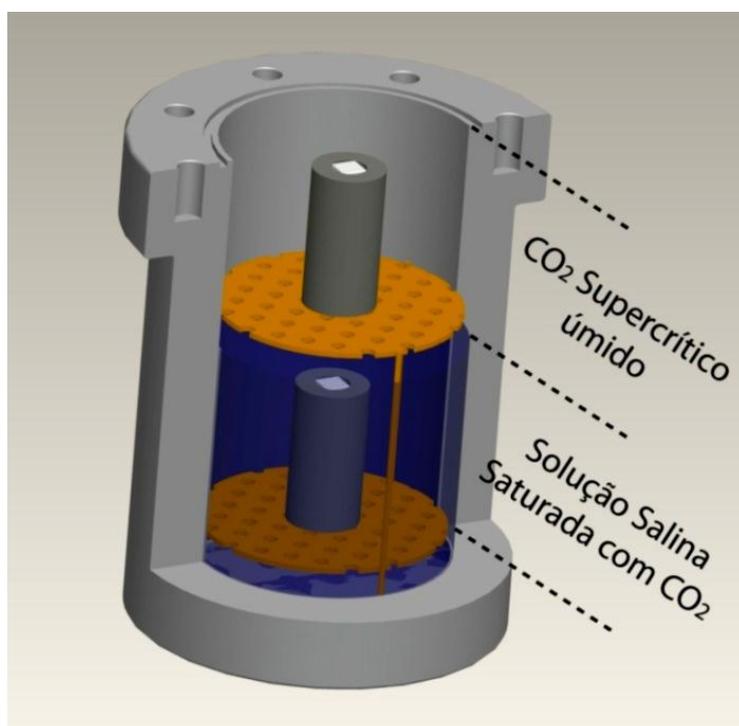


Figura 4.7. Desenho esquemático do reator em corte longitudinal ilustrando a distribuição dos corpos de prova no seu interior.

Realizada a desoxigenação, o reator foi então pressurizado a temperatura ambiente com CO₂ líquido de 99,9% de pureza (Air Products) com o uso de uma bomba de alta pressão da marca Thar, modelo P-50. O meio reacional permaneceu o mesmo durante todo o período dos ensaios de degradação, ou seja, nenhuma reinjeção de CO₂ e renovação de fluido foram realizadas.

Como mostra a Figura 4.7, nas condições de pressão e temperatura dos ensaios é possível produzir dois meios distintos de degradação no interior do reator. Na parte superior do interior do reator é formado o meio de CO₂ supercrítico úmido cuja composição em termos de fração molar é $X_{CO_2} = 0,9893$ e $X_{H_2O} = 0,0107$ (Duan, 2010). Na parte inferior do reator na qual está presente a solução salina sintética, saturada de carbonato de cálcio e com salinidade semelhante à água de formação, a solubilidade do CO₂ é limitada a uma concentração de aproximadamente 1,04 mol/kg, conforme o modelo de Duan et al. (2010).

Os tempos de exposição aos meios contendo CO₂ utilizados neste trabalho foram de 48 h, 360 h e 720 h com a finalidade de avaliar o processo de degradação da pasta de cimento e a corrosão do aço ao longo do tempo, de forma a representar tempos curtos, médios e relativamente longos de exposição ao CO₂ (Carey et al. (2010); Liu et al. (2011), Paolinelli et al. (2008) e Zhang et al.(2011)).

4.5. Caracterização dos corpos de prova após os ensaios de degradação

As técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho para avaliar a degradação dos corpos de prova após a exposição ao CO₂ foram a microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia óptica (MO) e espectroscopia de energia dispersiva por Raios - X (EDS) no aço e na pasta de cimento na região da interface; monitoramento do potencial de circuito aberto e ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica nos núcleos de aço; determinação da concentração de íons em solução com a técnica de espectrometria de absorção atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) e medidas de pH na solução salina; e análise termogravimétrica (TGA) dos cristais precipitados em solução após a separação por filtragem ao final dos ensaios de degradação.

4.5.1. Técnicas de microscopia e espectroscopia de energia dispersiva por raios X.

A caracterização por microscopia foi realizada com o uso das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica (MO). O microscópio eletrônico utilizado é da marca Philips, modelo XL 30 e o microscópio óptico é da marca Olympus, modelo PMG3. A análise por microscopia teve como objetivo observar e identificar as principais alterações microestruturais ocorridas na pasta de cimento e no aço na região da interface aço-pasta de cimento. Foram obtidas as morfologias superficiais dos produtos de degradação da pasta de cimento e dos filmes de produto de corrosão formados no aço após exposição aos meios de degradação de CO₂ supercrítico úmido e solução salina saturada com CO₂. Além disso, foram medidas as espessuras das camadas degradadas da pasta de cimento e as espessuras dos filmes de produtos de corrosão formados no aço pela interação com o CO₂ supercrítico em ambos os meios de degradação. A técnica de espectroscopia de energia dispersiva por Raios-X – EDS (acoplado ao MEV) foi utilizada para identificar os elementos químicos presentes na superfície da pasta de cimento e nos filmes de produtos de corrosão dos aços formados na região da interface e da falha na interface para observar a variação destes elementos ao longo dos tempos de reação estudados.

A medida da camada degradada da pasta de cimento e a medida da espessura dos filmes de produto de corrosão do aço foram obtidas a partir da análise de seções transversais dos cilindros de pasta de cimento e dos núcleos de aço. As amostras foram preparadas com o corte em serra de precisão, seguido de lixamento e polimento. O lixamento foi responsável pela remoção das imperfeições geradas no corte dos corpos de prova e foi realizado com água corrente e lixas de carbetto de silício na seguinte sequência: 320, 400 e 600 e 1200. O polimento foi responsável pela remoção dos danos causados nas operações de lixamento e este foi realizado com o uso de pasta de diamante para os cilindros de cimento e alumina em suspensão para os núcleos de aço.

4.5.2. Determinação das espessuras das camadas degradadas da pasta de cimento e dos filmes de produto de corrosão

A determinação das espessuras das camadas degradadas da pasta de cimento e da espessura dos filmes de produto de corrosão nos núcleos de aço pela reação com o CO_2 , em ambos os meios de degradação, foram realizadas a partir de imagens macro e microscópicas dos corpos de prova com o uso de software de edição de imagens ImageJ®, conforme detalhado abaixo. Para cada região analisada foram realizadas no mínimo 40 medidas e a partir dos dados coletados foram calculadas as médias e seus respectivos desvios-padrão.

A espessura da camada quimicamente alterada da pasta de cimento (composta pelas zonas bicarbonatada e carbonatada) foi determinada a partir de imagens macroscópicas obtidas da seção longitudinal do cilindro de pasta de cimento após a remoção do núcleo de aço, conforme pode ser observado na Figura 4.8. A região do cilindro considerada para as medidas da camada quimicamente alterada foi toda a região da falha na interface entre a pasta de cimento e o aço.

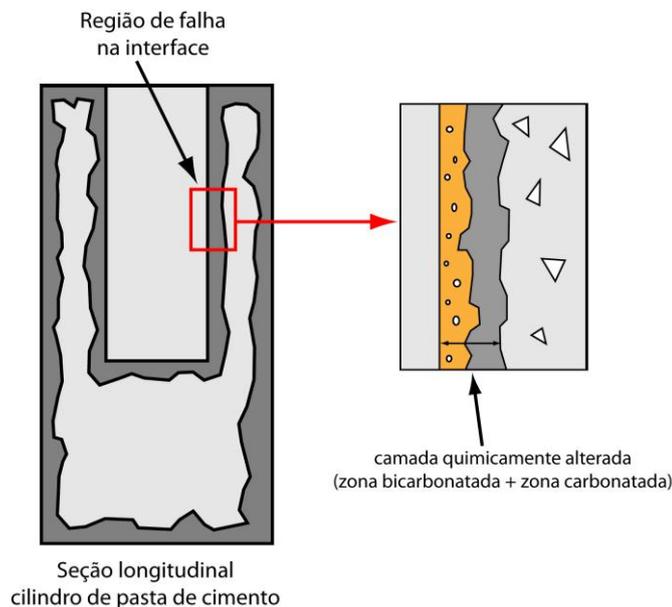


Figura 4.8. Desenho esquemático do corte longitudinal e detalhe da camada quimicamente alterada dos cilindros de pasta de cimento.

A determinação da espessura da camada bicarbonatada da pasta de cimento na região próxima da falha de ligação na interface com o aço foi realizada a partir de

imagens de MEV da seção transversal dos cilindros de pasta de cimento, conforme ilustra a Figura 4.9.

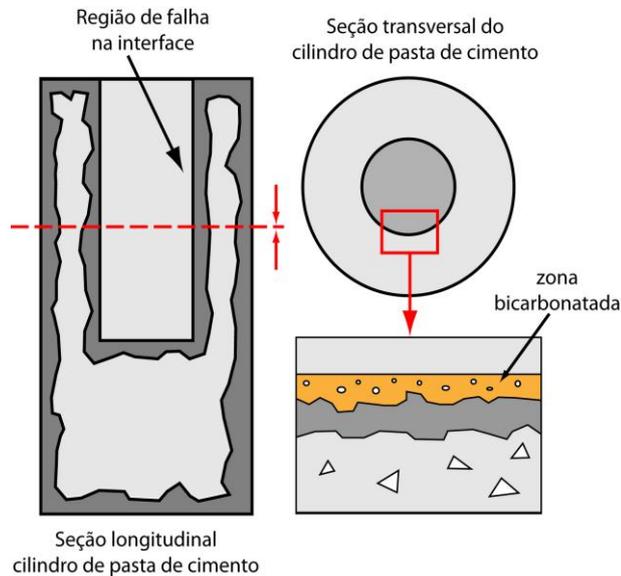


Figura 4.9. Desenho esquemático da região em que foi realizada a medida da camada bicarbonatada na seção transversal dos cilindros de pasta de cimento.

A determinação da espessura dos filmes de produtos de corrosão formados nos aços foi feita a partir de imagens das seções transversais dos núcleos de aço feitas no MEV, conforme apresenta a Figura 4.10. Além da espessura total do filme de produtos de corrosão, foram determinadas as espessuras das camadas externa e interna que compõem o filme.

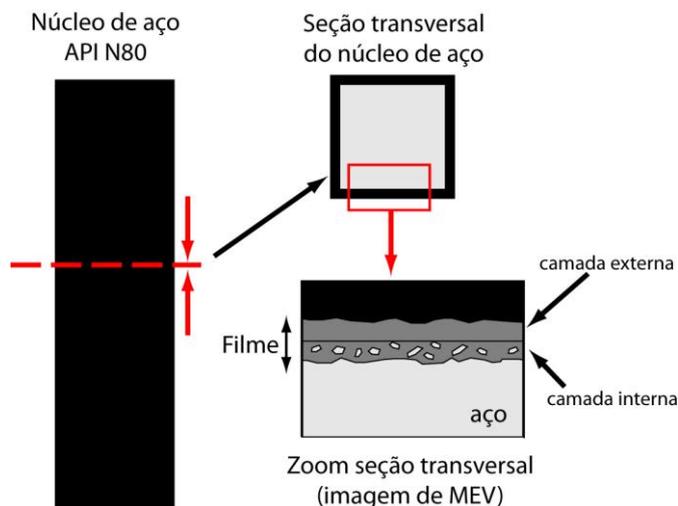


Figura 4.10. Desenho esquemático do corte dos núcleos de aço indicando a forma como foram feitas as medidas das camadas interna e externas dos filmes de produto de corrosão.

4.5.3. Ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica e monitoramento do potencial de circuito aberto

Após a finalização dos ensaios de degradação, os corpos de prova foram cortados longitudinalmente e os núcleos de aço foram removidos do seu interior, lavados com água deionizada e armazenados em dessecador com vácuo. O tempo entre a finalização dos ensaios de degradação e o início dos ensaios de polarização potenciodinâmica foi sempre o mesmo para todos os experimentos.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LAPEC - UFRGS) e o equipamento utilizado para a obtenção das curvas de polarização e monitoramento do potencial de circuito aberto foi um potenciostato/galvanostato da marca EG&G Princeton Applied Research, modelo 273A. A célula eletroquímica utilizada foi uma célula convencional de três eletrodos, com um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e um contra eletrodo de platina, conforme pode ser observado na Figura 4.11. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente em um meio padronizado, naturalmente aerado e não agitado, com uma concentração do eletrólito de 0,05 M de NaCl.

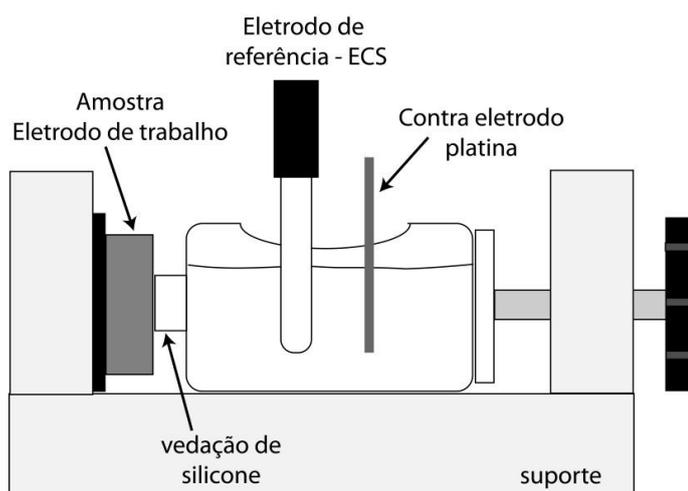


Figura 4.11. Desenho esquemático da célula de três eletrodos utilizada para o ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica.

Após a montagem do sistema da célula, a mesma foi preenchida com 200 mL da solução utilizada como eletrólito (0,05M NaCl) e o potencial de circuito aberto foi

monitorado durante a primeira hora de imersão, antes do ensaio de polarização, para observar a característica de estabilidade do filme de produtos de corrosão formados no processo de degradação por CO₂ em condições supercríticas. Finalizada a medida de potencial de circuito aberto, foram então obtidas as curvas de polarização com uma velocidade de varredura de 1 mV por segundo, de - 200 mV a + 300 mV em relação ao potencial de circuito aberto.

Os dados das medidas de polarização potenciodinâmica coletados foram tratados com o software CorrView™ para a obtenção do potencial de corrosão e da corrente de corrosão, bem como da resistência de polarização. As taxas de corrosão foram calculadas com base nos procedimentos da norma ASTM-G102 (2010) para avaliar a influência dos filmes de produto de corrosão nas taxas de corrosão.

Os ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica e seus resultados foram utilizados de forma complementar na investigação das características dos filmes de produtos de corrosão formados devido à interação com CO₂. Estes ensaios não foram realizados em condições iguais aos do ensaio de degradação pela dificuldade de reproduzir as condições no interior do reator, especialmente no que se refere a temperatura e a pressão. Contudo, salienta-se que as medidas eletroquímicas realizadas são dados qualitativos e fornecem informações importantes no que se refere à determinação da influência que os filmes de produto de corrosão exercem na resistência à corrosão do aço API N80.

4.5.4. Análise da solução salina sintética

As técnicas utilizadas para análise da solução salina antes e após a exposição dos corpos de prova aos meios contendo CO₂ foram a técnica de espectrometria de absorção atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) e a medida de pH. A técnica de ICP-OES foi utilizada para quantificar os íons Ca²⁺ e Fe²⁺ presentes em solução e se a variação das quantidades destes íons pode ser relacionada com os processos de degradação da pasta de cimento e de corrosão do aço (Wolyneec, 2003). As medidas do pH da solução foram feitas para obter informações a dissolução de componentes da pasta de cimento como o hidróxido de cálcio nos ensaios e as mesmas foram realizadas com um phmetro da marca

Digimed, modelo DM-22.

Para cada ensaio de degradação foram coletadas três amostras de solução salina. A primeira amostra foi coletada da solução inicial, antes de ser colocada no reator junto com os corpos de prova, a segunda foi coletada após o período de desoxigenação da solução com nitrogênio (após 2 horas de contato com os corpos de prova) e a última amostra foi coletada da solução final dos experimentos de degradação. Para a coleta da última amostra, a solução final de reação foi primeiramente filtrada com o uso de um sistema de vácuo com um papel filtro qualitativo número 3.

4.5.5. Análise dos carbonatos precipitados em solução pela técnica de análise térmica gravimétrica

A técnica de análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para analisar os precipitados sólidos formados na solução salina ao final de cada reação de degradação visando identificar a presença ou não de carbonatos de cálcio e/ou ferro, os quais são os principais produtos finais da reação do CO_2 com a pasta de cimento e com o aço. Os precipitados foram obtidos a partir da filtragem da solução conforme descrito anteriormente e o equipamento utilizado para a realização das análises termogravimétricas (TGA) foi um SDT Q-600 da marca TA instruments.

No capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos nos experimentos realizados, juntamente com as discussões pertinentes em cada técnica de caracterização aplicadas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização da pasta de cimento na região de interface com o aço após os ensaios de degradação em meios supercríticos

A Figura 5.1 apresenta as seções longitudinais dos cilindros de pasta de cimento (após remoção do núcleo de aço) para todos os tempos de ensaio realizados. Pode-se observar que ambos os meios contendo CO_2 promovem alterações químicas na pasta de cimento pela formação de uma camada de coloração mais escura na periferia dos cilindros de cimento, tanto na região da falha na interface pasta de cimento-aço quanto na periferia externa dos cilindros. Esta camada de coloração escura é uma camada quimicamente alterada pela reação com CO_2 .

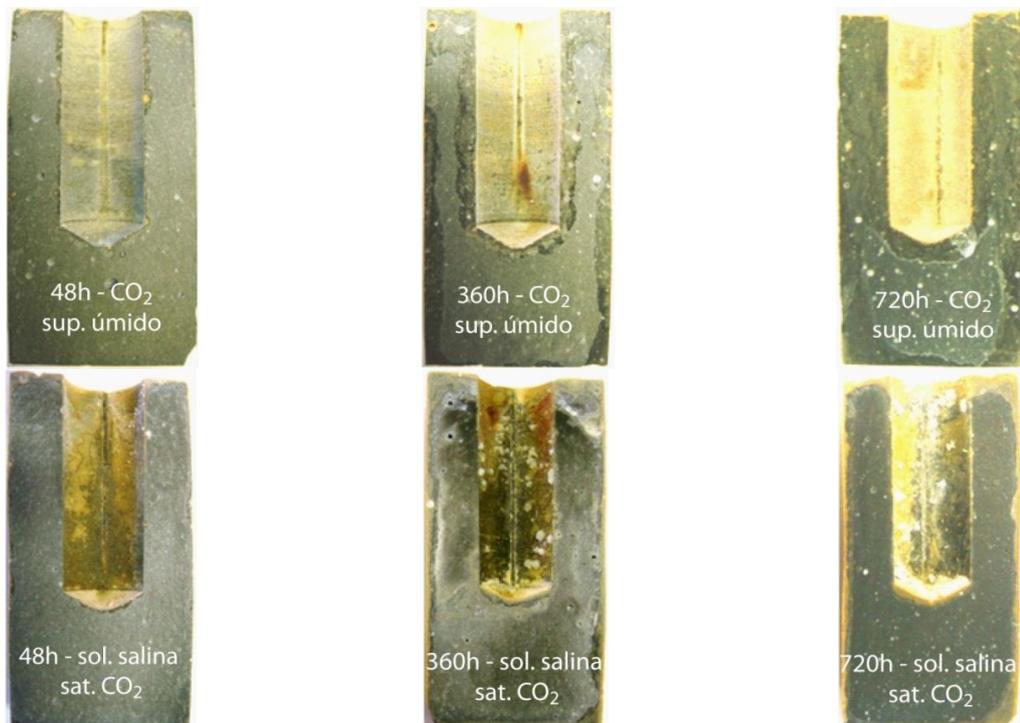


Figura 5.1. Seção longitudinal dos cilindros de pasta de cimento expostos aos meios de degradação de CO_2 supercrítico úmido e solução salina saturada com CO_2 pelos tempos de 48 horas, 360 horas e 720 horas.

Uma ampliação da camada alterada quimicamente pela reação com CO_2 é apresentada na Figura 5.2, evidenciando que esta é constituída pelas zonas carbonatada e bicarbonatada, conforme tem sido relatado pela literatura (Barlet-Gouédard, 2007; Dalla Vecchia, 2009; Duguid, 2005; 2007; 2010; Kutchko, 2007).

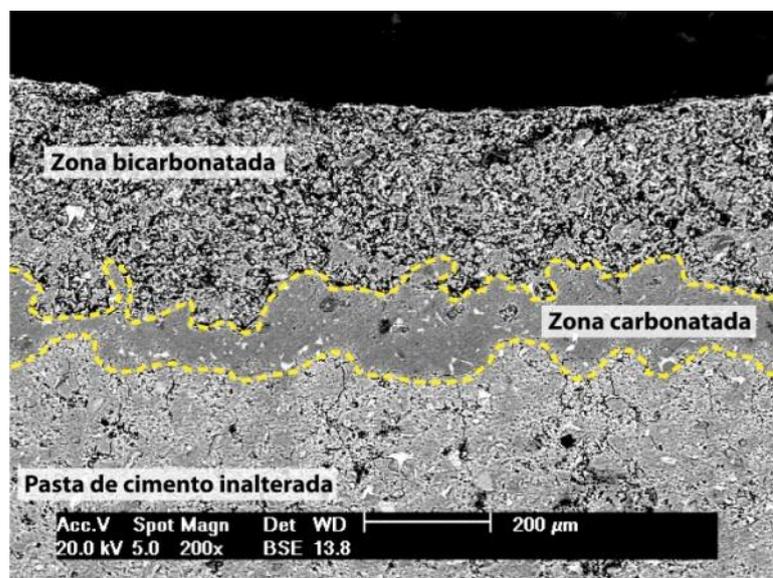


Figura 5.2. Detalhe da camada alterada quimicamente apresentando as zonas carbonatada e bicarbonatada.

A região dos cilindros de pasta de cimento que foi estudada neste trabalho foi a região dos corpos de provas que estiveram próximas ao aço durante o tempo de exposição aos meios de degradação, caracterizando a região de falha ligação na interface entre a pasta de cimento e o aço. A profundidade média da camada quimicamente alterada (zona bicarbonatada + zona carbonatada) nesta região para o tempo de 48 horas de reação foi de 0,45 mm para o meio em CO_2 supercrítico úmido e 0,35 mm para o meio de solução salina saturada com CO_2 . Para o tempo de 360 horas de reação, as espessuras médias das camadas quimicamente alteradas foram de 2,02 mm para o meio de CO_2 supercrítico úmido e de 0,89 mm para o meio de solução salina saturada com CO_2 . No tempo de 720 horas de reação, as espessuras da camada alterada quimicamente médias foram de 2,64 mm no meio de CO_2 supercrítico úmido e o meio de solução salina saturada com CO_2 as camadas variaram apresentaram valor máximo de 0,91 mm.

As ordens de grandeza da espessura dessas camadas estão de acordo com os dados obtidos em trabalhos anteriores (Dalla Vecchia, 2009) e com os

encontrados na literatura por Barlet-Gouédard et al. (2007). Além disso, a profundidade média da camada alterada quimicamente aumenta com o tempo de exposição em ambos os meios de degradação e o meio de CO₂ supercrítico úmido produziu camadas alteradas quimicamente mais profundas que o meio de solução salina saturada com CO₂. Esta observação está também de acordo com Kutchuko et al. (2007) que encontrou espessura um pouco maior para reação em CO₂ supercrítico úmido.

A Figura 5.3 apresenta os valores da espessura média da camada quimicamente alterada com os seus respectivos desvios-padrão. Juntamente com os valores são apresentadas duas equações de tendência logarítmica, cujo comportamento é um indicativo que a degradação da pasta de cimento por CO₂ pode ser regida por difusão, como observado por Duguid (2009).

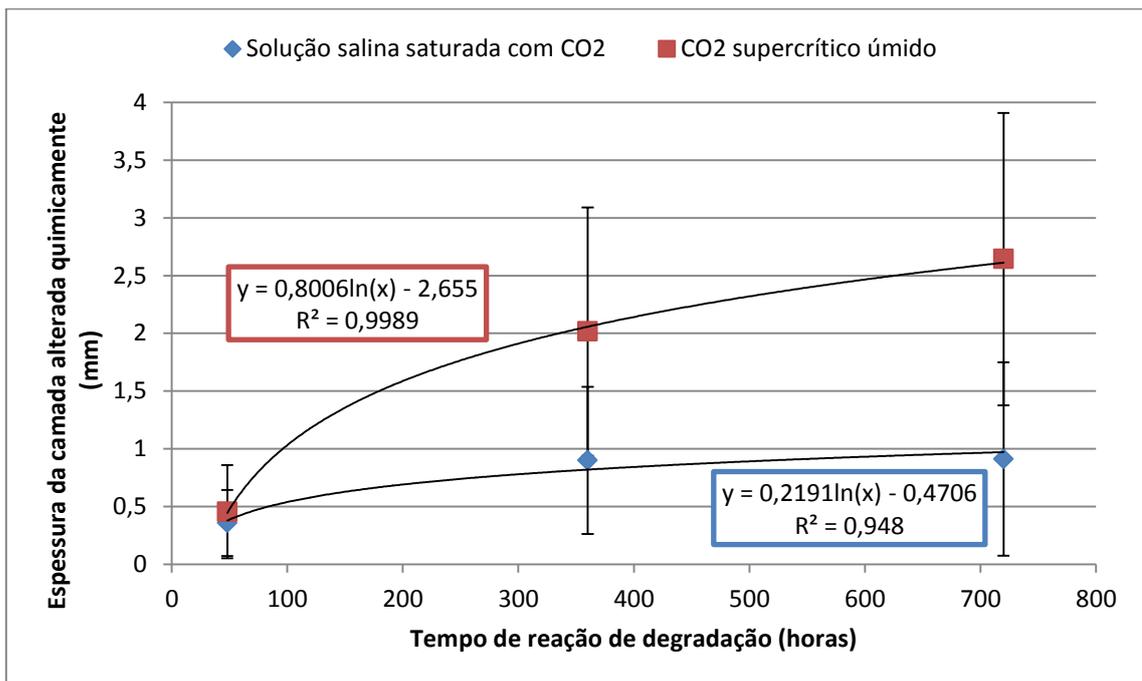


Figura 5.3. Profundidade média da camada quimicamente alterada dos cilindros de pasta na região da falha de interface para os meios de CO₂ supercrítico úmido e solução salina saturada com CO₂.

Na Figura 5.4 é apresentada uma imagem de uma seção transversal de um cilindro de pasta de cimento que foi exposto ao meio de solução salina saturada com CO₂ por um tempo de 720 horas, no qual são destacadas as regiões 1 (sem ligação da pasta de cimento com o aço) e 2 (com ligação da pasta de cimento com aço). Neste caso, não se evidenciou o processo de degradação da pasta de cimento na

região em que a interface entre pasta de cimento e aço que possui um bom contato físico (região 2). Também não foi evidente a degradação da pasta de cimento nos corpos de prova confeccionados sem falha de ligação na interface entre o aço e a pasta de cimento, conforme pode ser visto na Figura 5.5.

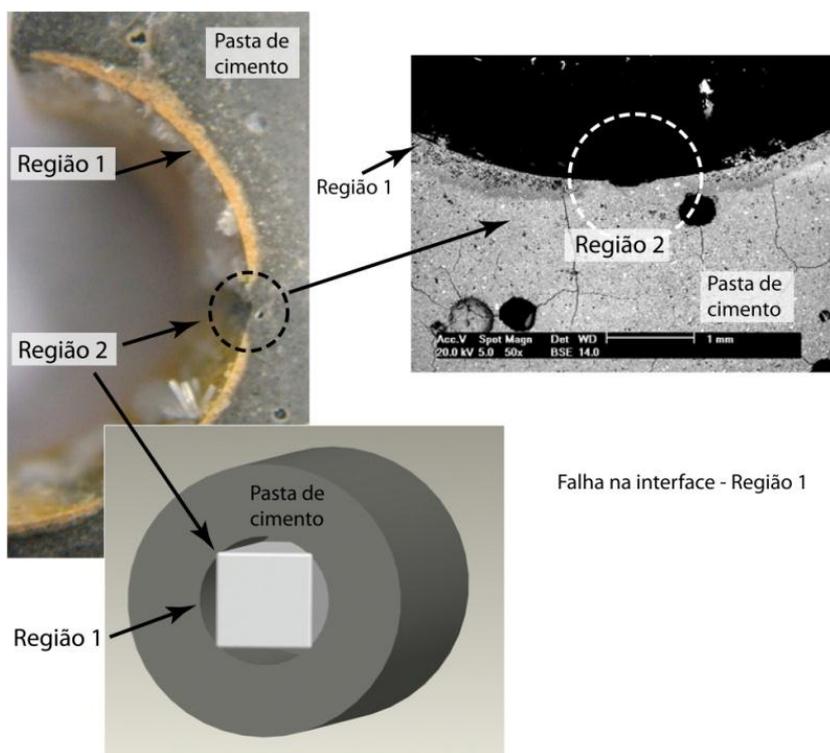


Figura 5.4. Detalhe da pasta de cimento na região da interface sem e com o contato físico com o aço.

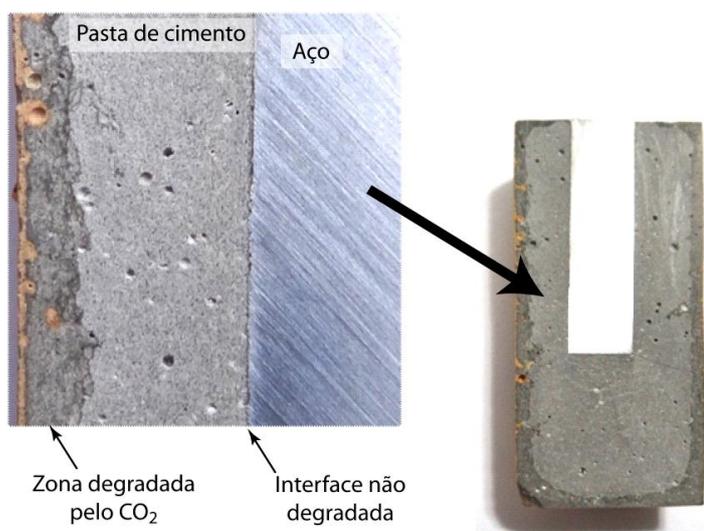


Figura 5.5. Seção longitudinal de um corpo de prova sem falha de ligação na interface pasta de cimento – aço exposto por 168 horas ao meio de água deionizada saturada com CO_2 supercrítico.

Estes resultados concordam com os obtidos por Bachu et al. (2009) e com os estudos de campo de Carey et al. (2007) e Crolet et al. (2010) que observaram que quando existe uma boa ligação entre a pasta de cimento e o aço, a interface permanece protegida do meio e o processo de degradação não ocorre ou ocorre com uma velocidade muito inferior àquela que é observada em uma falha.

Para a avaliação do nível de degradação da pasta de cimento foi utilizada como referência a medida da zona bicarbonatada feita na seção transversal, pois a reação de bicarbonatação é considerada a reação crítica para a pasta de cimento em um processo de degradação por CO₂ supercrítico, formando uma região de alta porosidade que pode permitir o fluxo de CO₂ na região da interface e expor o aço de revestimento do poço ao meio corrosivo formado pelo CO₂ (Bachu, 2009; Carey 2010; Loizzo, 2009; Kutchko, 2007).

A Figura 5.6 apresenta imagens de MEV da seção transversal da pasta de cimento próximo à interface com o aço, após a exposição à diferentes tempos de degradação nos meios de CO₂ supercrítico úmido e de solução salina saturada com CO₂, mostrando a profundidade da zona bicarbonatada e a Figura 5.7 mostra o gráfico com as respectivas espessuras médias da zona bicarbonatada em função do tempo de exposição.

Pode-se verificar nas Figuras 5.6a e 5.6b que para um tempo de ensaio de degradação relativamente curto (48 horas) não é possível observar nitidamente a ocorrência de uma zona de alta porosidade que é característica da zona bicarbonatada na região da interface com o aço, independentemente do meio de degradação. Como apresentado anteriormente, a camada quimicamente alterada em 48 h de reação foi 0,45 mm para o meio em CO₂ supercrítico úmido e 0,35 mm para o meio de solução salina saturada com CO₂, sendo então estas camadas constituídas basicamente de carbonatos precipitados nos poros do cimento (zona carbonatada).

Contudo, para o tempo intermediário de 360 horas de degradação, observou-se que o processo de bicarbonatação, ou seja, dissolução dos carbonatos anteriormente formados encontra-se em estado inicial no meio de CO₂ supercrítico

úmido (Figura 5.6c), mas não iniciou ainda para o meio de solução salina saturada com CO_2 . Observa-se também na imagem de MEV da Figura 5.6d que para o caso da pasta de cimento exposta à solução salina saturada com CO_2 a presença de uma zona carbonatada densa e nítida devido fechamento dos poros da matriz da pasta de cimento com carbonatos.

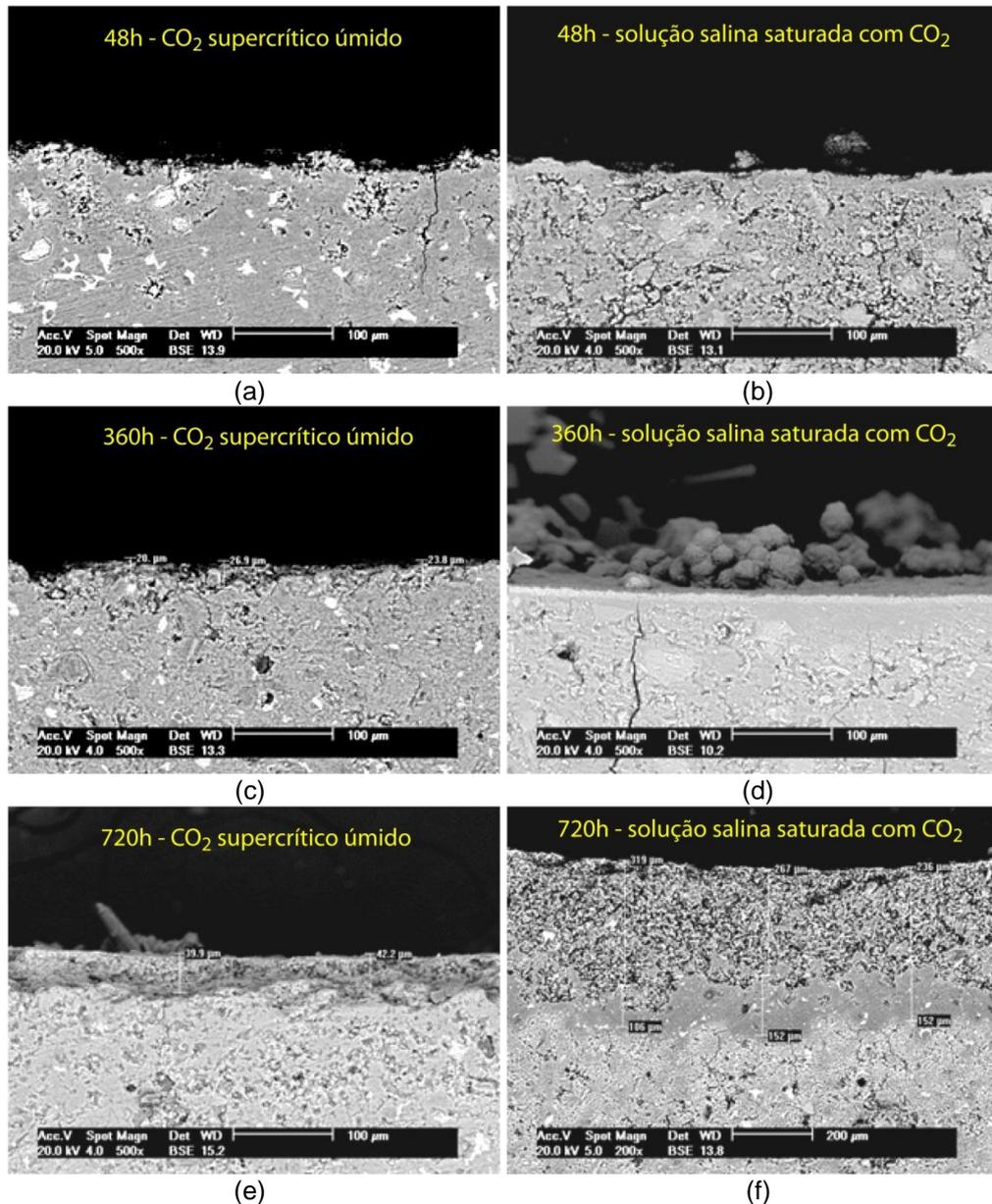


Figura 5.6. Imagens evidenciando a profundidade da zona bicarbonatada na região da interface com o aço.

Para o tempo de 360 horas de reação, as espessuras médias das camadas quimicamente alteradas foram de 2,02 mm para o meio de CO_2 supercrítico úmido, apresentando apenas 0,029 mm de espessura da zona bicarbonatada (~1,5% de

toda a espessura da camada alterada quimicamente). Já para o meio de solução salina saturada com CO_2 , a espessura da camada alterada quimicamente, que é 0,89 mm, é constituída praticamente em sua totalidade pela zona carbonatada. No ensaio de degradação de longa duração (720 horas), observa-se que a reação de bicarbonatação da pasta de cimento na falha da interface com o aço no meio de CO_2 supercrítico úmido progrediu e apresentou zonas bicarbonatadas de maiores espessuras que as observadas após 360 horas de reação. No tempo de 720 horas de reação, as espessuras da camada alterada quimicamente médias foram de 2,64 mm para o meio de CO_2 supercrítico úmido da qual apenas 0,03 mm é de bicarbonatada (~1%) e para o meio de solução salina saturada com CO_2 as camadas apresentaram um valor médio de 0,91 mm da qual 0,29 mm é de zona bicarbonatada (correspondendo ~32% da espessura total).

Os resultados acima descritos indicam que a dissolução dos carbonatos anteriormente precipitados nos poros do cimento (processo de bicarbonatação) inicia com tempos mais curtos de exposição da pasta de cimento ao CO_2 supercrítico úmido, mas progride mais lentamente com o tempo quando comparado o meio de solução salina saturada com CO_2 . Isto pode estar associado com o fato de que o meio de CO_2 supercrítico úmido apresenta inicialmente alta reatividade pela grande quantidade de CO_2 que disponibiliza para as reações químicas. Com a água presente nos poros da pasta de cimento e com a umidade presente no meio de CO_2 supercrítico, à medida que o gás úmido se difunde para dentro da matriz da pasta de cimento e são atingidas as condições necessárias para formação de íons carbonato e bicarbonato ocorre então a precipitação de carbonatos de cálcio, os quais constituem a zona carbonatada (Kutchko, 2007; Barlet-Gouédard, 2007).

No caso do meio de solução salina saturada com CO_2 , o fato da dissolução dos carbonatos ocorrer somente em tempos mais longos (720 horas) e produzir uma profundidade de zona bicarbonatada significativamente maior que a medida no meio de CO_2 supercrítico úmido pode estar associado com a solubilidade limitada do CO_2 em soluções salinas, ou seja, com a quantidade e disponibilidade de íons presentes na solução, os quais, conforme comentado anteriormente, influenciam na dinâmica do processo de degradação (Duguid, 2005; 2007; 2010; Kutchko, 2007; Barlet-Gouédard, 2007). Inicialmente, quando na solução existem quantidades

significativas de íons (Ca, Mg, Fe, entre outros), provenientes tanto da dissolução de componentes da pasta de cimento e do aço quanto da solução original, a solubilidade do CO_2 é reduzida e os produtos da dissociação do ácido carbônico reagem preferencialmente com estes íons, fazendo com que sais sejam precipitados tanto em solução quanto na superfície e nos poros da pasta de cimento (formando a zona carbonatada). Outro fator que deve ser considerado é que antes da injeção do CO_2 existem grandes quantidades íons OH^- em solução proveniente da dissolução do hidróxido de cálcio (portlandita) da pasta de cimento, os quais ajudam a manter o pH da solução elevado, favorecendo a precipitação e estabilidade de sais como os carbonatos de cálcio. Quanto maior esta reserva alcalina, menor a velocidade do processo de bicarbonatação. Na medida em que os íons em solução são consumidos pelas reações e vão sendo esgotados pela constante dissolução do CO_2 no meio aquoso, a acidificação do meio intensifica-se e inicia o processo de bicarbonatação da pasta de cimento, resultando no crescimento da zona bicarbonatada a partir da dissolução dos componentes da pasta de cimento (Duguid, 2005; 2007; 2010; Kutcho, 2007; Barlet-Gouédard, 2007). Este comportamento pode ser observado na Figura 5.7.

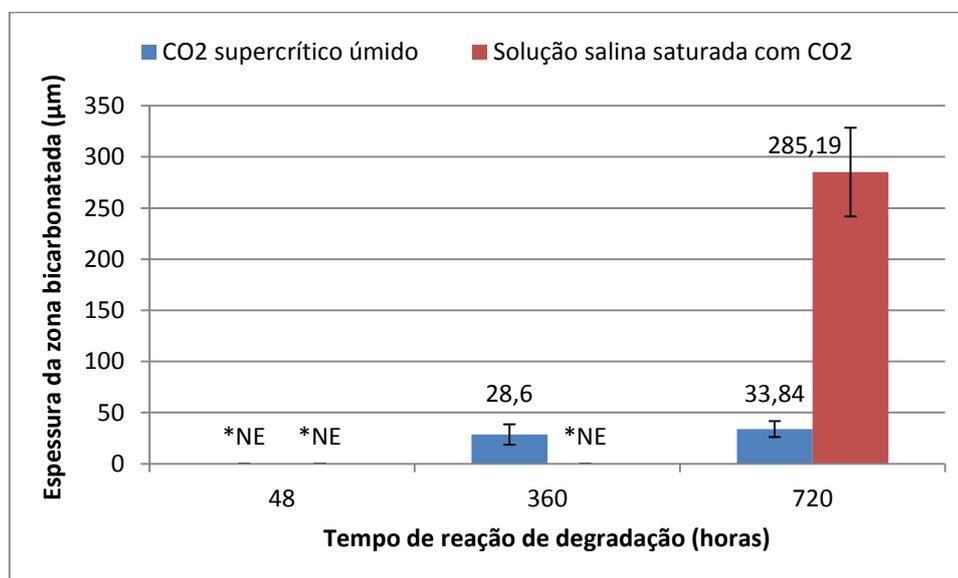


Figura 5.7. Profundidade da zona bicarbonatada da pasta de cimento na interface com o aço em ambos os meios de degradação. *NE = não evidenciado.

O perfil obtido por EDS da quantidade de cálcio, silício, carbono, ferro e oxigênio a partir da pasta de cimento inalterada, passando pela região alterada quimicamente, até a interface com o aço é apresentado na Figura 5.7. O ponto

número 1 corresponde ao início da zona carbonatada, o ponto número 2 corresponde ao início da zona bicarbonatada e o ponto número 3 é a periferia do cilindro de pasta de cimento na região de falha na interface pasta de cimento-aço.

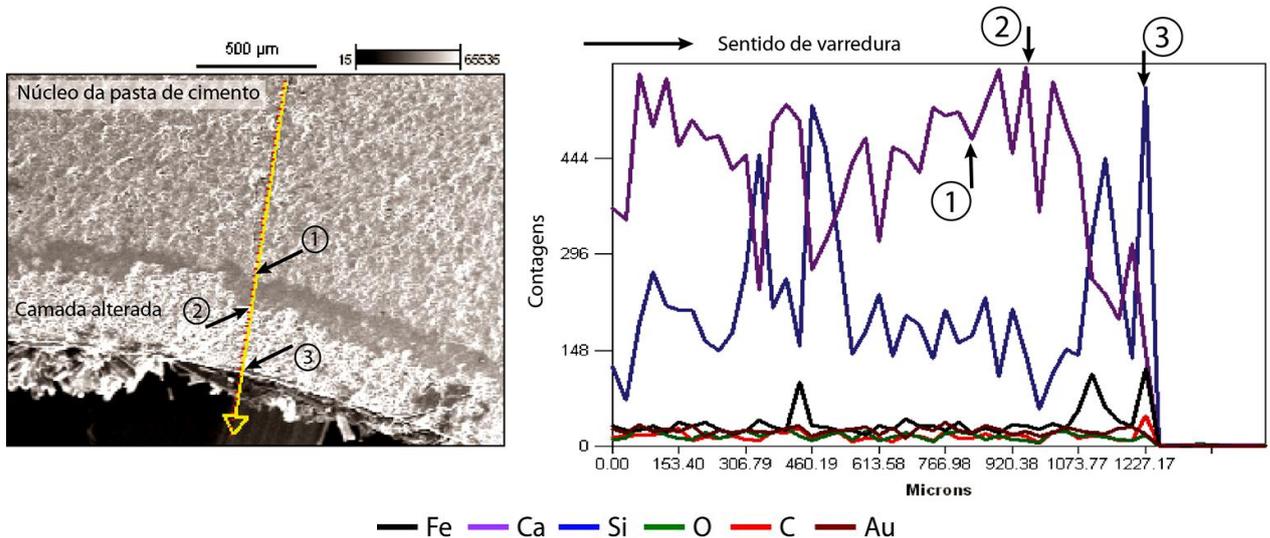


Figura 5.8. Perfil de composição elemental (Ca, Si, C, Fe e O) obtido a partir da pasta de cimento inalterada passando pela região alterada quimicamente até a interface com o aço: (1) início da zona carbonatada, (2) início da zona bicarbonatada e (3) pasta de cimento na região de falha na interface com o aço. Corpo de prova exposto por 720 horas no meio de solução salina saturada com CO_2 .

Pode-se observar que imediatamente antes da zona carbonatada ocorre uma redução do conteúdo de cálcio em relação à pasta de cimento inalterada e aumento no teor de silício, indicando que ocorreu a dissolução da portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). A partir do ponto 1 o teor de cálcio apresenta uma tendência de elevação até o ponto 2 devido ao processo de carbonatação. Porém à medida que se avança em direção à falha na interface (ponto 3) dentro da zona bicarbonatada, após o ponto 2 o teor de cálcio reduz e o conteúdo de silício aumenta devido ao processo de bicarbonatação que envolve a dissolução dos carbonatos anteriormente precipitados levando também à formação de sílica amorfa (Duguid, 2005; 2007; 2010; Kutchko, 2007; Barlet-Gouédard, 2007). Pode-se observar também que os teores de ferro tendem a se elevar à medida que aproxima-se da região de falha na interface, provavelmente decorrente da migração deste elemento devido a corrosão do aço.

Na Figura 5.9 é apresentado o detalhe da superfície da pasta de cimento na região da falha na interface com o aço para cada tempo de reação estudado.

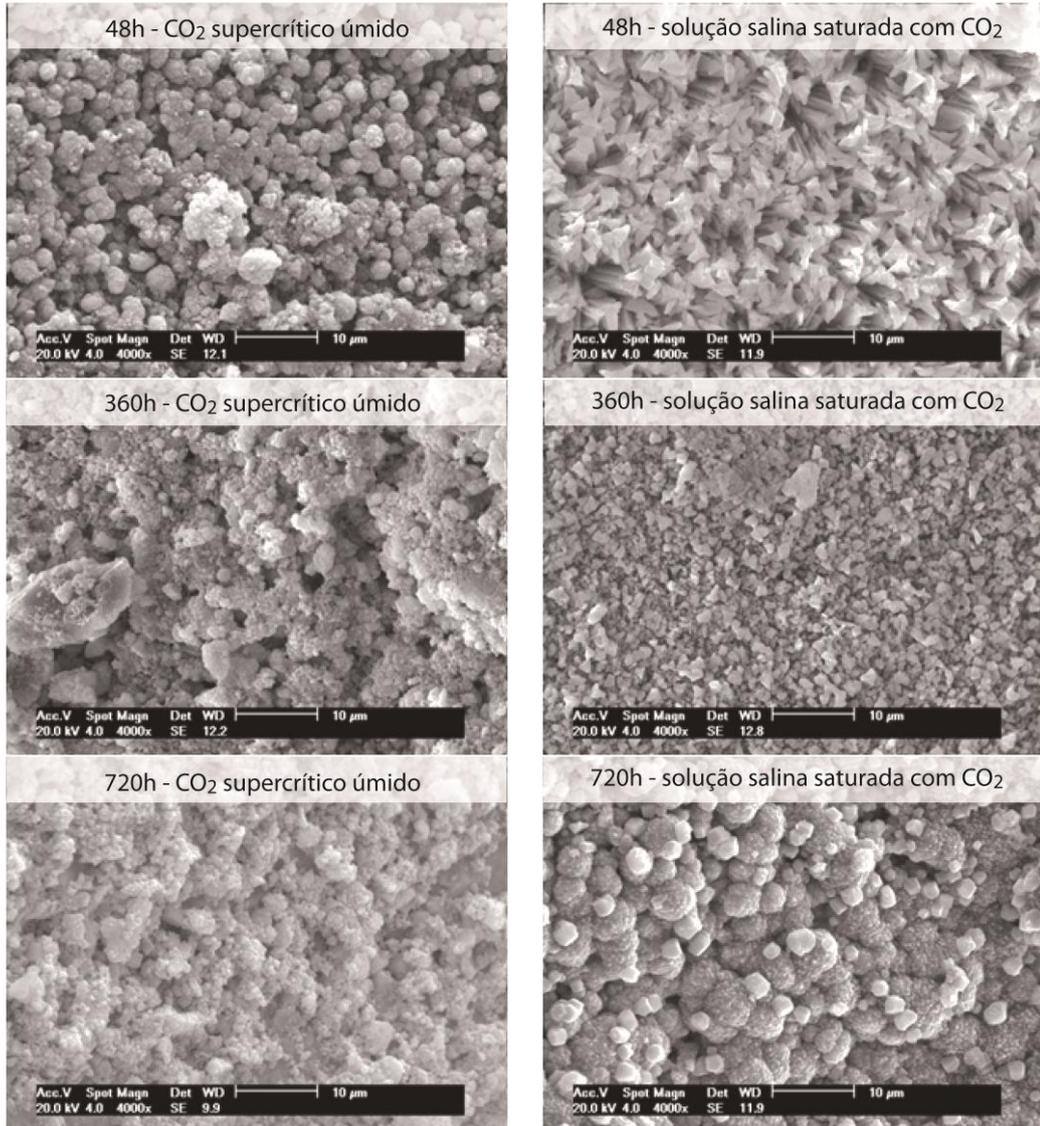


Figura 5.9. Detalhe da superfície do cimento na interface com o aço nas diferentes condições de ensaios na presença de CO₂.

É possível observar que as superfícies da pasta de cimento na região de falha de ligação da interface com o aço apresentam precipitados cujas morfologias variam com o tempo de exposição ao CO₂ e com o meio de degradação em que a pasta de cimento foi submetida. Observa-se também que existem indicações de dissolução dos cristais com o passar do tempo em ambos os meios de degradação. Entretanto, não é possível identificar um comportamento bem definido para os meios estudados que caracterize estas alterações ao longo do tempo.

Com o objetivo de identificar o tipo de precipitados cristalinos e a composição elementar na superfície da pasta de cimento na região da falha na interface foi

realizada a análise por EDS nas imagens apresentadas na Figura 5.9. A composição elementar do cimento na região de falha na interface (região em que não havia contato físico com o aço - região 1) para os dois meios de degradação é apresentada na Figura 5.10. Pode-se observar com base na composição elementar que os precipitados presentes na superfície da pasta de cimento são provavelmente compostos por carbonatos mistos de cálcio e ferro (Tavares, 2010).

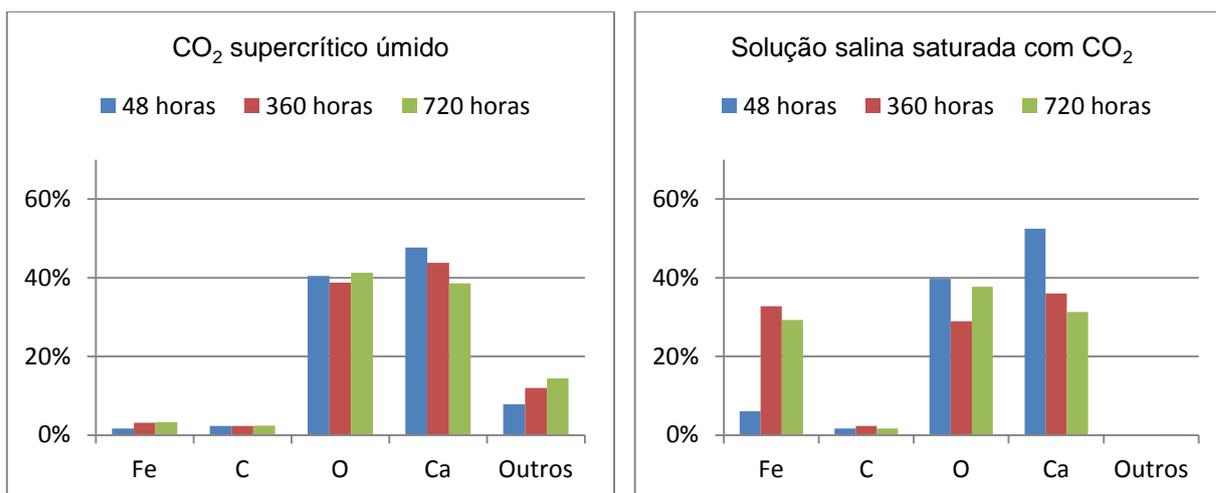


Figura 5.10. Composição elementar obtida por EDS da pasta de cimento na interface com o aço na região em que não havia contato com o aço (região 1).

Pode-se observar também que o conteúdo de ferro aumenta ao longo do tempo exposição aos meios de degradação e que em solução salina saturada com CO₂ esta variação é mais significativa que em CO₂ supercrítico úmido. Como a principal fonte de ferro no sistema é o núcleo de aço, o aumento deste elemento na pasta de cimento evidencia que o ferro do aço e/ou dos filmes de produto de corrosão estão dissolvendo, e este está se ligando aos íons de cálcio e carbonato para a formação dos carbonatos complexos. A presença de ferro na superfície da pasta de cimento está em concordância com o resultado observado no EDS em linha apresentado na Figura 5.8 e observa-se também que a maior quantidade de ferro em solução salina saturada com CO₂ está relacionada com o meio aquoso que promove uma maior dissolução e mobilidade dos íons de ferro no sistema.

Referente ao cálcio, observa-se que existe uma tendência de redução do seu conteúdo ao longo do tempo de reação em ambos os meios de degradação. Este resultado está de acordo com as imagens observadas por microscopia eletrônica de

varredura, o qual é um indicativo que o ataque ácido promovido pelo CO_2 deteriora a região da pasta de cimento que está em contato com a solução pelo consumo do cálcio dos produtos hidratados do cimento, resultando numa região de alta porosidade como pode ser visualizada na Figuras 5.6.

A composição elementar da pasta de cimento na região de interface que apresenta boa ligação com o aço (região 2) também foi analisada por EDS e é apresentada na Figura 5.11. Nesta região também observa-se que em ambos os meios de degradação ocorre a precipitação de carbonatos mistos de ferro e cálcio e que igualmente ocorre um aumento mais significativo do conteúdo do elemento ferro ao longo do tempo de reação em solução salina saturada com CO_2 que em CO_2 supercrítico úmido. Nesta região também é observado que o conteúdo de cálcio reduz ao longo do tempo de reação pela dissolução e consumo dos produtos ricos em cálcio na superfície de exposição ao CO_2 .

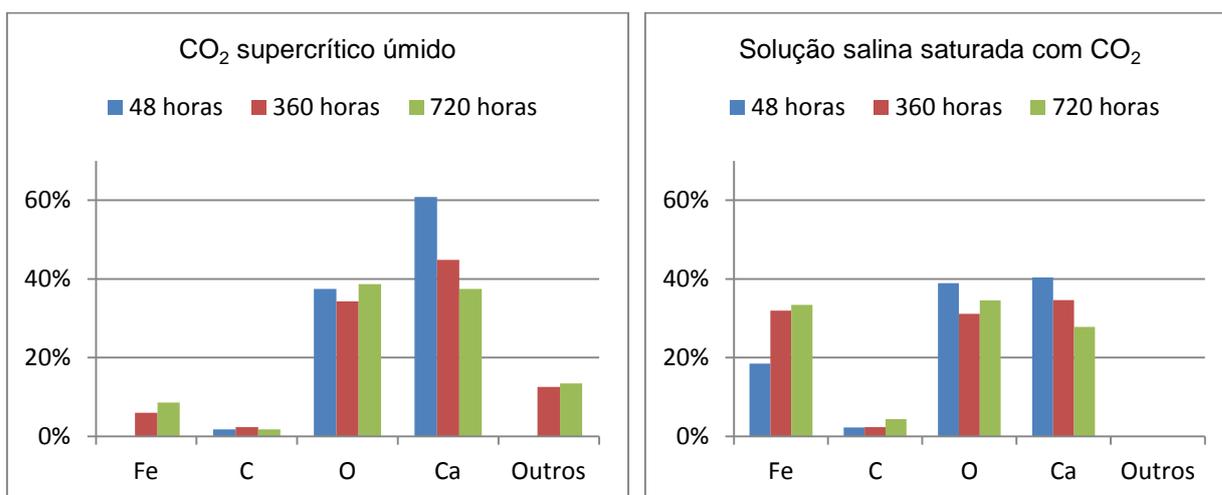


Figura 5.11. Composição elementar obtida por EDS da pasta de cimento na interface com o aço na região de contato com o aço (região 2).

Mesmo considerando que a técnica de energia dispersiva de raios - X é uma técnica semi-quantitativa, foi possível identificar uma variação na composição elementar na superfície da pasta de cimento pelo consumo de cálcio em meios ricos em CO_2 e que o elemento ferro é dissolvido do aço causando um aumento da sua concentração na pasta de cimento, principalmente onde o cimento está em contato físico com o aço. Analisando-se ainda as imagens das seções transversais da pasta de cimento após os ensaios de degradação, pode-se observar que em tempos

curtos de reação a camada degradada (zona bicarbonatada) não foi evidente, contudo já foi possível verificar que ocorre o incremento do conteúdo de ferro na região de interface, principalmente no meio de solução salina saturada com CO_2 . Estes resultados estão de acordo com Carey et al. (2010) que relataram que quando o aço e o cimento estão presentes em um mesmo meio reacional aquoso ocorre uma reação preferencial de dissolução anódica do ferro, sendo este prioritariamente atacado pelo meio.

5.2. Caracterização dos filmes de produto de corrosão formados no aço após os ensaios de degradação supercríticos

A Figura 5.12 apresenta imagens dos núcleos de aço após a reação de degradação por CO_2 na presença de cimento para os meios de CO_2 supercrítico úmido e solução salina saturada com CO_2 e é possível observar mudanças macroscópicas ao longo dos tempos de reação em ambos os meios de degradação.

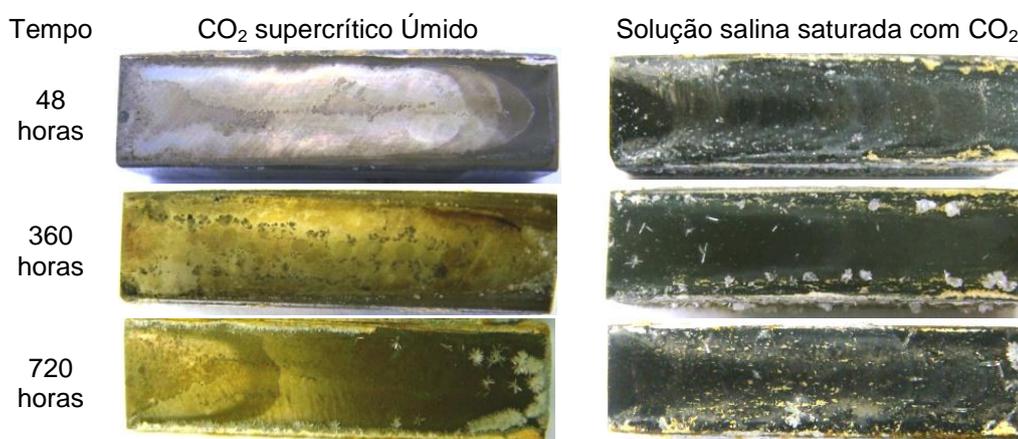


Figura 5.12. Imagens dos núcleos de aço evidenciando a variação de coloração dos mesmos em função de meio de degradação.

Para o meio de CO_2 supercrítico úmido observa-se que em tempos curtos de ensaio (48 horas) o aço apresenta pouca mudança em sua coloração em relação a uma amostra lixada, indicando que até este tempo ocorreu pouca interação do meio com o aço. Em tempos intermediários (360 horas) e longos (720 horas) de ensaio de degradação, o aço possui coloração amarelada e é possível observar que à medida que o tempo evolui ocorre uma maior precipitação de carbonatos de cálcio (regiões brancas) em sua superfície, principalmente para o tempo de 720 horas. Os núcleos

de aço dos corpos de prova que permaneceram em contato com a solução salina saturada com CO_2 durante o ensaio de degradação, independentemente do tempo de degradação, apresentaram coloração preta e também a presença de precipitados de carbonato de cálcio em sua superfície (cristais brancos). A alteração da coloração dos núcleos de aço indica a presença de um filme de produtos de corrosão.

A Figura 5.13 apresenta as imagens de MEV das seções transversais dos núcleos de aço em ambos os meios de degradação. Esta análise foi realizada para obter a medida da espessura dos filmes de produto de corrosão, bem como observar as características morfológicas dos mesmos.

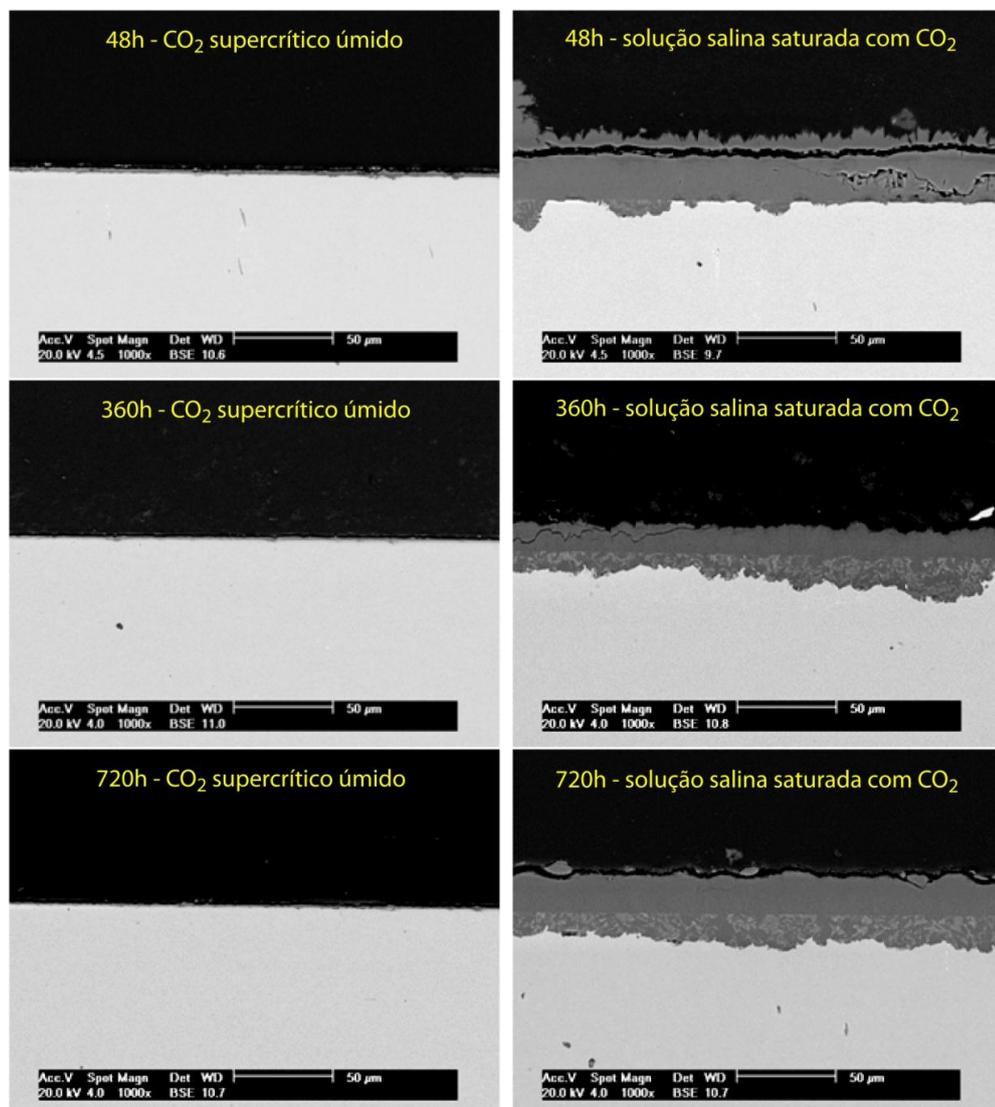


Figura 5.13. Imagens de MEV das seções transversais dos núcleos de aços dos corpos de prova nos dois meios de degradação, mostrando o filme de produtos de corrosão formados ao longo dos tempos de degradação na presença da pasta de cimento.

Observa-se (Figura 5.13) que para o meio de CO_2 supercrítico úmido os núcleos de aço possuem espessuras de filmes de produto de corrosão menores que em solução salina saturada com CO_2 , evidenciando que o meio de CO_2 supercrítico úmido proporciona uma menor reatividade química.

Para os núcleos de aço que foram expostos ao meio de solução salina saturada com CO_2 pode-se observar que estes possuem um filme de produtos de corrosão formados por duas camadas. Estas camadas foram nomeadas de camada externa, que está depositada sobre a superfície do aço e a camada interna, que avança da superfície do aço em direção ao centro do mesmo, como pode ser observado na Figura 5.14.

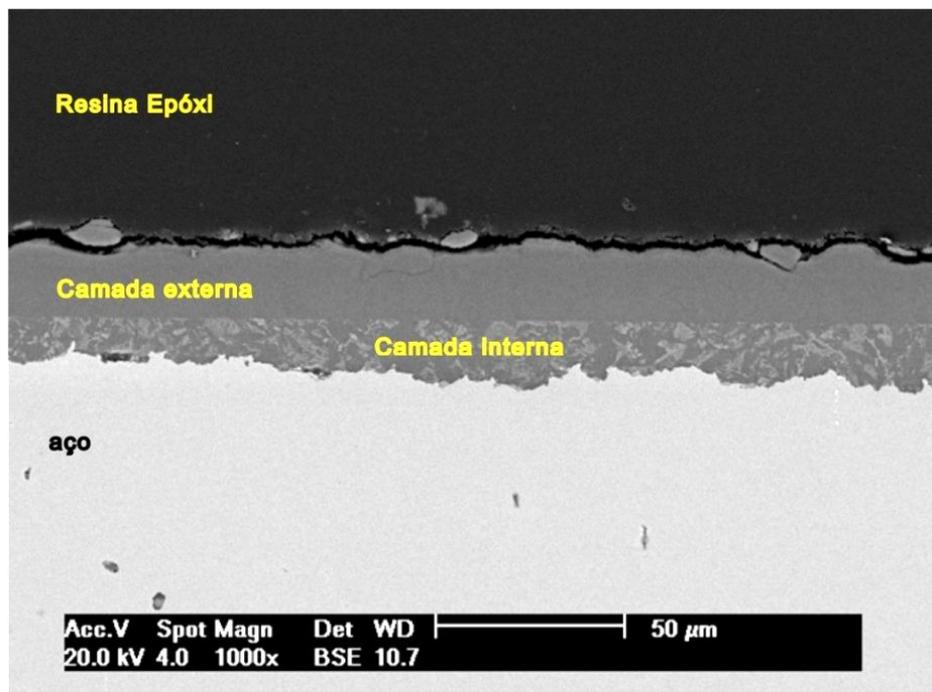


Figura 5.14. Imagens de MEV da seção transversal do núcleo de aço que foi exposto ao meio de solução salina saturada com CO_2 por um tempo de 720 horas, destacando as camadas que compõem o filme de produto de corrosão.

A camada interna foi observada somente nos filmes de produtos de corrosão formados em solução salina saturada com CO_2 e não é uniforme devido à corrosão preferencial (transgranular) da ferrita. A camada externa foi observada em todos os núcleos de aço (Figura 5.13) e tem espessura mais uniforme que a camada interna, independente do meio de degradação.

As espessuras das camadas externas dos filmes de produto de corrosão para ambos os meios de degradação, bem como seus respectivos desvios-padrão são apresentadas na Figura 5.15.

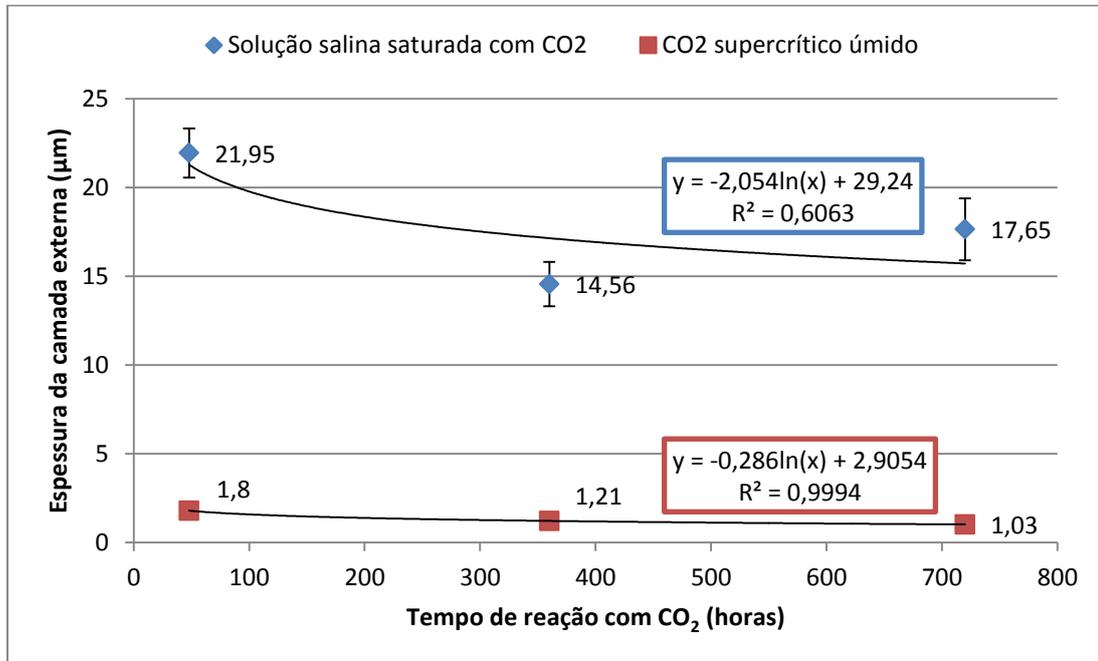


Figura 5.15. Espessura da camada externa dos filmes de produto de corrosão depositados sobre a superfície dos aços ao longo do tempo nos diferentes meios de degradação.

Pode ser observado (Figura 5.15) que em ambos os meios de degradação a espessura da camada externa dos filmes é maior nos tempos iniciais de reação (48 horas), apresentando uma tendência de redução com o tempo de reação com o CO₂. Além disso, as espessuras da camada externa nos núcleos submetidos ao meio de solução salina saturada com CO₂ são aproximadamente 1 ordem de magnitude maior que em CO₂ supercrítico úmido, indicando maior reatividade deste meio. As espessuras dos filmes de produtos de corrosão obtidos no meio de solução salina saturada com CO₂ possuem valores aproximados aos obtidos por Carey et al. (2010).

Para as amostras dos núcleos de aço expostos ao meio de solução salina saturada com CO₂ (Figura 5.13) observa-se o aumento da espessura da camada interna do filme de produto de corrosão com o aumento do tempo de reação com o CO₂. A Figura 5.16 mostra as espessuras das camadas internas dos filmes de produto de corrosão dos núcleos de aço formados em solução salina saturada com

CO₂, juntamente com os valores da espessura da camada externa e da espessura total do filme de produtos de corrosão (composto pela soma das médias das espessuras das camadas externas e internas).

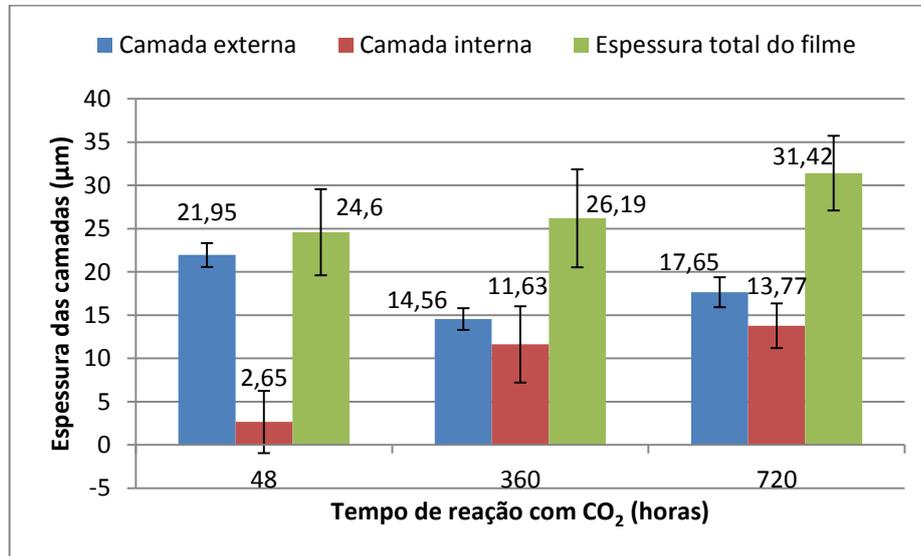


Figura 5.16. Espessura das camadas externa, interna e total dos filmes de produto de corrosão dos núcleos de aços ao longo do tempo no meio de solução salina saturada com CO₂.

À medida que o tempo de exposição ao meio de degradação em solução salina saturada com CO₂ aumenta, a espessura da camada interna tende a aumentar o seu valor médio. Mesmo que a espessura da camada externa apresente uma tendência de redução, a espessura total do filme de produtos de corrosão (soma das camadas externa e interna) aumenta ao longo do tempo de reação com o CO₂. Este comportamento indica que a camada externa é um resultado da precipitação de produtos de corrosão e é depositada no início do processo de corrosão. Ao longo do tempo de exposição, o meio ácido consegue permear o filme depositado sobre a superfície fazendo com que o processo de corrosão ocorra abaixo da camada externa, formando assim a camada interna. Este comportamento foi também observado por Nesic et al. (2007), que afirma que o sistema pode continuar sofrendo o processo de corrosão mesmo com a presença de filmes de produtos de corrosão. Além disso, a oscilação do crescimento da espessura da camada externa do produto de corrosão com o tempo de imersão (Figura 5.16) indica que a mesma pode estar sofrendo processos de dissolução e reprecipitação do filme. Esse comportamento ocasionará perda de massa do material e influenciará nas taxas de corrosão desenvolvidas.

Na Figura 5.17 é apresentada uma ampliação da camada interna do filme de produtos de corrosão, na qual pode ser observada a presença de “esqueletos” de cementita como resultado da dissolução preferencial da ferrita da matriz do aço em relação à cementita (Fe_3C). Uma análise de composição elementar foi realizada com o uso da técnica de EDS na região dos esqueletos de cementita (regiões claras da imagem – círculo azul) e na região entre os mesmos (que anteriormente era composta por grãos de ferrita – círculo vermelho).

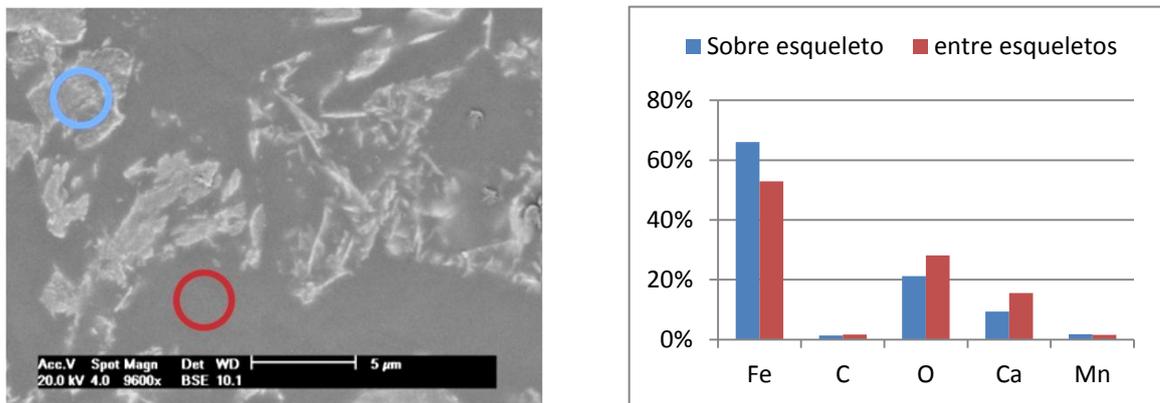


Figura 5.17. Detalhe da camada interna e composição elementar obtida por EDS do filme de produto de corrosão sobre o esqueleto de cementita (círculo azul) e entre os esqueletos (círculo vermelho).

Os resultados de EDS apontam que os elementos presentes em ambas as regiões são o ferro, o cálcio, o carbono, o oxigênio e o manganês. A presença destes elementos indica a formação de carbonatos com composição mista de cálcio e ferro pelo fato que os íons de ferro, resultantes da dissolução da ferrita, e os íons de cálcio, disponível em solução tanto da dissolução de componentes da pasta de cimento quanto da solução salina, combinam-se com os íons carbonato e bicarbonato fornecidos pelo meio e, ao atingirem seus respectivos níveis de saturação, precipitam na forma de carbonatos em todos os locais vazios onde anteriormente existia a ferrita (Crolet, 1998; López, 2003; Paolinelli, 2008).

Um perfil de composição elementar foi feito em uma seção transversal de um núcleo de aço para se observar a variação e alteração das quantidades dos elementos cálcio, silício, carbono, ferro e oxigênio ao longo do filme de produtos de corrosão e este é apresentado na Figura 5.18. O ponto número 1 corresponde ao aço não corroído nas proximidades da camada interna do filme, o ponto número 2 corresponde ao início da camada interna do produto de corrosão; o ponto 3 é o início

da camada externa e o ponto 4 é a região entre a camada externa do filme de produto de corrosão e a resina epóxi empregada para o embutimento metalográfico.

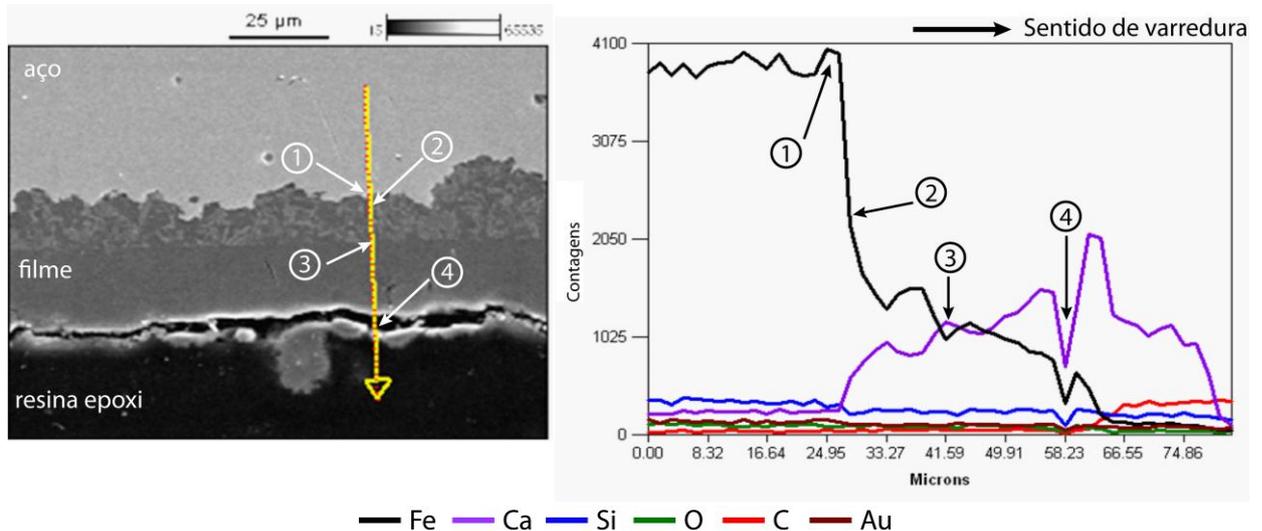


Figura 5.18. Perfil de composição elemental (Ca, Si, C, Fe e O) obtido a partir do substrato passando pelo filme de produtos de corrosão até a interface com o cimento: (1) substrato, (2) início da camada interna, (3) início da camada externa e (4) filme na região de falha na interface com o cimento. Corpo de prova exposto por 720 horas no meio de solução salina saturada com CO_2 .

Pode-se observar que antes do filme de produtos de corrosão, até o ponto número 1, que corresponde a matriz do aço, a contagem de ferro é muito maior. A partir do ponto 2, no qual se encontra o filme de produtos de corrosão, é possível observar que as contagens de ferro reduzem e as de cálcio aumentam progressivamente ao longo do filme até o ponto 4, onde sua quantidade é maior que a de ferro. Este resultado vem a corroborar que os filmes de produto de corrosão do aço formados na presença de cimento em um meio rico em CO_2 são compostos por carbonatos mistos de ferro e cálcio.

Baseado nos resultados de espessura dos filmes de produto de corrosão e composição elemental dos mesmos, observa-se que o processo de corrosão e de formação de filmes de produto de corrosão no aço na presença do cimento em um meio de CO_2 supercrítico úmido está relacionado principalmente com a umidade presente no meio, uma vez que ela é a responsável pela formação do meio corrosivo e permitir a mobilidade dos íons que compõem o filme de produto de corrosão. Como neste meio a umidade é limitada, o processo de dissolução do ferro não apresenta velocidades altas, formando assim filmes de pequenas espessuras. No

caso da pasta de cimento, a formação de ácido carbônico e degradação da pasta ocorre com maior intensidade pois a mesma apresenta umidade nos poros da matriz.

Já para o meio de solução salina saturada com CO_2 o mecanismo de degradação/corrosão é mais complexo e o comportamento do sistema está relacionado diretamente com a composição do meio aquoso (conforme já foi discutido para a degradação do cimento), pH, pressão de CO_2 , entre outros. A formação de filmes mais espessos nesse meio que em CO_2 supercrítico úmido se dá pelo fato de que a solução salina utilizada, além de aumentar a atividade eletroquímica do sistema, possui grandes quantidades de íons dissolvidos (em função da especiação da água de formação) e isto faz com que não sejam necessárias grandes quantidades de íons de ferro em solução para atingir níveis de supersaturação e formar os carbonatos que compõem os filmes de produto de corrosão. Além disso, nos tempos iniciais de reação, em virtude da dissolução de componentes do cimento, principalmente o hidróxido de cálcio, ocorre a elevação do pH da solução para valores alcalinos, os quais, segundo os autores Nesic et al. (2007) e Nazari et al. (2010) resultam na redução da solubilidade do carbonato de ferro, conduzindo a um aumento na taxa de precipitação e uma maior tendência de formação de filmes mais espessos.

A redução da espessura da camada externa do filme de produto de corrosão, principalmente no meio de solução salina saturada com CO_2 , ocorre à medida que os íons (Ca^{2+} , Fe^{2+}) disponíveis em solução são consumidos pelas reações com os íons H^+ , carbonato e bicarbonato. O consumo dos íons em solução altera os equilíbrios químicos e permite a renovação constante do CO_2 dissolvido em solução, propiciando a acidificação do meio. Conforme a acidificação do meio evolui observa-se que o meio tende a dissolver a camada externa e formar a camada interna do filme de produtos de corrosão. Este comportamento ocorre de forma semelhante na pasta de cimento na região da interface com a formação da camada bicarbonatada, indicando que o meio é o principal agente no processo de degradação.

As morfologias superficiais dos filmes de produto de corrosão dos núcleos de aço são apresentadas na Figura 5.19. É possível observar que nas primeiras horas

de reação com o meio de degradação (48 horas) o filme presente no núcleo de aço formado em CO_2 supercrítico úmido apresenta muitos poros e é composto por pequenos cristais dispersos que não oferecem um bom recobrimento, diferentemente do meio em solução salina saturada com CO_2 que apresenta um bom recobrimento do substrato, porém com grande irregularidade superficial.

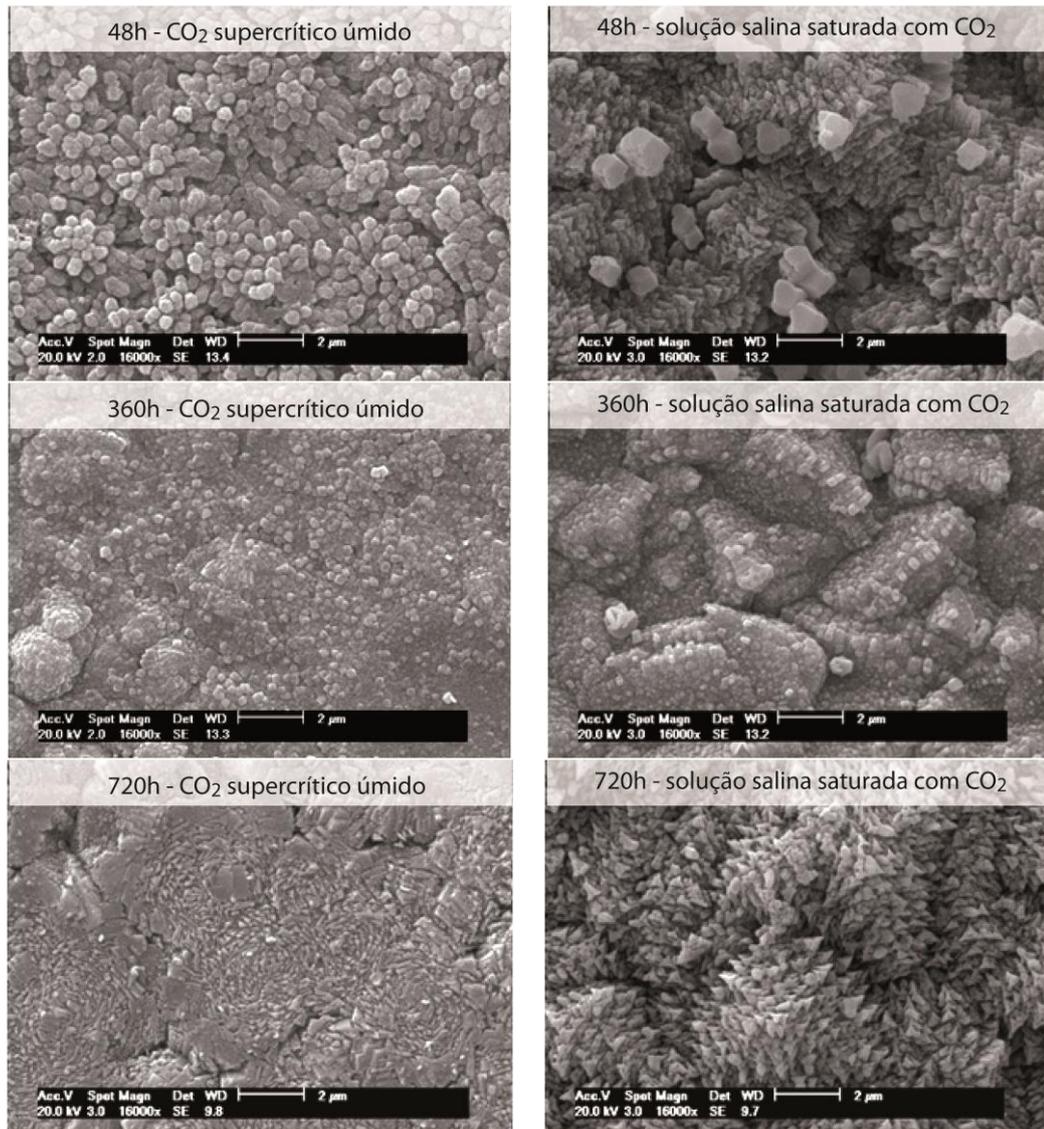


Figura 5.19. Morfologia dos filmes de produto de corrosão formados ao longo do tempo de reação nos núcleos de aço expostos aos meios de degradação de CO_2 supercrítico.

Para o tempo de 360 horas de reação, o filme de produtos de corrosão formado em CO_2 supercrítico úmido apresenta uma homogeneidade e fechamento melhor dos poros que o filme formado em solução salina saturada com CO_2 . No tempo de reação de 720 horas o núcleo exposto ao meio de CO_2 supercrítico úmido

ainda apresenta um nível de homogeneidade e compactação aparente melhor que o núcleo de aço exposto à solução salina, porém ambos apresentam características de estarem sofrendo ação dos meios de degradação.

Comparando-se as morfologias superficiais com as espessuras dos filmes de produtos de corrosão formados após 48 horas de reação, observa-se que estes apresentam maiores espessuras que os tempos de 360 e 720 horas, porém os filmes são irregulares e compostos por cristais dispersos no caso de CO₂ supercrítico úmido, não promovendo um bom recobrimento do substrato. Para os tempos de 360 horas, observa-se que em ambos os meios de degradação o filme apresenta uma espessura menor que nos tempos de 48 horas, porém estes possuem uma melhor homogeneidade e compactação. No tempo de 720 horas em ambos os meios de degradação, pode-se observar pelas morfologias superficiais que os filmes podem estar sofrendo ação do meio e sendo dissolvidos.

A composição elementar dos filmes de produto de corrosão apresentados na Figura 5.19 pode ser observada na Figura 5.20, a qual apresenta os dados obtidos agrupados por meio de degradação.

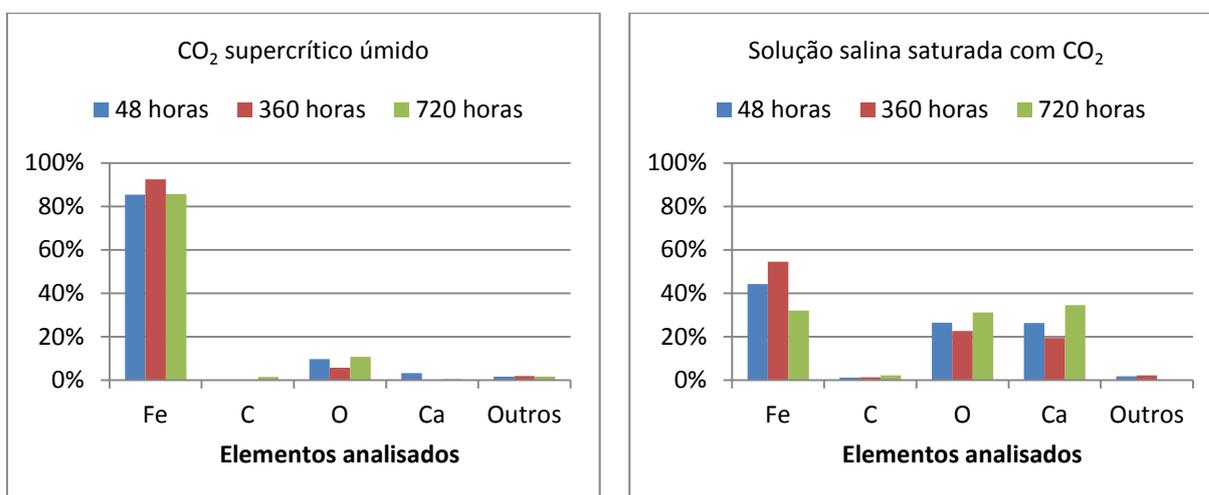


Figura 5.20. Composição elementar obtida por EDS dos filmes de produto de corrosão formados ao longo do tempo de reação para ambos os meios de degradação.

Nos núcleos que sofreram a ação do meio de CO₂ supercrítico úmido observa-se que a composição do filme consiste basicamente de ferro e oxigênio, com poucas contagens de cálcio. Para os filmes formados em solução salina

saturada com CO₂, a composição elementar do filme passa a ter quantidades maiores de cálcio e oxigênio, indicando a presença de carbonatos mistos de ferro e cálcio, conforme já havia sido observado nas análises elementares realizadas nas seções transversais dos filmes.

A pequena espessura dos filmes de produto de corrosão (~1µm), formados em CO₂ supercrítico úmido em relação ao meio de solução salina saturada com CO₂ dificulta a análise composicional por EDS, a qual pode, por exemplo, detectar ferro não somente do filme, mas também do substrato de aço. Por outro lado, a baixa contagem de cálcio nos filmes poderia ser um indicativo de que os mesmos podem não serem formados por carbonatos complexos de ferro e cálcio e sim por filmes de carbonato simples de ferro (siderita) ou de óxidos de ferro, uma vez que a água presente no meio é limitada.

Para os filmes formados em solução salina saturada com CO₂ observa-se a presença de carbonatos mistos de ferro e cálcio, indiferentemente do tempo de reação, demonstrando que o meio exerce uma grande influência na formação e na composição dos filmes de produto de corrosão.

5.2.1. Caracterização dos filmes de produto de corrosão dos aços por polarização potenciodinâmica

Na Figura 5.21 é apresentada a variação dos potenciais de circuito aberto com o tempo dos núcleos de aço expostos ao meio de CO₂ supercrítico úmido, juntamente com o resultado de um núcleo de aço que não foi exposto a nenhum meio de degradação, nomeado neste trabalho de branco.

Pode-se observar que todos os núcleos de aço apresentaram um potencial de circuito aberto (OCP) deslocado no sentido de potenciais menos ativos, comparativamente ao núcleo de aço de referência (exposto às mesmas condições no ensaio eletroquímico). Isso indica que o filme de produtos de corrosão formado durante os ensaios de degradação por CO₂ supercrítico úmido, mesmo com pequenas espessuras (~1µm), promove uma barreira fazendo com que a superfície do aço apresente uma atividade eletroquímica menor.

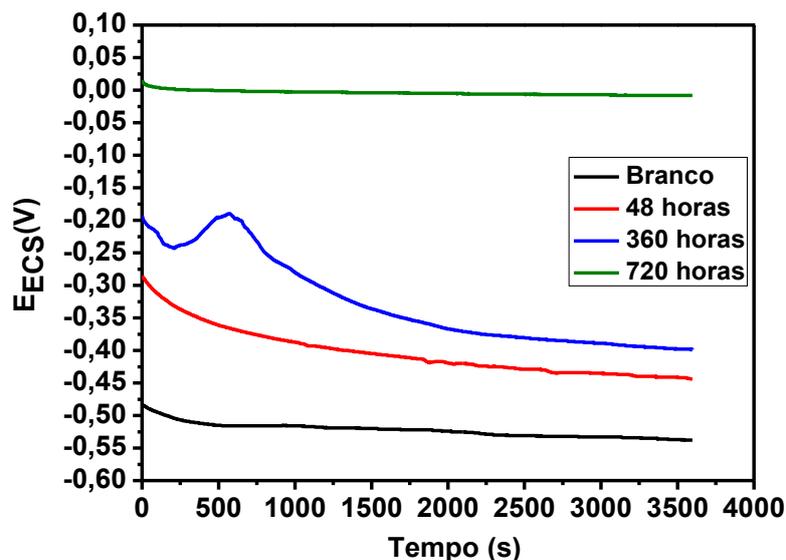


Figura 5.21. Potencial de circuito aberto em solução de NaCl 0,05M dos núcleos de aço expostos ao meio de degradação de CO₂ supercrítico úmido por 48, 360 e 720 horas em comparação com o aço de referência (branco).

É possível observar também que o tempo de reação de degradação por CO₂ influencia no potencial de circuito aberto, uma vez que com o aumento do tempo de exposição ao meio de degradação o potencial de circuito aberto foi deslocado para valores mais positivos. Observa-se também que ao longo do tempo de imersão na solução de ensaio eletroquímico, o potencial de circuito aberto apresenta uma tendência de deslocamento em direção a potenciais mais ativos, evidenciando que o filme de produto de corrosão é permeável e permite o contato da solução eletrolítica com o substrato do núcleo de aço.

O ensaio de polarização potenciodinâmica foi realizado após a finalização do teste de potencial de circuito aberto e os resultados obtidos para os núcleos expostos ao meio de CO₂ supercrítico úmido são apresentados na Figura 5.22. Pode-se observar que com o aumento do tempo de exposição no meio de CO₂ supercrítico úmido os potenciais de corrosão dos sistemas tendem a se tornar mais positivos, evidenciando que os resultados são coerentes com o comportamento observado nos ensaios de potencial de circuito aberto. As densidades de correntes anódicas e catódicas apresentam pouca alteração para os tempos de exposição ao meio de CO₂ supercrítico úmido de 48 horas e 360 horas em relação ao núcleo de aço de referência (branco). Contudo, o núcleo de aço exposto ao meio de CO₂

supercrítico úmido por 720 horas apresentou, comparativamente a todos os demais sistemas analisados, um importante deslocamento do potencial de corrosão acompanhado da diminuição das densidades de corrente desenvolvida pelo sistema.

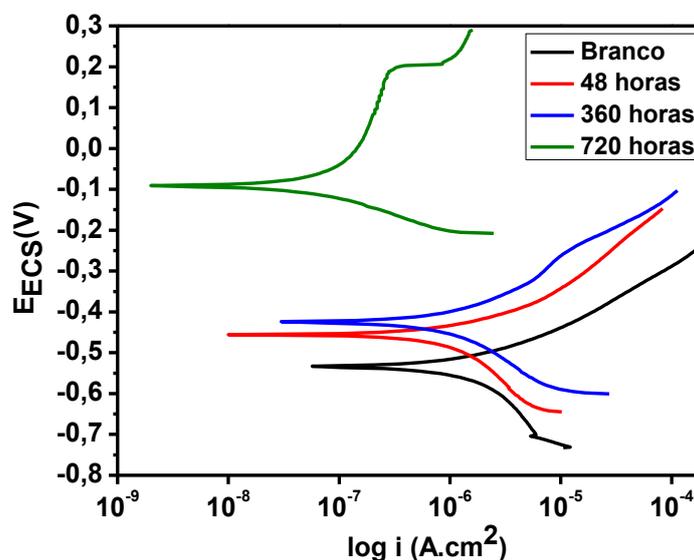


Figura 5.22. Curvas de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 0,05M dos núcleos de aço recobertos com filmes formados em CO₂ supercrítico úmido para os tempos de 0, 48, 360 e 720 horas de reação a 15 MPa e 70°C.

Este comportamento (Figura 5.22) evidencia que os filmes de produto de corrosão formados em CO₂ supercrítico úmido tendem a tornar a superfície do aço mais resistente à corrosão ao longo do tempo, provavelmente devido à atuação do produto de corrosão como uma barreira. Apesar do filme de produtos de corrosão apresentar uma pequena tendência de redução da espessura ao longo do tempo de exposição ao CO₂ (Figura 5.15), o mesmo apresenta uma melhor compactação e homogeneidade ao longo do tempo, o que pode conduzir a um melhor desempenho nos ensaios eletroquímicos. Isso indica que o tempo de reação em CO₂ supercrítico úmido, em virtude de ter a quantidade de água disponível para reações limitadas, faz com que a característica protetora do filme seja melhorada ao longo do tempo e que a compacidade, aderência e morfologia do filme formado pode exercer uma maior influência que a espessura apenas.

A Figura 5.23 apresenta os potenciais de circuito aberto obtidos após uma hora de imersão em solução de 0,05M de NaCl para os núcleos de aço que foram

expostos à solução salina saturada com CO_2 . Para todos os tempos de exposição à solução salina saturada com CO_2 os núcleos de aço apresentaram a formação de um produto de corrosão que desloca o potencial para valores mais positivos em relação ao potencial do aço de referência (branco).

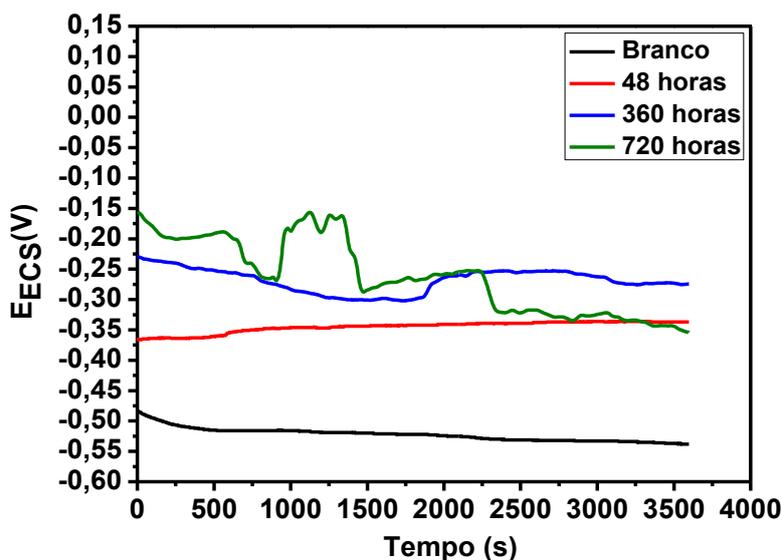


Figura 5.23. Potencial de circuito aberto em solução de NaCl 0,05M dos aços expostos ao meio de solução salina saturada com CO_2 por 48, 360 e 720 horas em comparação com o núcleo de aço de referência.

Esse comportamento (Figura 5.23) foi semelhante àquele observado para os núcleos de aço que sofreram interação com o CO_2 supercrítico úmido (Figura 5.21). Porém, após uma hora de imersão na solução de NaCl 0,05M (Figura 5.23), o núcleo de aço que foi exposto ao meio de solução salina saturada com CO_2 por 720 horas, que apresentou importante oscilação do potencial durante todo o tempo de imersão, apresentou potencial tão ativo quanto o potencial desenvolvido pelo núcleos de aço expostos ao meio de solução salina saturada com CO_2 por 48 horas e 360 horas. Isso indica que o produto de corrosão formado após exposição ao meio de solução salina saturada com CO_2 durante as 720 horas apresenta maior instabilidade comparativamente aos demais sistemas. Ainda assim, todos os núcleos expostos ao meio de solução salina saturada com CO_2 apresentaram potencial menos ativo que o potencial do núcleo de aço que não foi exposto a nenhum meio de degradação.

Na Figura 5.24 são apresentados os resultados dos ensaios de polarização

potenciodinâmica obtidos com cada núcleo de aço exposto aos diferentes tempos de degradação em solução salina saturada com CO_2 .

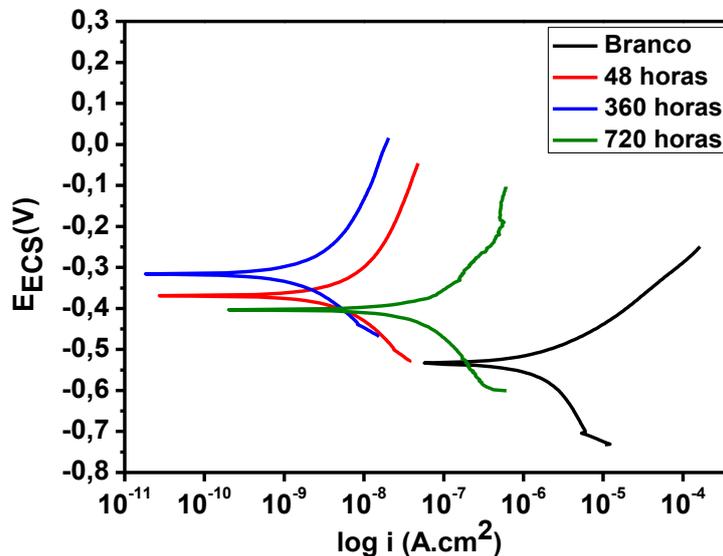


Figura 5.24. Curvas de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl de 0,05 M dos núcleos de aço recobertos com filmes formados em solução salina saturada com CO_2 por 0, 48, 360 e 720 horas de reação a 15 MPa e 70°C .

Pode-se observar (Figura 5.24) para os núcleos expostos por 48 horas e 360 horas que à medida que o tempo de exposição à solução salina saturada com CO_2 aumenta, os valores dos potenciais de corrosão em solução de NaCl de 0,05M tendem a se tornar mais positivos e as densidades de correntes anódicas e catódicas apresentam uma redução considerável em relação ao núcleo de aço de referência (branco). No entanto, para o núcleo de aço que foi exposto à solução salina saturada com CO_2 durante 720 horas observou-se um deslocamento da curva de polarização no sentido da curva obtida para o núcleo de aço que não foi exposto à nenhum meio de degradação. Isso indica que o produto de corrosão formado após 720 horas de exposição à solução salina saturada com CO_2 não consegue atuar como uma barreira tão eficaz quanto aquelas formadas para os tempos de exposição de 48 horas e 360 horas.

O comportamento observado nas curvas de polarização pode ser correlacionado com as propriedades dos filmes superficiais, como por exemplo: permeabilidade, regularidade de cobertura e espessura. O núcleo de aço que

apresentou menores densidades de correntes de corrosão e o maior potencial de corrosão foi o núcleo de aço exposto à solução salina saturada com CO_2 durante 360 horas, o qual, mesmo possuindo uma espessura da camada externa menor que o núcleo de aço exposto à degradação por 48 horas, possui uma melhor homogeneidade e fechamento dos poros no filme (Figura 5.19). O filme do produto de corrosão formado sobre o núcleo de aço após exposição de 720 horas em solução salina saturada com CO_2 apresentou morfologia do produto de corrosão mais irregular comparativamente aos outros dois núcleos expostos ao CO_2 , (Figura 5.13 e Figura 5.15), o que pode explicar o menor potencial de corrosão e maior densidade de corrente de corrosão desenvolvidos por esse sistema.

Realizando-se uma análise geral referente ao comportamento frente à corrosão dos núcleos de aço após exposição à solução salina saturada com CO_2 , observa-se que todos os núcleos de aço apresentaram um melhor desempenho em comparação com o aço de referência (Figura 5.24). Isso evidencia que os filmes de produto de corrosão formados em solução salina saturada com CO_2 conferem, de certa maneira, propriedades protetoras ao aço. Contudo, ao longo do tempo de exposição ao meio de solução salina saturada com CO_2 o sistema tende a reduzir a capacidade de proteção.

Além disso, os resultados dos ensaios eletroquímicos dos núcleos de aço corroboram com as análises realizadas na pasta de cimento de forma que se observa processo de degradação da pasta de cimento, para os sistemas expostos à solução salina saturada com CO_2 , somente para o tempo de exposição de 720 horas. Esse comportamento reforça a ideia que o meio de solução salina saturada com CO_2 influencia significativamente no processo de degradação do sistema pasta de cimento-aço.

Para facilitar a avaliação da influência do meio, as curvas de polarização potenciodinâmica foram agrupadas por tempo de exposição (Figuras 5.25, 5.26 e 5.27). É possível observar que ambos os meios de degradação promovem a formação de filmes de produto de corrosão com características protetoras em comparação com o aço de referência, pois em todas as condições os núcleos de aço com filmes de produtos de corrosão apresentam potenciais menos ativos e menores

valores de densidades de corrente de corrosão, comparativamente ao núcleo de aço usado como referência.

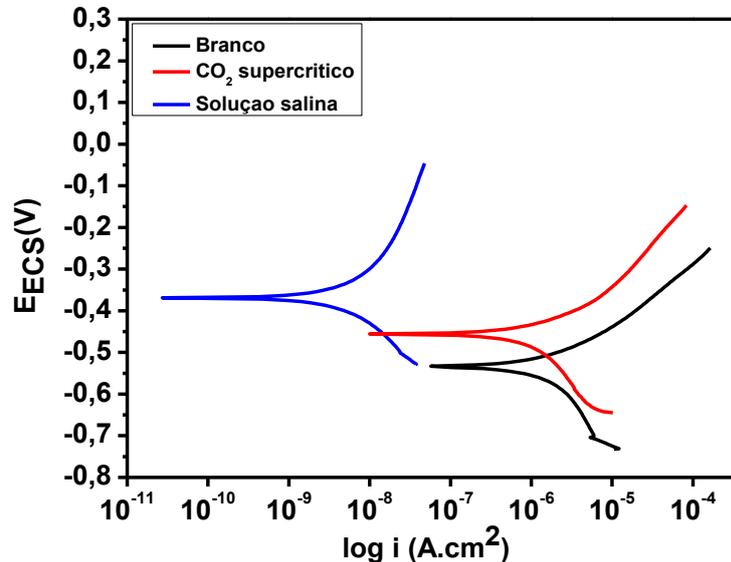


Figura 5.25. Curvas de polarização em solução de NaCl de 0,05M dos núcleos de aço expostos a 48 horas de degradação em função do meio de degradação comparativamente com o aço de referência (branco).

Pode-se observar também que para os tempos de reação de degradação de 48 horas (Figura 5.25) e 360 horas (Figura 5.26) os núcleos de aço que foram expostos no meio de solução salina saturada com CO₂ possuem filmes com características mais protetoras, pois apresentam potenciais de corrosão mais positivos e importantes reduções nas densidades de correntes anódicas e catódicas em relação aos núcleos de foram expostos ao CO₂ supercrítico úmido e ao núcleo de referência. Em relação ao meio de CO₂ supercrítico úmido verifica-se que a melhora de desempenho frente à corrosão não é tão significativa quanto o meio de solução salina saturada com CO₂ e que para esses tempos de degradação, o comportamento apresentado pode estar relacionado mais com propriedades morfológicas e físicas da camada externa dos filmes de produtos de corrosão.

Realizando-se uma avaliação comparativa em termos de espessura dos filmes de produto de corrosão, os filmes formados em solução salina saturada com CO₂ apresentam valores de espessuras de camada maiores (Figura 5.15), o que pode resultar em uma diminuição da densidade da corrente desenvolvida pelo

sistema devido à presença da barreira que o produto de corrosão constitui entre o substrato e o meio, promovendo dessa forma a diminuição dos valores de densidade de corrente de corrosão.

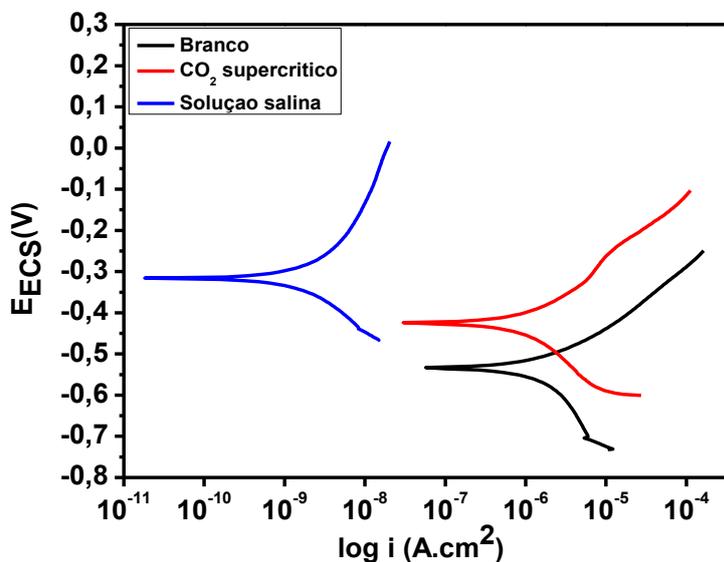


Figura 5.26. Curvas de polarização em solução de NaCl de 0,05M dos núcleos de aço expostos a 360 horas de degradação em função do meio de degradação comparativamente com o aço de referência (branco).

Comparando-se com os resultados de caracterização da pasta de cimento, nos tempos de 48 e 360 horas de reação as pastas de cimento expostas ao meio de solução salina saturada com CO₂ também apresentam menores níveis de degradação (Figura 5.7). O melhor desempenho frente à corrosão obtido para os núcleos de aço expostos à solução salina saturada com CO₂ nos tempos de 48 e 360 horas está relacionado principalmente ao meio que, conforme discutido anteriormente, devido a grande concentração de íons em solução permite que com pequenas concentrações de íons de ferro dissolvidas do aço seja possível atingir os níveis de supersaturação de carbonato de ferro e iniciar a formação de filmes de produtos de corrosão. Dependendo de outras condições, como por exemplo o pH, estes filmes podem apresentar com características de proteção, como observado nos testes realizados.

Para o tempo de reação em 720 horas de degradação (Figura 5.27) ocorre uma alteração no comportamento frente à corrosão dos núcleos de aço, sendo que o

núcleo exposto em CO₂ supercrítico úmido apresenta um potencial de corrosão maior. Conforme comentado anteriormente, observa-se que ocorre uma redução nas densidades de corrente em ambos os meios em relação ao núcleo de referência, porém, uma alteração menos significativa é observada nas densidades de correntes de corrosão quando se compara os resultados obtidos em cada meio de degradação.

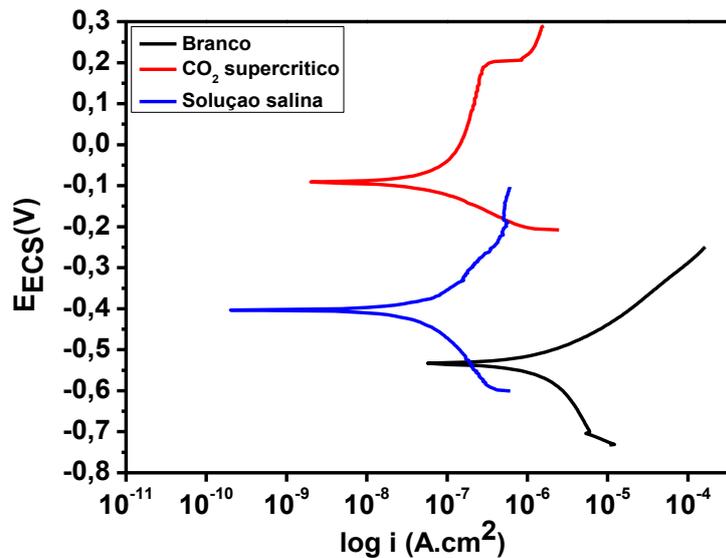


Figura 5.27. Curvas de polarização em solução de NaCl 0,05M dos núcleos de aço expostos a 720 horas de degradação em função do meio de degradação comparativamente com o aço de referência (branco).

O desempenho apresentado pelos núcleos de aço no tempo de 720 horas de reação com o CO₂ corrobora com os resultados obtidos na caracterização da pasta de cimento, pelo fato que neste tempo também ocorre uma inversão no comportamento do processo de degradação da pasta, quando se compara os meios de degradação, no qual a pasta apresenta espessuras de camada bicarbonatada maiores que as observadas em CO₂ supercrítico úmido. Da mesma forma que para a pasta de cimento, este comportamento pode estar associado ao esgotamento de íons em solução e condução ao processo de acidificação do meio que resulta na formação da zona bicarbonatada na pasta de cimento e deterioração do filme de produtos de corrosão com o aumento da permeabilidade e redução das propriedades de proteção.

Independentemente do meio de degradação e da condição dos ensaios de degradação, os resultados obtidos nas curvas de polarização apresentaram comportamento semelhante aos resultados obtidos por Zhang et al. (2011) e Liu et al. (2011), os quais observaram que a presença de filmes de produto de corrosão formados em meios ricos em CO_2 promovem uma redução nas densidades de corrente (anódicas e catódicas) e elevação no potencial de corrosão, quando se compara ao mesmo aço que não possui filme de produto de corrosão. Para os núcleos expostos ao meio de solução salina saturada com CO_2 fica evidenciado também que a camada externa do filme de produtos de corrosão exerce maior influência que a camada interna. Observa-se que em tempos longos de ensaio de degradação por CO_2 a camada externa apresenta uma tendência de redução na sua espessura ou perda de propriedades do filme e uma tendência de aumento da espessura da camada interna. Mesmo com o aumento da espessura total do filme ao longo do tempo de exposição ao CO_2 o sistema tende a piorar o seu desempenho frente à corrosão em 720 horas de reação. Sendo assim, a camada interna parece não participar da melhora do desempenho frente à corrosão e sim ser uma consequência da evolução do processo de corrosão do aço em virtude do ataque ácido da solução.

Com os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizadas simulações com o uso do software CorrView™ para a determinação dos potenciais e correntes de corrosão e resistência de polarização em cada tempo de reação testado em ambos os meios de degradação.

Os resultados de taxa de corrosão em comparação com um núcleo de referência também servem como um resultado complementar para caracterização dos filmes de produtos de corrosão formados. As taxas de corrosão não representam efetivamente as taxas de corrosão que seriam obtidas nas condições experimentais, porém foram obtidas em meio padronizado (no caso em solução de NaCl 0,05M) para facilitar a determinação das propriedades do filme na resistência à corrosão. Os resultados da simulação dos potenciais e densidades de correntes de corrosão, resistência de polarização e a taxa de corrosão são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Resultados medidos e de simulação para o potencial de corrosão (E_{corr}), resistência de polarização (R_p), corrente de corrosão (i_{corr}) e taxa de corrosão (T_c) para o aço API N80 para cada meio de degradação com CO_2 . Solução para testes eletroquímicos de 0,05M NaCl.

Tempo de reação	CO ₂ supercrítico úmido				Solução salina saturada com CO ₂			
	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	T_c (mm/ano)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	T_c (mm/ano)
Branco	-535	9,36	$2,78 \times 10^3$	0,1081	-535	9,36	$2,78 \times 10^3$	0,1081
48	-457	7,14	$3,65 \times 10^3$	0,0825	-369	0,0281	$9,30 \times 10^5$	0,0003
360	-425	6,70	$3,89 \times 10^3$	0,0774	-316	0,0103	$2,55 \times 10^6$	0,0001
720	-91	0,507	$5,14 \times 10^4$	0,0059	-404	0,319	$8,16 \times 10^4$	0,0037

Observa-se que os dados de potencial de corrosão, densidades de corrente de corrosão, resistência de polarização e taxas de corrosão mostrados na Tabela 5.1 apresentam um comportamento coerente entre si em ambos os meios de degradação e estão de acordo com os resultados obtidos pelos pesquisadores Paolinelli et al. (2008).

Para os núcleos expostos ao meio de CO_2 supercrítico úmido, à medida que o tempo de reação aumenta, os potenciais de corrosão evoluem para valores mais positivos, as densidades de correntes de corrosão reduzem e o valor da resistência de polarização aumenta. Como resultado, as taxas de corrosão tendem a reduzir à medida que o tempo de exposição ao meio de degradação aumenta, indicando que o filme formado vai melhorando a capacidade de proteger o aço da corrosão, resultado coerente também com a análise realizada das curvas de polarização potenciodinâmica, propriedades morfológicas e físicas dos filmes de produtos de corrosão apresentadas anteriormente.

Em relação ao meio de solução salina saturada com CO_2 , os resultados de potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão, resistência de polarização e taxa de corrosão também possuem uma relação correta entre si. Os resultados observados também acompanham as discussões em relação à morfologia dos filmes e curvas de polarização potenciodinâmica abordadas anteriormente. Em relação às taxas de corrosão, observa-se que os filmes formados em solução salina saturada com CO_2 reduzem as taxas de corrosão para os tempos de 48 horas e de 360 horas de reação e em 720 horas observa-se uma tendência de elevação nas taxas de corrosão.

Na Figura 5.29 são apresentadas as taxas de corrosão calculadas para os núcleos submetidos aos dois meios de degradação por CO₂ ao longo dos tempos de reação. É possível visualizar que independentemente do meio de degradação, já nas primeiras horas ocorre uma redução das taxas de corrosão comparativamente ao núcleo de referência, o que está relacionado com a presença dos filmes de produtos de corrosão. Segundo Yin et al. (2009) os filmes reduzem as taxas de corrosão pela limitação de transportes de espécies químicas envolvidas nos processos de corrosão.

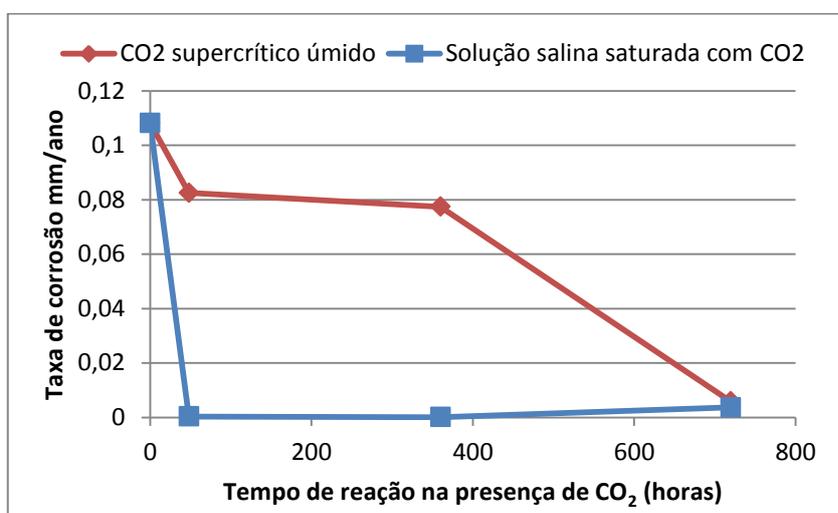


Figura 5.28. Evolução da taxa de corrosão ao longo do tempo de reação em ambos os meios de degradação. Solução de NaCl 0,05M.

Da mesma forma que observado pelas curvas de polarização, as taxas de corrosão dos núcleos expostos ao meio de CO₂ supercrítico úmido tendem à reduzir à medida que o tempo de reação de degradação testados aumenta. Para o meio de solução salina saturada com CO₂ a taxa de corrosão apresentou redução significativa para os tempos de 48 e de 360 horas. Para o tempo de 720 horas o sistema apresenta uma tendência de aumento na taxa de corrosão, o que está de acordo com o resultado obtido no ensaio de polarização potenciodinâmica. Este comportamento corrobora com a ideia que no meio de CO₂ supercrítico úmido o tempo de exposição permite que o filme desenvolva melhores características de proteção e que no meio com solução salina saturada com CO₂ a característica protetora do filme depende das condições do meio, reforçando o que foi discutido anteriormente.

5.3. Caracterização da solução salina

A medida do pH da solução salina foi realizada antes da solução ser colocada no reator e entrar em contato com os corpos de prova (solução salina inicial); em contato com os corpos de prova (CP) após a etapa de desoxigenação da solução com o borbulhamento de nitrogênio e; ao final dos experimentos após a filtragem da solução para a remoção dos precipitados sólidos provenientes da reação dos íons em solução com o CO_2 (solução final). Como não foi possível medir o pH *in situ* nas condições dos ensaios de degradação, foi utilizado o modelo de Duan et al. (2010) para fazer simulações dos valores de pH de equilíbrio obtidos para uma solução salina à temperatura de 70°C nas faixas de pressão de 2 a 18 MPa e de salinidade de 0 a 1 M (mol/kg), considerando a presença de carbonato de cálcio. Os resultados das simulações são apresentados na forma de gráfico na Figura 5.29.

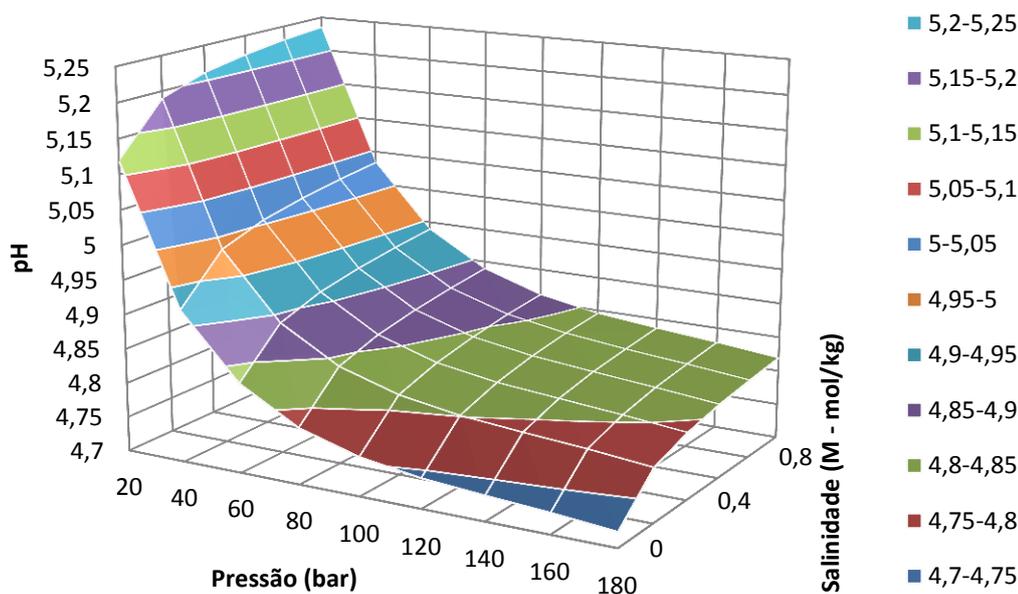


Figura 5.29. Variação do pH da solução em função da salinidade e da pressão para uma temperatura de 70°C . Condição da solução saturada CO_2 de cálcio. Calculado pelo modelo de Duan, 2010.

Para as condições de temperatura, pressão e salinidade realizados nos ensaios de degradação foi obtido pelo modelo de Duan et al. (2010) que o valor aproximado do pH é de 4,8 quando as condições de equilíbrio são atingidas. Na

Figura 5.30 são apresentados os valores médios de pH medidos na solução salina em todos os experimentos para cada condição descrita anteriormente, juntamente com o valor obtido da simulação.

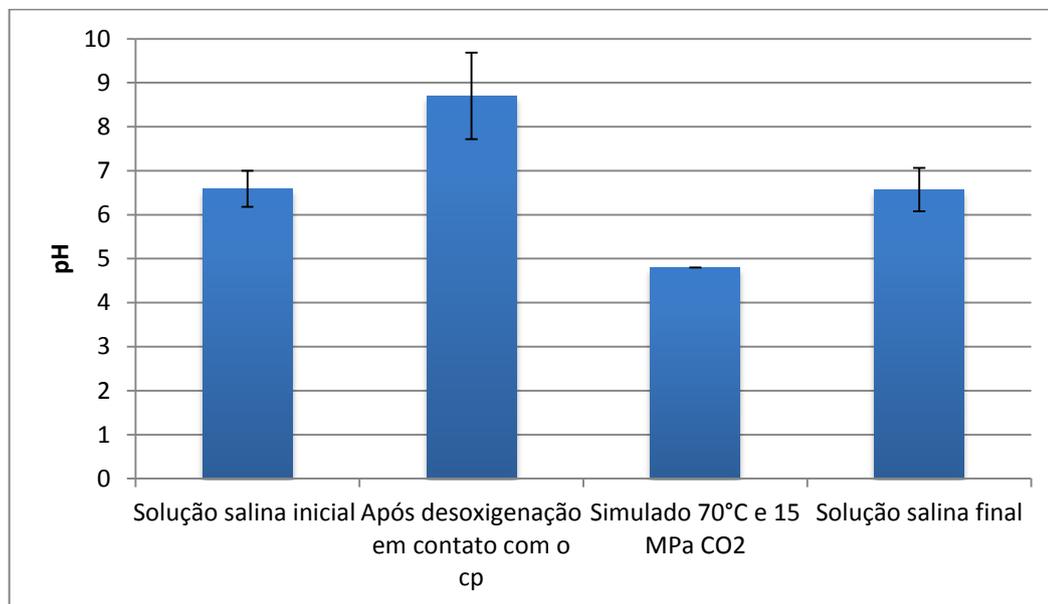


Figura 5.30. Média dos valores de pH para as condições inicial, de equilíbrio, simulado e final encontrados para os tempos de reação de 48, 360 e 720 horas de reação com CO₂ a 15 MPa e 70°C.

Antes do contato da solução salina com os corpos de prova o pH da solução é aproximadamente 7, ou seja, neutro. O pH da solução salina na presença dos corpos de prova após a desoxigenação tem valores próximos de 9 antes da injeção de CO₂, devido a dissolução de componentes alcalinos da pasta, como o hidróxido de cálcio, por exemplo. Após a injeção de CO₂ no reator ocorre a formação e dissolução do ácido carbônico em íons carbonato e bicarbonato. A presença de CO₂ em soluções com valores de pH maiores que 6 propicia a reação catódica de redução do íon bicarbonato o que eleva a concentração de íons carbonato na solução. Os íons presentes originalmente em solução reagem e precipitam sais na forma de carbonatos mistos de ferro e cálcio nos filmes de produto de corrosão e formam também a camada carbonatada na pasta de cimento durante o processo de degradação. Além disso, os carbonatos que não precipitam na pasta de cimento e nos filmes de produtos de corrosão precipitam na forma de cristais na solução e depositam-se no interior do reator (Barlet-Gouedárd, 2007; Dalla Vecchia, 2009; Nestic, 2007).

Observa-se ainda na Figura 5.30 que a solução na condição simulada apresenta valores de pH entre 4 e 5. Isto ocorre com o esgotamento dos íons em solução, principalmente os íons OH^- , pela renovação constante de CO_2 dissolvido, resultando na acidificação do meio. Conforme Moiseeva et al. (2008), Nazari et al. (2010), Paolinelli et al. (2008) e Zhang et al. (2006), nesta faixa de pH ocorre principalmente a redução do ácido carbônico com o aumento da concentração de íons H^+ . É nesta etapa que ocorre a formação da camada bicarbonatada da pasta de cimento e o ataque aos filmes de produtos de corrosão. Após a finalização dos experimentos e despressurização do reator, no qual o CO_2 é desprendido natural e lentamente da solução, o pH cai de valores próximos de 9 para valores próximos de 7, indicando que os íons disponíveis em solução são realmente consumidos durante o processo de dissolução do CO_2 em solução.

Na Figura 5.31 é apresentada a concentração de íons de cálcio em solução para a condição da solução salina inicial; depois da desoxigenação da solução em contato com os corpos de prova e; ao final do ensaio de degradação.

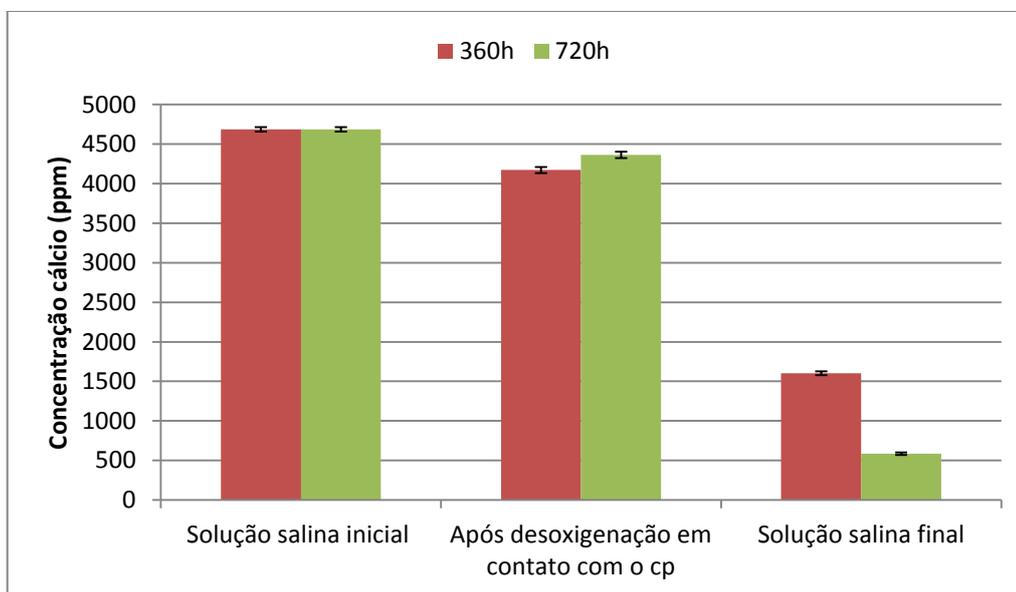


Figura 5.31. Concentração dos íons de cálcio em solução para os tempos de 360 horas e 720 horas de reação com CO_2 a 15 MPa e 70°C .

Observa-se que a concentração de cálcio em solução para as condições iniciais e após a desoxigenação da solução em contato com os corpos de prova apresentam valores aproximados. Uma variação mais significativa na concentração

de cálcio ocorre ao final do experimento de degradação, em que se observa que a concentração de íons de cálcio em solução reduz mais que 50% para o experimento de 360 horas em relação às condições iniciais. Além disso, em relação ao tempo de reação de 720 horas, a concentração de cálcio no final do experimento é menor que em 360 horas. Este resultado está de acordo com o que foi discutido em relação às condições de formação dos filmes de produtos de corrosão, camadas carbonatadas e bicarbonatadas e alteração do pH da solução. Observa-se que ao final dos experimentos de degradação o consumo de cálcio da solução é maior no tempo de 720 horas, o qual ficou por mais tempo exposto ao meio rico em CO_2 e apresenta o maior nível de degradação da pasta de cimento e deterioração do filme de produtos de corrosão formado no aço em solução salina saturada com CO_2 .

As concentrações de íons de ferro em solução para os tempos de reação de 360 horas e 720 horas são apresentadas na Figura 5.32. Como pode ser observado, o conteúdo de ferro nas condições iniciais e após a desoxigenação da solução em contato com os corpos de prova são inferiores à condição final. A elevada concentração de ferro em solução ao final dos experimentos indica que o processo de dissolução do ferro do aço pela ação do meio de degradação de solução salina saturada com CO_2 ocorre durante o processo de degradação de corrosão do aço do sistema.

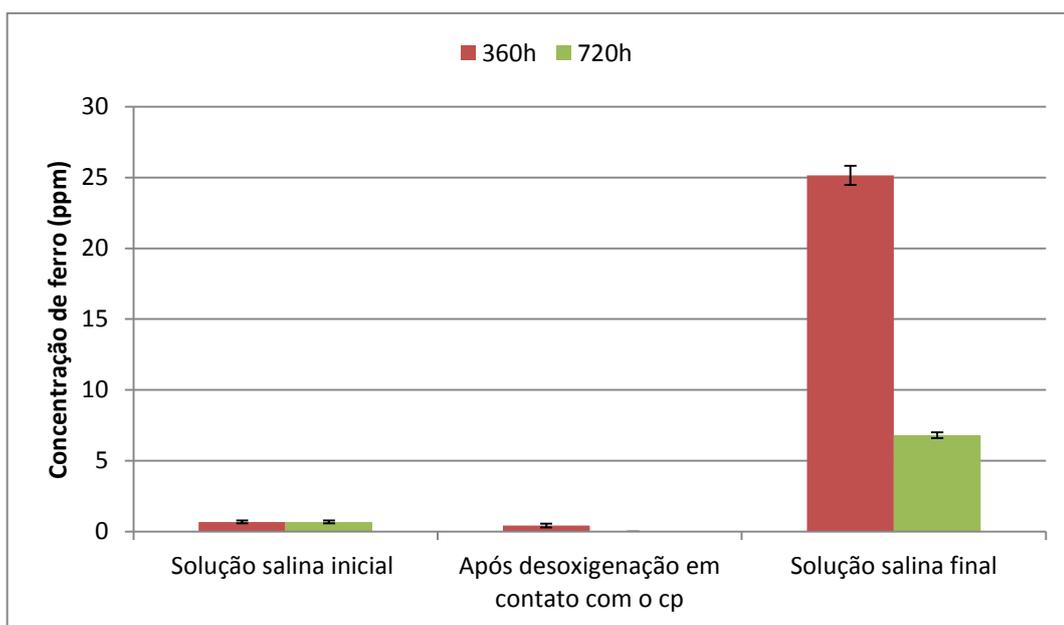


Figura 5.32. Concentração dos íons de ferro em solução para os tempos de 360 horas e 720 horas de reação com CO_2 a 15 MPa e 70°C.

O que se observa na condição final também é semelhante ao que ocorre com a concentração de cálcio, a qual apresenta uma redução na concentração de ferro à medida que o tempo de reação evolui, indicando que estes íons estão sendo consumidos pelo processo de degradação.

5.4. Caracterização dos cristais precipitados na solução ao final das reações de degradação

Os cristais precipitados em solução foram separados da solução salina ao final dos experimentos de degradação por filtragem, conforme descrito no capítulo de procedimentos experimentais. A análise dos cristais foi realizada com o uso da técnica de TGA. Na Figura 5.33 é apresentado termograma dos precipitados formados na solução salina no experimento de 48 horas na qual pode ser observado que na faixa de temperatura de 550°C até 790°C ocorre uma redução de massa de aproximadamente 40%, correspondendo à degradação do carbonato de cálcio (Oniyana et al. 1995; Liu et al. 2010).

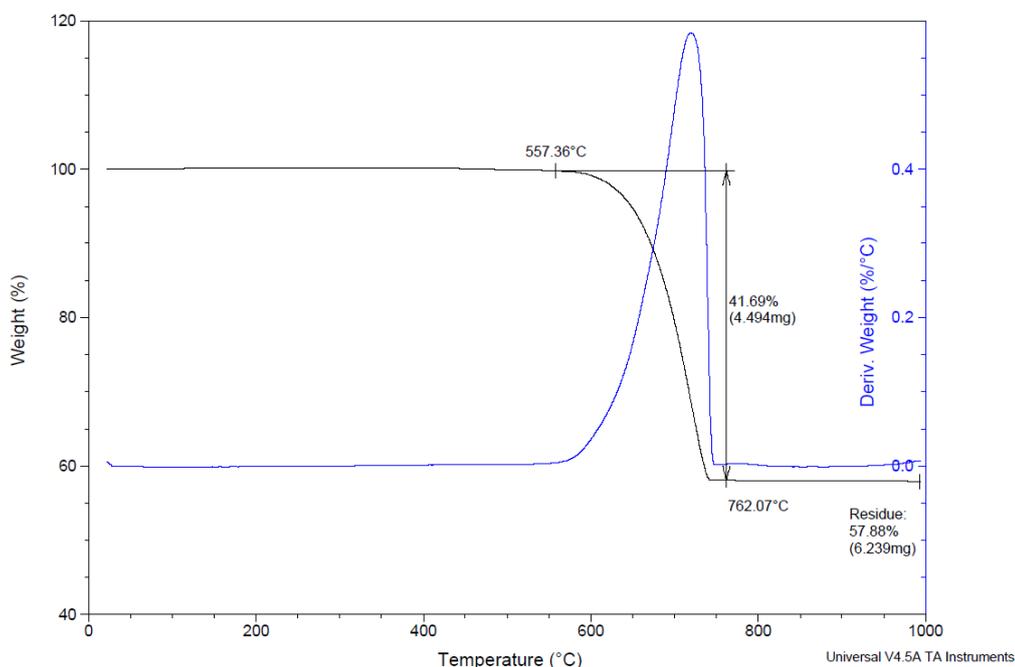


Figura 5.33. Termograma dos precipitados formados na solução para o tempo de 48 horas de reação com CO₂ a 15 MPa e 70°C.

A Figura 5.34 apresenta o termograma obtido na análise dos cristais precipitados em solução após a reação de degradação com duração de 360 horas.

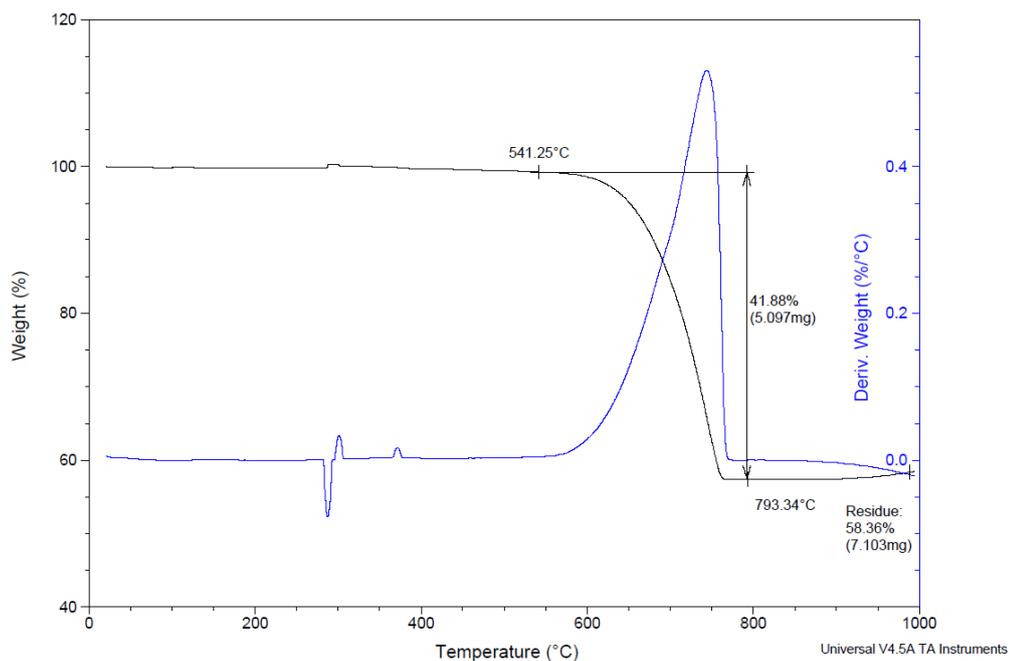


Figura 5.34. Termograma dos precipitados formados na solução para o tempo de 360 horas de reação com CO_2 a 15 MPa e 70°C .

Na Figura 5.35 pode ser visualizado o resultado da análise térmica gravimétrica obtida para os cristais precipitados em solução após 720 horas de reação.

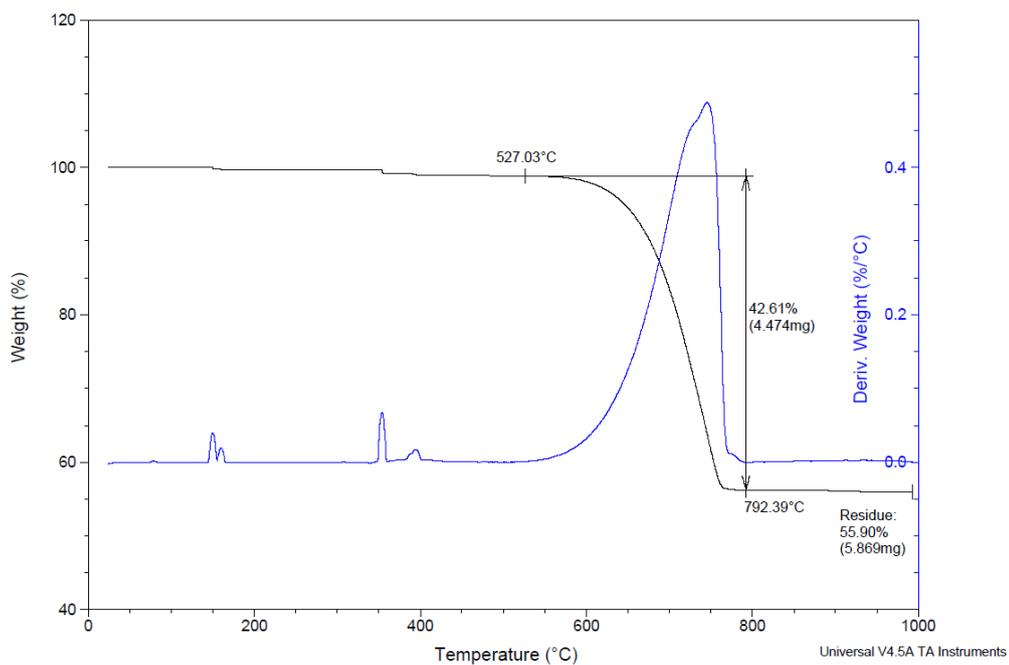


Figura 5.35. Termograma dos precipitados formados na solução para o tempo de 720 horas de reação com CO_2 a 15 MPa e 70°C .

Para os tempos de 360 horas e 720 horas observa-se um resultado semelhante com o obtido para o tempo de 48 horas de reação, pois a faixa de temperatura em que ocorre a degradação e a redução de massa são próximas. A presença de carbonatos de cálcio nos precipitados corrobora com os resultados discutidos até o momento, principalmente com os resultados de pH da solução e de análise de íons em solução que indicam que o cálcio presente na solução salina é consumido pelas reações com o CO_2 e precipita na forma de cristais de carbonato de cálcio no reator.

6. CONCLUSÕES

- O processo de degradação da pasta de cimento classe G envolveu a formação de uma camada alterada quimicamente, a qual é constituída de duas zonas, zona carbonatada de alta densidade e zona bicarbonatada de alta porosidade. A presença dessa zona bicarbonatada é crítica para o armazenamento geológico de carbono uma vez que pode constituir um meio de fuga para o CO₂;
- A profundidade da camada degradada quimicamente foi em média maior para o caso de exposição da pasta de cimento ao meio de CO₂ supercrítico úmido que em solução salina saturada com CO₂. Contudo, o meio de solução salina saturada com CO₂ mostrou-se mais reativo a longo prazo, uma vez que produziu maiores profundidades da zona bicarbonatada na pasta de cimento e maiores espessuras dos filmes de produto de corrosão no aço;
- A profundidade da zona bicarbonatada apresentou uma tendência de aumento com o tempo de exposição ao meio contendo CO₂, sendo que ao final de 720 horas de reação a pasta de cimento classe G apresentou na região da interface com o aço profundidades bicarbonatadas médias de 34 µm para o meio de CO₂ supercrítico úmido e de 285 µm para o meio de solução salina saturada com CO₂;
- Os filmes de produto de corrosão formados no aço API N80 em CO₂ supercrítico úmido apresentaram espessuras muito pequenas, na ordem de 1 µm a 2 µm, e para os núcleos de aço expostos ao meio de solução salina saturada com CO₂, as espessuras médias dos filmes de produtos de corrosão foram maiores e variaram entre 24 µm e 31 µm. Os filmes de

produtos de corrosão formados neste último meio são constituídos por duas camadas, as quais são compostas por carbonatos complexos de cálcio e ferro. A camada mais interna contém “esqueletos” de cementita como resultado da dissolução preferencial da ferrita da matriz do aço.

- Independentemente do meio de degradação e do tempo de exposição, os ensaios eletroquímicos indicaram que os aços recobertos com filmes de produtos de corrosão apresentaram menores densidades de corrente anódicas e catódicas e potenciais de corrosão deslocados para valores mais positivos que o núcleo de aço de referência. Dessa forma os filmes de produtos de corrosão formados na presença de cimento melhoraram o desempenho do aço frente ao processo de corrosão, comparativamente a um núcleo de aço de referência.
- A análise da solução salina indicou que enquanto grandes concentrações de íons estão disponíveis em solução para a reação com o CO_2 , há a precipitação de carbonatos na pasta de cimento e na superfície do aço. Como estes carbonatos conferem características de proteção, o sistema pasta de cimento-aço não apresenta deterioração significativa frente ao CO_2 . No entanto, à medida que os íons em solução são consumidos e esgotados pelas reações com o CO_2 , a solução acidifica-se, fazendo com que o sistema pasta de cimento-aço seja degradado pelo meio via dissolução desses carbonatos.
- Com o uso de materiais especiais (cimento classe G e aço N80 de tubo de revestimento) para a construção de poços observou-se que, em ambos os meios de degradação, o aço apresentou melhor resistência ao ataque pelo CO_2 que a pasta de cimento, para os tempos estudados.
- Ficou evidenciado que o processo de degradação da interface pasta de cimento – aço ocorre principalmente se existirem falhas de ligação entre a pasta de cimento e o aço e que, se a ligação da interface pasta de cimento-aço for de boa qualidade a vida útil de um poço utilizado para injeção de CO_2 será prolongada.

7. PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a influência de aditivos na pasta de cimento para melhorar o desempenho mesma frente ao CO₂ envolvendo falhas de ligação na interface pasta de cimento-aço;
- Realizar estudos de degradação com diferentes aços para avaliar o efeito da microestrutura e composição química na resistência à corrosão, como por exemplo, com aços de alto teor de cromo;
- Realizar experimentos de degradação com tempos maiores de exposição ao CO₂;
- Realização de um estudo mais aprofundado para obter informações sobre a composição dos filmes formados com a finalidade de melhor compreender sua formação e composição, usando, por exemplo, técnica de difração de raios x por ângulo rasante.
- Desenvolver materiais que possam ser utilizados para a recuperação e preenchimento de falhas de interface para remediação de poços visando evitar o vazamento ou fuga do CO₂.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIKEN, T. An introduction to the IEA GHG international research network on wellbore integrity. **Energy Procedia**. v.1, p. 3539 – 3544, 2009.

AI-HASSAN, S.; Mishra, B.; Olson, D.L.; Salama, M. M. Effect of microstructure on corrosion of steels in aqueous solution containing carbon dioxide. **Corrosion**. v. 54, p. 480 – 491, 1998.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Specification for Cements and Materials for Well Cementing: Specification, API SPEC 10A. Washington, 2002. 45 p.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Specification for casing and tubing: Specification. API 5CT, Washington (EUA), 1998. 125 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos: Requisitos e métodos de ensaio. NBR 983. Rio de Janeiro, 2006. 36 p.

ASTM INTERNATIONAL. Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing. ASTM G3 – 89 (reapproved 2010). Pennsylvania (EUA), 2010. 9p.

ASTM INTERNATIONAL. Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements. ASTM G102 – 89 (reapproved 2010). Pennsylvania (EUA), 2010. 7p.

BACHU, S. Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. **Energy Conversion & Management**, v. 41, p. 953-970, 2000.

BACHU, S.; Bennion, D.B. Experimental assessment of brine and/or leakage through well cements at reservoir conditions. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. v. 3, p. 494 – 501, 2009.

BACHU^b, S; Watson, T. L. Review of failures for wells used for CO₂ and acid gas injection in Alberta, Canada. **Energy Procedia**. v.1, p. 3531 – 3537, 2009.

BARLET-GOUÉDARD, V. Well Technologies for CO₂ Geological Storage: Procedures for Long Term Integrity. In: **International Seminar on Carbon Sequestration and Climate Change**: 2006, Rio de Janeiro. 24-27 de Outubro de 2006.

BARLET-GOUÉDARD, V.; Rimmelé, G.; Goffé, B.; Porcherie, O. Well technologies for CO₂ geological storage: CO₂ – resistant cement. **Oil and Gas Science and Technology**, v. 62, p. 325-334, 2007.

BARLET-GOUÉDARD, V.; Rimmelé, G.; Porcherie, O.; Quisel, N.; Desroches, J. A solution against well cement degradation under CO₂ geological storage environment. **Int. J. Greenhouse Gas Control**, 2008.

BENTHAM, M.; Kirby, G. CO₂ Storage in Saline Aquifers. **Oil and Gas Science and Technology**. v. 60, p. 559-567, 2005.

BILDSTEIN, O.; Kervévan, C. Lagneau, V.; Delaplace, P.; Credo, A.; Audigane, P.; Perfetti, E.; Jacquemet, N.; Jullien, M. Intergrative modeling of caprock integrity in the context of CO₂ storage: evolution of transport and geochemical properties and impact on performance and safety assessment. **Oil and gas science technology – Rev IFP**. v. 65, n.3, p. 485 – 502, 2010.

CAILLY, B; Le Thiez, P.; Egermann, P.; Audibert, A.; Vidal-Gilbert, S; Longaygue, X. Geological Storage of CO₂: A State-of-the-Art of injection Processes and Technologies. **Oil and Gas Science and Technology**. v. 60, p. 517-525, 2005.

CARBMAP - Projeto Carbmap: Mapa brasileiro de captura, transporte e armazenamento geológico de CO₂. Sistema de informação geográfica desenvolvido

pelo Centro de Excelência em Pesquisa sobre Armazenamento de Carbono (CEPAC- PUCRS), Porto Alegre, 2009.

CAREY, J. W.; Wigand, M.; Chipera, S. J.; WoldeGabriel, G.; Pawar, R.; Lichtner, P.C.; Wehner, S.C.; Raines, M. A.; Guthrie, G. D. Jr. Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO₂ exposure from the SACROC Unit, West Texas, USA. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. p. 75-85, 2007.

CAREY, J. W.; Svec, R.; Grigg, R.; Zhang, J.; Crow, W. Experimental investigation of wellbore integrity and CO₂-brine flow along the casing-cement microannulus. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. v. 4, p. 272 – 282, 2010.

CARROLL, S.; McNab, W.; Torres, S.; Singleton, M.; Zhao, P. Wellbore integrity in carbon sequestration environments: 1. Experimental study of cement – sandstone/shale – brine – CO₂. **Energy Procedia**. v. 4, p. 5186 – 5194, 2011.

CHADWICK, R.A.; Zweigel, P.; Gregersen, U.; Kirby, G. A.; Holloway, S.; Johannessen, P. N. Geological characteristics of CO₂ storage sites: lessons from Sleipner, Northern North Sea. In: **6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies**: 2002, London. Proceedings...London: Elsevier, 2002.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos. 7^a Ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005. 599 p.

CONTRAIRES, S.; Loizo, M.; Lecampion, B.; Sharma, S. Long-term well bore integrity in Otway: Integratin ultrasonic logs, cement petrophysics, and mechanical analisys. **Energy Procedia**. v. 1, p. 3545 – 3552, 2009.

COSTA, I. V. L. **Análise do potencial técnico do sequestro geológico de CO₂ no setor de petróleo no Brasil**. Rio de Janeiro. 2009. 108p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético). Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio De Janeiro, Brasil.

CO₂ SINK Project. Disponível em: <http://www.co2sink.org/>. Acesso em 15 de janeiro de 2010.

CROLET, J. L.; Thevenot, N.; Netic, S. Role of conductive corrosion products in the protectiveness of corrosion layers. **Corrosion**. v. 54, p. 194 – 203, 1998.

CROW, W., Carey, W.J., Gasda, S., Williams, D.B., Celia, M. Wellbore integrity analysis of a natural CO₂ producer. **International Journal of Greenhouse gas Control**. v. 4, p. 186 – 197, 2010.

CUI, Z. D.; Wu, S.L.; Zhu, S.L.; Yang, X.L. Study on corrosion properties of pipelines in simulated produced water saturated with supercritical CO₂. **Applied Surface Science**. V. 252, p. 2368 – 2374, 2006.

CUNHA, P.; Santarosa, C. S. Desenvolvimento Tecnológico em Seqüestro de Carbono na Petrobras. In: **Carbono: Desenvolvimento Tecnológico, Aplicação e Mercado Global**. Curitiba: UFPR – Instituto Ecoplan, 2006.

DALLA VECCHIA, Felipe. **Avaliação da degradação por CO₂ supercrítico da pasta de cimento empregada em poços de petróleo**. Porto Alegre. 2009. Dissertação. (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

Department of State Development (DSD), Government of Western Australia. Disponível em: <<http://www.dsd.wa.gov.au/7599.aspx>>. Acesso em 11 de janeiro de 2010.

DING, C.; Gao, K.; Chen, C. Effect of Ca²⁺ on CO₂ corrosion properties of X65 pipeline steel. **Materials**. V. 16, p. 661 – 666, 2009.

DUAN, Z. H₂O-CO₂-NaCl-CaCO₃ System Phase Equilibrium Calculation. Disponível em: <http://www.geochem-model.org/models/h2o_co2_nacl_caco3/calc.php>. Acesso em 15/11/2010.

DUGUID, A.; Radonjic, M.; Bruant, R.; Mandecki, T.; Scherer, G.; Celia, M. The effect of CO₂ sequestration on oil well cements. In: **Fourth Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration**: 2005, Alexandria, Virginia – USA. Anais... Alexandria, Virginia – USA, 2-5 de maio de 2005.

DUGUID, A. An estimate of the time to degrade the cement sheath in a well exposed to carbonated brine. **Energy Procedia**. v.1, p. 3181 – 3188, 2009.

DUGUID, A.; Sherer, G. W. Degradation of oilwell cement due to exposure to carbonated brine. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. v. 4, p. 546 – 560, 2010.

DUGSTAD, A.; Hemmer, H.; Seiersten, M. Effect of steel microstructure upon corrosion rate and protective iron carbonate film formation. **Corrosion**. V. 24, 2000.

EDMONDS, D. V.; Cochrane, R. C. The effect of alloying on the resistance of carbon steel for oilfield applications to CO₂ corrosion. **Materials Research**. v. 8, p. 377 – 385, 2005.

EZUBER, H. M. Influence of temperature and thiosulfate on the corrosion behavior of steel in chloride solutions saturated in CO₂. **Materials and Design**. v. 30, p. 3420 – 3427, 2009.

FARELAS, F.; Galicia, M.; Brown, B.; Netic, S.; Castaneda, H. Evolution of dissolution process at the interface of carbon steel corroding in a CO₂ environment studied by EIS. **Corrosion Science**. 2009.

FERNÁNDEZ BERTOS, M.; Simons, S.J.R.; Hills, C.D.; Carrey, P.J. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. **Journal of Hazardous Materials**. p. 193-205, 2004.

FREITAS, J. J., Validação de uma metodologia de ensaio de resistência ao cisalhamento para avaliação da aderência de interfaces revestimento metálico-bainha de cimento aplicada a poços de petróleo, 2007, **Dissertação de mestrado** (mestre em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte,

UFRN, Brasil, Natal, 2007.

GASDA, S. E; Bachu, S; Celia, M. A. Spatial Characterization of the location of potentially leaky wells penetrating a deep saline aquifer in a mature sedimentary basin. **Environmental Geology**. v. 46, p. 707-720, 2004.

GAUS, I. Role and impact of CO₂-rock interactions during CO₂ storage in sedimentary rocks. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 4, p. 73 – 89, 2010.

GENTIL, V. Corrosão. 4^a edição. 341p. 2003.

GENTZIS, T. Subsurface Sequestration of Carbon Dioxide - an Overview from an Alberta (Canada) Perspective. **International Journal of Coal Geology**. v. 43, p. 287-305, 2000.

GOZALPOUR, F; Ren, S. R; Tohidi, B. CO₂ EOR and Storage in Oil Reservoirs. **Oil and Gas Science and Technology**. v. 60, p. 537-546, 2005.

GUEN, Y. L.; Poupard, O.; Loizzo, M. Optimization of plugging design for well abandonment – risk management of long term well integrity. **Energy Procedia**. v. 1, p. 3587 – 3594, 2009.

HARTMANN, T.; Paviet-Hartmann, P.; Rubin, J. B.; Fitzsimmons, M. R.; Sickafus, K. E. The effect of supercritical carbon dioxide treatment on the leachability and structure of cemented radioactive waste-forms. **Waste Management**. v.19, p. 355-361, 1999.

HEYBERGER, A. Mercier, A. CO₂ Capture and Geological Storage. **Geoscience Issues**. 2005.

HUET, B.; Fuller, R.; Prévost, J.; Scherer, G. Development of a geochemical code to assess cement reactivity in CO₂/brine mixtures. In: **Int'l Symposium on Site Characterization for CO₂ Geological Storage (CO₂SC) Lab, Lawrence Berkeley National**: 2006, Berkeley, CA. Proceedings..., 2006.

IPCC, 2005: **IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change** [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.

International Energy Agency (IEA). Disponível em: <<http://www.iea.org/>>. Acesso em: 2 de novembro de 2010.

ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: IBRACON, v. 1, 2011.

JACQUEMET, N.; Pironon, J.; Caroli, E. A new experimental procedure for simulation of H₂S + CO₂ geological storage: Application to well cement aging. **Oil Gas Science and Technology**. v. 60, p. 193-206, 2005.

JIANG, X.; Zheng, Y. G.; Qu, D.R.; Ke, W. Effect of calcium ions on pitting corrosion and inhibition performance in CO₂ corrosion of N80 steel. **Corrosion Science**. V. 48, p. 3091 – 3108, 2006.

JOLLEY, A. Advanced technologies applicable to fossil fuels: cross-cutting technologies and carbon capture/storage. climate change working paper n°. 8, **Climate Change Project Working Paper Series**, 2006.

KETZER, J. M.; Holz, M.; Morad, S.; Al-Aasm I.S. Sequence stratigraphic distribution of diagenetic alterations in coal-bearing, paralic sandstones: evidence from the Rio Bonito Formation (Early Permian), southern Brazil. **Sedimentology**, v. 50, p. 855–877, 2003.

KETZER, J. M. Redução das Emissões de Gases causadores do Efeito Estufa através da Captura e Armazenamento Geológico de CO₂. In: **Carbono: Desenvolvimento Tecnológico, Aplicação e Mercado Global**. Curitiba: UFPR – Instituto Ecoplan, 2006.

KETZER, J. M.; Caporale, G.; Rocha, L. H.; Rockett, G. Carbmap Brazil: CO₂ Soucer and Geological Sinks for Dioxide Storage. In: **I Seminário Internacional sobre**

Sequestro de carbono e Mudanças Climáticas: 2007^a. Natal – RN. Anais... Natal – RN.

KETZER, J. M.; Caporale, G.; Rocha, L. H.; Rockett, G. Carbmap Brazil: CO₂ Soucer and Geological Sinks for Dioxide Storage. In: **I Carbon Sequestration Leadership Forum: 2007^b.** Paris. Proceedings... Paris.

KUTCHKO, B. G.; Strazisar, B. R.; Lowry, G. A.; Thaulow, N. Degradation of Well Cement by CO₂ under Geologic Sequestration Conditions. **Environmental Science and Technology.** v. 41, p. 4787- 4792, 2007.

LÉCOLIER, E., Rivereau, A., Le Saoût, G., Audibert-Haye, A. Durability of hardened portland cement paste used for oilwell cementing. **Oil Gas Science and Technology.** v. 62, p. 335-345, 2007.

LE SAOUT, G., Lécolier, E., Rivereau, A., Zanni, H. Chemical structure of cement aged at normal and elevated temperatures and pressures Part I: Class G oilwell cement. **Cement and Concrete Research.** v. 36, p. 71– 78, 2006.

LI, D. G.; Feng, Y. R.; Bai, Z. Q.; Zheng, M. S. Characteristics of CO₂ corrosion scale formed on N80 steel in stratum water with saturated CO₂. **Applied Surface Science.** v. 253, p. 8371 – 8376, 2007.

LI, T.; Yang, Y.; Gao, K.; Lu, M. Mechanism of protective film formation during CO₂ corrosion of X65 pipeline stell. **Materials.** v. 15, p. 702 – 706, 2008.

LIMA, Viviane de. **Armazenamento Geológico de CO₂ em Aquíferos Salinos: Reatividade Química em Selos e Rochas Reservatório da Bacia do Paraná.** Porto Alegre. 2010. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANE DO SUL.

LIU, D.; Qiu, Y.B.; Tomoe, Y.; Bando, K.; Guo, X. P. Interaction of inhibitors with corrosion scale formed on N80 steel in CO₂-saturated NaCl solution. **Materials and Corrosion.** V.62, p. 1- 6, 2011.

LIU, X.; Wang, H.; Su, C.; Zhang, P.; Bai, J. Controlled fabrication and characterization of microspherical FeCO_3 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 351, p. 427 – 432, 2010.

LOGINOVA, I.; Agren, J.; Amberg, G. On the formation of widmanstätten ferrite in binary Fe-C- phase-field approach. **Acta Materialia**. V. 52, p. 4055 – 4063, 2004.

LOIZO, M.; Bressers, P.; Benedictus, T.; Guen, Y.L.; Poupard, O. Assessing CO_2 interaction with cement and steel over a two-year injection period: current state and future risks for the MovECBM project in Poland. **Energy Procedia**. v.1, p. 3579 – 3586, 2009.

LÓPEZ^a, D. A.; Pérez, T.; Simison, S.N. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO_2 Corrosion. A state-of-art appraisal. **Materials and Design**. v. 24, p. 561 – 575, 2003.

LÓPEZ^b, D. A.; Simison, S. N.; Sánchez, S.R. The influence of steel microstructure on CO_2 corrosion. EIS studies on the inhibition efficiency of benzimidazole. *Electrochimica Acta*. V. 48, p. 845 – 854, 2003.

LYONS, W.C. **Standard handbook of petroleum and natural gas engineering**. Houston, Texas, 1996. 1456p.

MACHADO, C. X.; Ketzer, J. M.; Maraschin, A. J.; Rockett, G. C.; Sbrissa, G. F.; Caporale, G. ;Rocha, L. H. S.; Macallos, C. L.; Centeno, Caroline; Cruz, A. de O. Construção de um SIG para associação de fontes estacionárias e reservatórios geológicos de CO_2 no Brasil. In: **Mudanças Climáticas, Sequestro e Mercado de Carbono no Brasil**. Curitiba, 2009, p.167-279

MÉDUCIN, F.; Noïk, C.; Rivereau, A.; Hamel, G.; Zanni, H. Oilwell cements: NMR contribution to stablish the phase diagram pressure/temperature of the mixture $\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}_3\text{SiO}_5$. **C.R. Acad. Sci Paris**. p. 801-804, 2001.

MEHTA, P. K.; Monteiro, P. J. M. **Concreto. Microestrutura, propriedades e materiais**. São Paulo; IBRACON. 2008. 674p.

METALS HANDBOOK. Volume 1 - Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys. **ASM International Handbook Committee**. 1993.

MILANI, E. J.; Faccini, U.F.; Scherer C. M.; Araújo L. M.; Cupertino, J.A. Sequences and stratigraphic hierarchy of the Paraná basin (Ordovician to Cretaceous)-southern Brazil. **Bol. IG USP**, Série Científica n. 29, 1998.

MOISEEVA, L. S.; Rashevskaya, N. S. Effect of pH value on corrosion behavior of steel in CO₂-containing aqueous media. **Russian Journal of Applied Chemistry**. v. 75, p. 1625-1633, 2002.

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. **Materials and Design**. v. 31, p. 3559 – 3563, 2010.

NELSON, E.B. Well Cementing. Houston: Schlumberger Educational Services, 1990, 487p.

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

NEVILLE, A.; Wang, C. Erosion-corrosion of engineering steels – can it be managed by use of chemicals? **Wear**, v. 267, p. 2018 – 2026, 2009.

NORDSVEEN, M.; Nestic, S.; Nyborg, R.; Stangeland, A. A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films – part1: theory and verification. **Corrosion Science Section**. p 443 – 456, 2001.

ONIYAMA, E.; Wahlbeck, P. G. Application of transpiration theory to TGA data: Calcium carbonate and zinc chloride. **Thermochimica Acta**. v. 250, p. 41 – 53, 1995.

PAOLINELLI, L. D.; Pérez, T.; Simison, S. N. The effect of pré-corrosion and steel microstructure on inhibitor performance in CO₂ corrosion. **Corrosion Science**, v. 50,

p. 2456 – 2464, 2008.

PIRI, M., Prévost, J.H.; Fuller, R.C. Carbon Dioxide Sequestration in Saline Aquifers: Evaporation, Precipitation and Compressibility Effects. In: **4th Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration DOE/NETL**: 2005, Alexandria, VA. Proceedings.

PORTIER, S.; Rochelle, C. Modelling CO₂ solubility in pure water and NaCl-type waters from 0 to 300 °C and from 1 to 300 bar. Application to the Utsira Formation at Sleipner. **Chemical Geology**, v. 217, p.187–199, 2005.

RAHIM, A.; Kassim, J. Recent development of vegetal tannins in corrosion protection of iron and steel. **Materials Science**. V.1 pp. 223 – 231. 2008.

RIMMELÉ, G. Barlet-Gouédard, V., Olivier Porcherie, O., Goffé, B., Brunet, F. Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO₂-rich fluids. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 1038–1048, 2008.

ROCHA, P. Experiências de Injeção de CO₂ em Reservatórios de Petróleo do Recôncavo Baiano: Histórico e Perspectivas. In: I **Seminário Brasileiro sobre Sequestro de Carbono e Mudanças Climáticas**: 2007, Natal. Anais...Natal.

ROSA, A.J., Carvalho, R.S., Xavier, J.A.D. Engenharia de Reservatórios de Petróleo. Editora Interciência, 2006. 808p.

SANTRA, A.; Sweatman, R. Understanding the long term chemical and mechanical integrity of cement in a CCS environment. **Energy Procedia**. v. 4, p. 5243 – 5250, 2011.

SHI, J. Q.; Durucan, S. CO₂ Storage in Deep Unminable Coal Seams. **Oil and Gas Science and Technology**. v. 60, p. 547-558, 2005.

SHI, J. Q. CO₂ Storage in Caverns and Mines. **Oil and Gas Science and Technology**. v. 60, p. 569-571, 2005.

SCHERER, G. W.; Celia, M. A.; Prévost, J-H.; Bachu, S.; Bruant, R.; DUGUID, A.; Fuller, R., Gasda, R. S. E.; Radonjic, M.; Vichit-Vadakan, W. Leakage of CO₂ through Abandoned Wells: Role of Corrosion of Cement. In: **Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations: Geologic Storage of Carbon Dioxide with Monitoring and Verification**: 2005, London. Anais... Ed. Elsevier Science, 2005, v. 2, p. 827–850.

SILVA, R. C. Caracterização de um aço microligado ao boro e tratado termicamente utilizado na fabricação de tubos. Guaratinguetá. 2009. Dissertação de Mestrado. Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Materiais, UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá.

SOLOMON, S. Carbon Dioxide Storage: Geological Security and Environmental Issues – Case Study on the Sleipner Gas Field in Norway. **The Bellona Foundation**, 2006.

STATOIL, 2010. Snohvit. Disponível em:

<<http://www.statoil.com/en/technologyinnovation/newenergy/co2management/pages/snohvit.aspx>>. Acesso em 11 de janeiro de 2010.

SOUZA, Aline Ferreira. **Otimização do uso de aditivo estabilizador de hidratação do cimento em água de lavagem dos caminhões-betoneira para a produção de concreto**. Florianópolis. 2007. 162p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil.

TAVARES, Lisiane. M. Influência da Presença de CaCO₃ na Corrosão do Aço Baixo Carbono em Soluções Ricas de CO₂ e NaCl a Alta Pressão e Alta Temperatura. Porto Alegre. 2010. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

UEDA, M. Takabe, H. Effect of environmental factor and microstructure on morphology of corrosion products in CO₂ environments. **Corrosion**. V.13, 1999

VAN DER MEER, B. Carbon Dioxide Storage in Natural Gas Reservoirs. **Oil and Gas Science and Technology**. v. 60, p. 527-536, 2005.

WIGAND, M.; Kaszuba, J.; Carey, J. W.; Hollis, W. K. Geochemical effects of CO₂ sequestration on fractured wellbore cement at the cement/caprock interface. **Geochemical Geology**. V. 265, p. 122-133, 2009.

WILDENBORG, T; Lokhorst, A. Introduction on CO₂ Geological Storage. Classification of Storage Options. **Oil and Gas Science and Technology**. v. 60, p. 513-515, 2005.

WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2003. 165p.

WU, S.L.; Cui, Z.D.; He, F.; Bai, Z.Q.; Zhu, S.L.; Yang, X.L. Characterization of the surface film formed from carbon dioxide corrosion on N80 steel. **Materials Letters**. V. 58, p. 1076 – 1081, 2004.

YIN, Z. F.; Zhao, W. Z. ; Feng, Y. R.; Li, Y. H.; Yin, C. X. Scaling characteristics and growth of corrosion product films in turbulent flow solution containing saturated CO₂. **Materials and Corrosion**. v. 60, p. 5 – 13, 2009.

ZHANG, G.; Lu, M.; Chai, C.; Wu, Y. Effect of HCO₃⁻ concentration on CO₂ corrosion in oil and gas fields. **Materials**. v.13, p. 44 – 49, 2006.

ZHANG, G. A.; Cheng, Y. F. Localized corrosion of carbon steel in a CO₂-saturated oilfield formation water. **Electrochimica Acta**. V.56, p. 1676 – 1685. 2011.

ZHAO, J. M.; Lu, Y.; Liu, H. X. Corrosion and control of P110 oil tube steel in CO₂ – saturated solution. **Corrosion Engineering, Science and Technology**. v. 43, p. 313 – 319, 2008.

9. PUBLICAÇÕES RELACIONADAS A ESTE TRABALHO

Artigo completo aceito para publicação e apresentação em congresso:

DALLA VECCHIA, F.; Costa, E. M.; Malfatti, C. F.; Marcolino, J.; Silva, E. L.; Tessaro, S. Estudo da degradação por CO₂ supercrítico da interface cimento-aço em poços injetores de CO₂ para armazenamento geológico de carbono. In: Intercorr 2012, Salvador – Ba. Anais INTERCORR 2012, 2012.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos:

DALLA VECCHIA, F.; Costa, E. M. Degradação da interface aço-cimento de poços de injeção de CO₂ para armazenamento geológico no Brasil em aquífero salino da Bacia do Paraná. In: 1º Congresso Brasileiro de CO₂ na Indústria do Petróleo, Gás e Biocombustíveis, 2011, Rio de Janeiro - RJ. Anais do 1º Congresso Brasileiro de CO₂ na Indústria do Petróleo, Gás e Biocombustíveis. Rio de Janeiro - RJ : Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, 2011. v. 1.

Apresentações Orais:

DALLA VECCHIA, F.; Costa, E. M.; Malfatti, C. F.; Marcolino, J.; Silva, E. L.; Tessaro, S. Estudo da degradação por CO₂ supercrítico da interface cimento-aço em poços injetores de CO₂ para armazenamento geológico de carbono. In: Intercorr 2012, Salvador – Ba. Anais INTERCORR 2012, 2012.

DALLA VECCHIA, F.; Costa, E. M. Degradação da interface aço-cimento de poços de injeção de CO₂ para armazenamento geológico no Brasil em aquífero salino da Bacia do Paraná. 2011. (Apresentação de Trabalho/Congresso).