



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**INFLUÊNCIA DO CÁLCIO NA CORROSÃO DO AÇO SAE 1045  
TEMPERADO E REVENIDO EM SOLUÇÕES RICAS EM CO<sub>2</sub> EM  
ALTA PRESSÃO E ALTA TEMPERATURA**

**LOANI BASSANI DE OLIVEIRA**

**ENGENHEIRA QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**

**Março, 2016**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**INFLUÊNCIA DO CÁLCIO NA CORROSÃO DO AÇO SAE 1045  
TEMPERADO E REVENIDO EM SOLUÇÕES RICAS EM CO<sub>2</sub> EM ALTA  
PRESSÃO E ALTA TEMPERATURA**

**LOANI BASSANI DE OLIVEIRA**

ENGENHEIRA QUÍMICA

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). ELEANI MARIA DA COSTA

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre**

**Março, 2016**



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

## INFLUÊNCIA DO CÁLCIO NA CORROSÃO DO AÇO SAE 1045 TEMPERADO E REVENIDO EM SOLUÇÕES RICAS EM CO<sub>2</sub> EM ALTA PRESSÃO E ALTA TEMPERATURA

**CANDIDATA: LOANI BASSANI DE OLIVEIRA**

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE 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**

### BANCA EXAMINADORA

\_\_\_\_\_  
**DR. WISLEI RIUPER RAMOS OSÓRIO - DA FACULDADE DE CIÊNCIAS APLICADAS - UNICAMP**

\_\_\_\_\_  
**DRA. JULIANE BERNARDES MARCOLINO - INSTITUTO DO PETRÓLIO E DOS RECURSOS NATURAIS - 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

*"Lembre-se que as pessoas  
podem tirar tudo de você, menos o  
seu conhecimento"*

*Albert Einstein*

## DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação aos meus pais, Tania e Lodoaldo, pois são a minha base, meu alicerce. Sem dúvida alguma estar onde estou se deve a eles e é por eles, que sempre me incentivaram, acreditaram em mim, me motivaram e me deram apoio em todos os momentos para que eu conquistasse cada objetivo em minha vida. Eles me deram asas e me ensinaram a voar para ir cada vez mais em busca de horizontes engrandecedores. Me ensinaram princípios e valores essenciais à construção de meu caráter e me mostraram que com dedicação, estudo e empenho que eu posso cada vez crescer mais e ir mais longe.

Pai e Mãe vocês são os meus exemplos de batalhadores e tenho muito orgulho de vocês. Muito Obrigada por todo amor, carinho, compreensão, dedicação, paciência e apoio. Eu amo vocês!!

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu namorado e amigo Daniel por toda ajuda, paciência, atenção, compreensão, apoio e todo seu amor neste período delicado para a elaboração de minha dissertação;

À minha avó, Arlinda, por todos os ensinamentos, amor, educação, por ser minha base e minha fortaleza, minha amiga, meu porto seguro, meu norte, por todas as orações e conselhos, por estar sempre disposta a me ouvir e ajudar. Eu te amo minha vó;

Às minhas irmãs, Géssica e Geisa, pelo carinho;

Aos familiares e amigos pelo apoio e por entenderem a minha ausência em diversos momentos em prol de meus estudos;

À minha orientadora e professora Dra. Eleani Maria da Costa pela orientação, dedicação, carinho e empenho em me ajudar na execução deste trabalho;

Aos colegas e amigos do curso de mestrado pelo apoio, em especial, ao Flávio Júnior Alves de Freitas pela ajuda, entendimento, paciência e amizade.

À Juliane B. Marcolino (Ju), Martimiano de Moraes (Marti), Vinicius Maciel e Tania de Azevedo Rodrigues por toda ajuda e paciência que tiveram com todas minhas dúvidas e questionamentos ao longo do desenvolvimento de meu trabalho;

À funcionária Cláudia Marina P. M. Silva (Claudinha) por toda sua ajuda, paciência, carinho e conversas de apoio em todo meu período no mestrado, pois sempre foi extremamente solícita;

Aos funcionários Miriam dos Santos, Anderson Cardoso, Fernanda Abreu dos Santos (Fernandinha), Wagner Prates, André Vargas, Sérgio Alegre, Franciele Longaray e William Trajano pela imensa ajuda em minhas análises.

Ao PGETEMA (Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais), IPR (Instituto de Petróleo e Recursos Naturais), LAMAT (Laboratório de Materiais), LOR (Laboratório de Organometálicos e Resinas), LabCEMM (Laboratório Central de Microscopia e Microanálise) e GEPSI (Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces) da PUCRS, pelo espaço ao desenvolvimento de meu trabalho;

À Capes pela bolsa de estudo;

A todos que contribuíram de algum modo para a realização e conclusão desta dissertação;

E, em especial novamente aos meus pais por tudo que fizeram e fazem sempre por mim, por entenderem minha ausência em momentos que precisei focar em meus estudos, por acalmarem minhas aflições, por acreditarem em meu potencial e em meus objetivos, por todo apoio e ajuda e principalmente por todo amor e carinho;

A todos, muito obrigada!

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA .....</b>	<b>5</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>6</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>8</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>10</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>14</b>
<b>LISTA DE QUADROS .....</b>	<b>15</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....</b>	<b>16</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>17</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>18</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>23</b>
<b>2.1. Objetivos Específicos .....</b>	<b>23</b>
<b>3. IMPACTOS AMBIENTAIS DOS VAZAMENTOS DO PETRÓLEO....</b>	<b>24</b>
<b>3.1. Processos Intempéricos .....</b>	<b>26</b>
<b>3.2. Consequências do Petróleo na Fauna e Flora Decorrentes de Vazamento</b>	<b>28</b>
<b>3.3. Mitigação.....</b>	<b>30</b>
<b>3.3.1. Alternativas de Mitigação em Vazamentos de Petróleo por Corrosão</b>	<b>30</b>
<b>4. CORROSÃO EM CAMPOS DE PETRÓLEO E LOCAIS DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>31</b>
<b>4.1. As Propriedades do CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>33</b>
<b>4.2. Equilíbrios Físico-Químicos em Soluções Contendo CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>35</b>
<b>4.3. Processo de Carbonatação em Materiais à Base de Cimento.....</b>	<b>37</b>
<b>4.3.1. Degradação da Pasta de Cimento em Poços de Petróleo .....</b>	<b>37</b>
<b>5. CORROSÃO DO AÇO EM PRESENÇA DE CO<sub>2</sub> .....</b>	<b>41</b>
<b>5.1. Eletroquímica da Corrosão por CO<sub>2</sub> .....</b>	<b>42</b>
<b>5.2. Principais Propriedades dos Produtos da Corrosão por CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>44</b>
<b>5.3. Principais Fatores que Influenciam na Corrosão por CO<sub>2</sub> Úmido.....</b>	<b>47</b>
<b>5.3.1. Efeito da Temperatura .....</b>	<b>48</b>
<b>5.3.2. Influência do pH do Meio Corrosivo e da Pressão Parcial do CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>52</b>
<b>5.3.3. Influência da Composição Química e da Microestrutura do Aço .....</b>	<b>54</b>

5.3.4. Influência da Presença de O <sub>2</sub> .....	55
5.3.5. Influência da Presença de Ca <sup>2+</sup> na Solução.....	60
<b>6. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>69</b>
6.1. Preparo das Amostras de Aço e das Soluções de Carbonato de Cálcio ....	69
6.2. Indução da Corrosão.....	71
6.3. Caracterização das Amostras .....	73
6.3.1. Perda de Massa.....	73
6.3.2. Análise Microestrutural .....	76
6.3.3. Polarização Potenciodinâmica e Impedância Eletroquímica (Medidas Eletroquímicas).....	77
6.3.4. Difração de Raios X (DRX) .....	79
<b>7. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>80</b>
7.1. Aspectos Gerais da Corrosão do Aço.....	80
7.2. Características Microestruturais dos Filmes de Produtos de Corrosão Formados.....	81
7.3. Difração de Raios X (DRX) dos Produtos de Corrosão.....	89
7.4. Curvas e Taxas de Corrosão Obtidas por Perda de Massa .....	91
7.5. Curvas de Polarização e Propriedades Eletroquímicas dos Filmes de Produtos de Corrosão .....	95
<b>8. CONCLUSÕES .....</b>	<b>103</b>
<b>9. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>105</b>
<b>10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>106</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>120</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>122</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. Processos Intempéricos sofridos pelo petróleo derramado no mar. Fonte: Adaptado de ITOPF, 2001.....26
- Figura 3.2. Ave marinha encoberta por petróleo derramado no oceano. Fonte: Greenpeace, 2010.....28
- Figura 4.1. Possíveis rotas de fuga do CO<sub>2</sub> e de fluídos através de um poço abandonado. Fonte: Adaptado de Gasda e Celia, 2005 por Tavares, 2010.....31
- Figura 4.2. Diagrama de fases do CO<sub>2</sub>. Fonte: Adaptado de ECM, 2002 por Tavares, 2010.....32
- Figura 4.3. Diagrama da densidade do CO<sub>2</sub>. Fonte: Adaptado de EG, 2003 por Tavares, 2010.....33
- Figura 4.4. Diagrama da viscosidade do CO<sub>2</sub>. Fonte: Adaptado de EG, 2003 por Tavares, 2010.....34
- Figura 4.5. Proporção das espécies carbônicas em função do pH a 20 °C e a 7,38 MPa. Fonte: Adaptado de Bonis, 1982 por Tavares, 2010.....35
- Figura 4.6. Esquemático da dissolução e lixiviação do cálcio e as zonas formadas na pasta de cimento. Fonte: Adaptado de Kutcho *et al.*, 2007 por Tavares, 2010.....37
- Figura 4.7. Formação de minerais de carbonato de cálcio: (a) calcita e (b) aragonita na pasta de cimento Portland Classe G, após 7 dias de carbonatação por CO<sub>2</sub> supercrítico em 150°C e 10 MPa. Fonte: Tavares *et al.*, 2009.....38
- Figura 5.1. Corrosão em tubulação de aço ao carbono em presença de CO<sub>2</sub>. Fonte: Schulich, 2010.....40
- Figura 5.2. Taxas de corrosão medidas experimentalmente e preditas por modelos teóricos em função da temperatura. Condições: pH= 4, pCO<sub>2</sub>= 1 bar, cFe<sup>2+</sup>< 5 ppm, 100 ppm de espécies (HAc + Ac<sup>-</sup>), v= 0,5 m/s. Dados obtidos a partir de Wang *et al* (2004). As taxas de corrosão foram medidas tanto pela resistência de polarização linear (em amarelo) quanto por perda de massa (em cinza). Em vermelho corresponde a taxa de corrosão determinada pelo modelo de Netic *et a* (2004). E, em azul a taxa de corrosão obtida pelo modelo *eletroquímico* de George *et al* (2004). Fonte: Adaptado de Netic, 2007.....46

- Figura 5.3. Imagens de FEG/MEV da morfologia dos filmes de produtos de corrosão formados para as temperaturas de 50 °C, 70 °C, 100 °C, 130 °C, 150 °C e 180 °C. Fonte: Adaptado de Yin<sup>a</sup> *et al*, 2009.....49
- Figura 5.4. Imagens de FEG/MEV da seção transversal dos filmes de produtos de corrosão formados para as temperaturas: 50 °C, 70 °C, 100 °C, 130 °C, 150 °C e 180 °C. Fonte: Adaptado de Yin<sup>a</sup> *et al*, 2009.....50
- Figura 5.5. Taxas de corrosão simuladas (em vermelho) e obtidas experimentalmente por resistência de polarização linear (em amarelo) mostrando o efeito do pH na ausência de camadas de FeCO<sub>3</sub>. Condições do teste: Temperatura = 20 °C; Pressão de CO<sub>2</sub> = 0,1 MPa; Concentração de Fe<sup>2+</sup> = <2 ppm. Fonte: Adaptado de Nesic, 2007.....51
- Figura 5.6. Taxas de corrosão simuladas (em vermelho) e medidas experimentalmente por resistência de polarização linear (em amarelo) em função da pressão parcial de CO<sub>2</sub>. Condições do teste: Temperatura = 60 °C; pH = 5.1; Velocidade de fluxo = 1m/s. Fonte: Adaptado de Nesic, 2007.....52
- Figura 5.7. Imagens de FEG/MEV e espectros de EDS de filmes formados no aço ao carbono (API5L X65) exposto a água saturada com CO<sub>2</sub>, durante 24 h a 50 °C e 80 bar com diferentes teores de O<sub>2</sub>: (a) sem oxigênio; (b) 1,6bar de O<sub>2</sub>; (c) 3,3bar de O<sub>2</sub> e (d) 5,1bar de O<sub>2</sub>. Fonte: Adaptado de Choi *et al.*, 2010.....58
- Figura 5.8. Imagens da rede cristalina da calcita-CaCO<sub>3</sub> (a) e da siderita- FeCO<sub>3</sub> (b). Ca em azul, Fe em laranja, O em vermelho e C em preto. Fonte: Esmaeelya, 2013.....60
- Figura 5.9. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície do aço de carbono (CS1018) a 80 °C e pCO<sub>2</sub> de 0,5 bar, após 7 dias de exposição ao meio corrosivo. (a) sem Ca<sup>2+</sup> (b) de 10 ppm de Ca<sup>2+</sup> (c) de 100 ppm de Ca<sup>2+</sup> (d) 1000 ppm de Ca<sup>2+</sup> (e) 10.000 ppm Ca<sup>2+</sup>. Fonte: Adaptado de Esmaeely<sup>a</sup>, 2013.....62
- Figura 5.10. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de seção transversal dos filmes de corrosão formados na superfície do aço API 5L, schedule 40, grau B, em função do tempo de imersão e do meio corrosivo: (a) 72 h, (b) 336 h, (c) 672 h em solução saturada de CO<sub>2</sub> e NaCl sem CaCO<sub>3</sub> e (d) 72 h, (e) 336 h, (f), 672 h em solução saturada de CO<sub>2</sub> e NaCl com CaCO<sub>3</sub>. Fonte: Tavares, 2015.....64
- Figura 5.11. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície (topo) dos filmes de corrosão formados na superfície do aço API 5L, schedule 40, grau B, em função do tempo de imersão e do meio corrosivo: (a) 72 h, (b) 336 h, (c) 672 h em solução saturada de CO<sub>2</sub> e NaCl sem CaCO<sub>3</sub>

- e (d) 72 h, (e) 336 h, (f) 672 h em solução saturada de CO<sub>2</sub> e NaCl com CaCO<sub>3</sub>. Fonte: Tavares, 2015.....65
- Figura 5.12. Taxas de corrosão determinadas por perda de massa do aço API 5L, schedule 40, grau B, em função do tempo de imersão e do meio corrosivo. Fonte: Adaptado de Esmaeely<sup>a</sup>, 2013 e Tavares, 2015.....66
- Figura 6.1. Imagem da microestrutura do aço de referência (sem corrosão) SAE 1045 temperado e revenido em microscópio óptico. Ataque químico com nital (1 % de ácido nítrico em álcool etílico). Fonte: o autor.....68
- Figura 6.2. Reator da marca Parr utilizado para realização dos ensaios de indução à corrosão. Fonte: o autor.....70
- Figura 6.3. a) Ilustração das etapas realizadas no teste de perda de massa; b) Corpos de prova de aço em estudo sofrendo decapagem ácida. Fonte: o autor.....72
- Figura 6.4. Curva de perda de massa em função do número de ciclos de imersão em solução ácida. Fonte: ASTM G1-03 (2010).....73
- Figura 6.5. Desenho esquemático de célula eletroquímica de três eletrodos (**CE** - contra-eletródo; **ET** - eletródo de trabalho e **RE** - eletródo de referência) para realização dos ensaios de polarização potenciodinâmica. Fonte: Adaptado de Metrohm autolab.....76
- Figura 7.1. (a) Aço de Referência, antes do ensaio de corrosão; e, (b) Aço após indução da corrosão. Fonte: o autor.....78
- Figura 7.2. Imagens de FEG/MEV das amostras do aço SAE 1045 temperado e revenido em mag. 500x: (a) aço de referência; (b) 0 ppm; (c) 10 ppm, (d) 100 ppm, (e) 1000 ppm e (f) 10000 ppm de Ca<sup>2+</sup>. Fonte: o autor.....80
- Figura 7.3. Imagens de FEG/MEV das amostras do aço SAE 1045 temperado e revenido em mag. 4000x: (a) aço de referência; (b) 0 ppm; (c) 10 ppm, (d) 100 ppm, (e) 1000 ppm e (f) 10000 ppm de Ca<sup>2+</sup>. Fonte: o autor.....81
- Figura 7.4. Imagens de FEG/MEV das amostras do aço SAE 1045 temperado e revenido em mag. 8000x: (a) aço de referência; (b) 0 ppm; (c) 10 ppm, (d) 100 ppm, (e) 1000 ppm e (f) 10000 ppm de Ca<sup>2+</sup>. Fonte: o autor.....82
- Figura 7.5. Imagens de FEG/MEV da seção transversal da espessura dos filmes de produto de corrosão formados na superfície do aço. (a) sem adição de Ca<sup>2+</sup> (0 ppm); (b) 10 ppm de Ca<sup>2+</sup>, (c) 100 ppm de Ca<sup>2+</sup>, (d) 1000 ppm de

Ca <sup>2+</sup> e (e) com 10000 ppm de Ca <sup>2+</sup> em solução. Fonte: o autor.....	83
Figura 7.6. Espessura média dos filmes de produtos de corrosão em função da concentração de Ca <sup>2+</sup> presente na solução. Fonte: o autor.....	84
Figura 7.7. Espectros de EDS das amostras do aço SAE 1045 temperado e revenido: (a) aço de referência; (b) 0 ppm; (c) 10 ppm, (d) 100 ppm, (e) 1000 ppm e (f) 10000 ppm de Ca <sup>2+</sup> . Fonte: o autor.....	85
Figura 7.8. Espectro de DRX para os filmes de produtos de corrosão formados sem a presença de cálcio (0 ppm) e com diferentes concentrações de Ca <sup>2+</sup> (10 ppm, 100 ppm, 1000 ppm e 10000 ppm), juntamente com o espectro de DRX do aço que não foi exposto ao meio corrosivo (aço de referência). S=Siderita, G=Goetita, Mo=Magnetita ortorrômbica, Mc=Magnetita cúbica, Mg=Maghemita tetra, L=Lepidocrocita, Cm=Calcita monorrômbica, Cr=Calcita romboédrica. Fonte: o autor.....	87
Figura 7.9. Curvas de perda de massa para todas as concentrações experimentais. Fonte: o autor.....	88
Figura 7.10. Ponto B das curvas de perda de massa para as concentrações de 0 ppm, 10 ppm, 100 ppm, 1000 ppm e 10000 ppm de cálcio. Fonte: o autor.....	89
Figura 7.11. Taxas de corrosão determinadas por perda de massa em função das concentrações de Ca <sup>2+</sup> . Fonte: o autor.....	90
Figura 7.12. Curvas de Polarização dos filmes: de aço de referência e dos ensaios com diferentes concentrações de Ca <sup>2+</sup> . Fonte: o autor.....	92
Figura 7.13. Potencial de corrosão - E <sub>corr</sub> (V). Fonte: o autor.....	93
Figura 7.14. Densidade de Corrente de Corrosão - i <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> ). Fonte: o autor.....	93
Figura 7.15. Taxas de Corrosão obtidas por Polarização Potenciodinâmica. Fonte: o autor.....	94
Figura 7.16. Curvas dos Potenciais de Circuito Aberto (PCA) dos filmes: de aço de referência (sem reação) e dos ensaios de corrosão. Fonte: o autor.....	95
Figura 7.17. Curvas de Nyquist com as amostras de aço SAE 1045, temperado e revenido: (a) aço de referência, (b) sem adição de Ca <sup>2+</sup> , (c) 10 ppm, (d) 100 ppm, (e) 1000 ppm e (f) 10000 ppm de Ca <sup>2+</sup> . Fonte: o autor.....	97

## LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1. Composição do filmes de produto de corrosão e taxas de corrosão obtidas para diferentes concentrações de $\text{Ca}^{2+}$ . Adaptado de Esmaeely <sup>a</sup> , 2013.....	63
Tabela 6.1. Composição química em % mássica do aço ao carbono SAE 1045 temperado e revenido via espectroscopia de emissão óptica.....	68
Tabela 6.2. Condições experimentais dos ensaios de corrosão.....	71
Tabela 6.3. Grau de Severidade de Corrosão segundo a Norma N-2364-Petrobrás. Adaptado de Norma-2364-Petrobrás.....	74

## LISTA DE QUADROS

- Quadro 3.1. Principais características do petróleo e seus derivados. Adaptado de Rosso (1997).....24
- Quadro 5.1. Reação anódica e reações catódicas envolvidas na corrosão do aço em presença de água e CO<sub>2</sub> (Cole *et al.*, 2011; López<sup>a</sup> *et al.*, 2003, López<sup>b</sup> *et al.*, 2003; Yin<sup>a</sup> *et al.*, 2009; Wu<sup>a</sup> *et al.*, 2004).....41
- Quadro 5.2. Formação do Carbonato de Ferro (siderita) em Ausência de Oxigênio (Nesic, 2007).....41

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Área	cm <sup>2</sup>
ARBL	Aços de Alta Resistência e de Baixa Liga	
CCS	<i>Carbon Capture and Storage/Sequestration</i>	
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente	
d	Densidade do Aço	g/cm <sup>3</sup>
DRX	Difração de Raios X	
E <sub>corr</sub>	Potencial de Corrosão	V
ECS	Eletrodo de Referência de Calomelano Saturado	
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva	
EGR	<i>Exhaust Gas Recirculation</i>	
EOR	<i>Enhanced Oil Recovery</i>	
FEG/MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo	
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo	
i <sub>corr</sub>	Densidade de Corrente de Corrosão	μA/cm <sup>2</sup>
K	Constante	
k <sub>sp</sub>	Limite de Solubilidade	
P	Pressão	MPa
Pa	Pascal - unidade de pressão	N/m <sup>2</sup>
pH	Potencial Hidrogeniônico	
ppm	Parte por Milhão	
Q	Energia de Ativação	
R	Taxa de Precipitação	
S	Fator de Saturação	
t	Tempo de Exposição	h
T	Temperatura	°C
TC	Taxa de Corrosão	mm/a
TLV	<i>Threshold Limit Value</i>	
V	Volume	cm <sup>3</sup>
w	Perda de Massa	g
x	distância	cm

## RESUMO

BASSANI DE OLIVEIRA, Loani. **Influência do Cálcio na Corrosão do Aço SAE 1045 Temperado e Revenido em Soluções Ricas em CO<sub>2</sub> em Alta Pressão e Alta Temperatura.** Porto Alegre. 2016. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O presente trabalho analisa a influência da presença de Ca<sup>2+</sup>, por meio da adição de CaCO<sub>3</sub> em água saturada com CO<sub>2</sub>, na corrosão do aço SAE 1045, temperado e revenido, sob condições de 80 °C, 15 MPa e 168 horas (7 dias) e nas propriedades dos filmes de produtos de corrosão formados na superfície do aço. As taxas de corrosão do aço foram determinadas por testes de perda de massa segundo ASTM G1-03 (2010). As técnicas de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG/MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios X (DRX) e polarização potenciodinâmica foram utilizadas para obter informações sobre as propriedades dos filmes de produtos de corrosão. Observou-se corrosão uniforme e os resultados mostraram que ao adicionar carbonato de cálcio, com concentrações de 10 ppm, 100 ppm, 1000 ppm e 10000 ppm de Ca<sup>2+</sup> na solução, as taxas de corrosão por perda de massa e as espessuras dos filmes de produtos de corrosão diminuíram. A adição de carbonato de cálcio reduziu as taxas de corrosão para todas as concentrações de Ca<sup>2+</sup>, provavelmente, devido sua propriedade de aumentar o pH da solução. A taxa de corrosão não variou linearmente com a concentração de Ca<sup>2+</sup> em solução, sendo que a maior taxa de corrosão foi observada para a concentração de 100 ppm de Ca<sup>2+</sup>. As análises de EDS indicaram a formação de carbonato misto, provavelmente Fe<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>CO<sub>3</sub>, com o aumento da incorporação de Ca na rede cristalina do FeCO<sub>3</sub>, visto que com o aumento da adição de carbonato de cálcio observou-se um aumento no teor de Ca e uma respectiva redução nos teores de Fe. As análises de DRX indicaram que os filmes de produtos de corrosão formados em presença de cálcio são compostos de FeCO<sub>3</sub> enriquecido com Ca, de óxidos e hidróxidos de ferro como goetita - FeO(OH) e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - magnetita. De acordo com os ensaios eletroquímicos, o filme que apresentou o potencial de corrosão menos nobre (E<sub>corr</sub>) e maior densidade de corrente de corrosão (i<sub>corr</sub>) foi o formado na presença de 100 ppm Ca<sup>2+</sup>, sendo que este filme apresentou propriedades eletroquímicas muito similares ao do aço referência (sem produto de corrosão na superfície).

Palavras-Chaves: corrosão por CO<sub>2</sub>, aço carbono, carbonato de cálcio, alta pressão, alta temperatura.

## ABSTRACT

BASSANI DE OLIVEIRA, Loani. **The influence of calcium on the Corrosion of SAE 1045 Steel tempered and quenched in CO<sub>2</sub>-Rich Solutions at High Pressure and High Temperature.** Porto Alegre. 2016. Master's Thesis. Graduate Program in Engineering and Materials Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The present study analyzes the influence of the presence of Ca<sup>2+</sup>, by the addition of CaCO<sub>3</sub> in water saturated with CO<sub>2</sub>, on the corrosion of SAE 1045 steel tempered and quenched under conditions of 80° C, 15 MPa and 168 hours (7 days) and on the properties of the corrosion scales formed on the steel surface. The corrosion rates of the steel were determined by weight loss tests according to ASTM G1-03 (2010). The techniques of electron scanning microscopy by field emission (FEG/MEV), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and potentiodynamic polarization were used to obtain information about the properties of corrosion scales. Uniform corrosion was observed and the results indicated that by adding calcium carbonate, with concentrations of 10 ppm, 100 ppm, 1000 ppm and 10000 ppm of Ca<sup>2+</sup> in solution, the corrosion rates by weight loss and the thicknesses of the corrosion product films decreased. However, the addition of calcium carbonate decreased the corrosion rate for all concentrations, probably due to its property of increasing the pH of the solution. The highest corrosion rate determined by weight loss was observed when corrosion was induced without the presence of calcium carbonate and with concentration of 100 ppm of Ca<sup>2+</sup>. The corrosion rate did not change linearly with Ca<sup>2+</sup> concentrations, the highest corrosion rate was observed for 100 ppm of Ca<sup>2+</sup>. The EDS analyzes provide information that a mixed carbonate is formed in presence of Ca<sup>2+</sup> in solution, probably Fe<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>CO<sub>3</sub>, with increasing of Ca incorporation in the crystalline lattice of FeCO<sub>3</sub>, with increasing of calcium content and a respective reduction of Fe amounts. The XRD analyzes also indicated that the corrosion product films formed in the presence of calcium are composed by FeCO<sub>3</sub> enriched with Ca besides oxides and iron hydroxides as goethite - FeO(OH) and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - magnetite. Based on the electrochemical tests, the film that had the more negative potential (E<sub>corr</sub>) and higher corrosion current density (i<sub>corr</sub>) was the one formed in the presence of 100 ppm Ca<sup>2+</sup>, and this film showed electrochemical properties very similar to the bare steel.

Keywords: corrosion by CO<sub>2</sub>, carbon steel, calcium carbonate, high pressure, high temperature.

## 1. INTRODUÇÃO

Considerando as últimas décadas, o preço do barril de petróleo vinha rompendo barreiras e refletindo uma tendência contínua e significativa na alta dos preços, impulsionada, entre outros motivos, pelo aumento apreciável do consumo asiático do petróleo (ANP, 2014; FGV, 2012). Este promissor desafio à economia mundial tornou cada vez mais viável a exploração do petróleo em lugares antes vistos como inviáveis do ponto de vista econômico, como a exploração do mesmo em águas profundas. Porém, o grande problema da exploração do petróleo no mar se deve ao alto potencial de degradação ambiental (Macaé Offshore, 12<sup>a</sup> ed. 2015) devido, especialmente, aos vazamentos de petróleo ocorridos por corrosão em tubulações e válvulas instaladas no fundo do mar.

Estes vazamentos causam grandes impactos ambientais, pois o petróleo flutua sobre a água, impedindo a penetração de raios solares no oceano e contaminando peixes, aves marinhas e outros animais pelo contato direto e indireto com a camada de petróleo sobrenadante. Outro impacto é a não contenção da camada de petróleo proveniente do vazamento. Atualmente, tenta-se minimizar os danos com boias retentoras, no entanto, o óleo se espalha muito rápido devido as correntes marítimas, dificultando a contenção e o aumentando a proporção do impacto ambiental (Mariano, 2001).

A corrosão no aço de poços *offshore* (em alto mar) utilizados na exploração de petróleo se deve, em especial, a alguns fatores durante a extração: pressão e temperatura elevada associada à salinidade da água e a presença de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>S) presente no petróleo (Silva *et al.*, 2013).

Entretanto, além do impacto ambiental gerado pelos possíveis vazamentos devido à corrosão em válvulas e em tubulações, há o impacto econômico em função

da reposição e/ou manutenção de materiais corroídos. De acordo com a revista Macaé Offshore (12ª Ed., 2015), um quinto da produção mundial de aço é destinado para repor perdas causadas pela corrosão.

Existem diferentes tipos de aços que podem ser usados na construção de poços e dutos de transporte de petróleo, como aços ao carbono, aços ARBL (aços de alta resistência e de baixa liga) e aços inoxidáveis duplex. Devido ao seu baixo custo e disponibilidade, os aços ao carbono e os aços ARBL são altamente empregados pelo setor petrolífero em sistemas de exploração e transporte de óleo e gás, no entanto aços ao carbono possuem baixa resistência à corrosão por CO<sub>2</sub> (De Waard e Lotz, 1993).

E, muitas vezes, os reservatórios de petróleo possuem naturalmente dióxido de carbono, sulfetos e água em suas camadas geológicas. Em relação ao CO<sub>2</sub>, além de sua presença natural no local, pode-se realizar a captura e armazenamento/sequestro do mesmo (*Carbon Capture and Storage/Sequestration - CCS*) ou recuperação avançada de petróleo e de gás (EOR - *Enhanced Oil Recovery* e EGR - *Enhanced Gas Recovery*) (Metz *et al.*, 2005). A presença em conjunto de água e dióxido de carbono no local torna o ambiente corrosivo (Yin<sup>a</sup> *et al.*, 2009). Há estimativas de que 60 % das falhas relatadas em campos de óleo e gás sejam provenientes da corrosão por CO<sub>2</sub>, resultante da insuficiente manutenção preventiva, pouco conhecimento das condições de campo e a baixa resistência à corrosão dos aços ao carbono (López<sup>a</sup> *et al.*, 2003).

A corrosão gerada pela presença de H<sub>2</sub>O em meios ricos em CO<sub>2</sub> é considerada um processo eletroquímico que acidifica o meio, pois há a formação do ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) que se dissocia em íons de hidrogênio (H<sup>+</sup>) e íons de bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), que, por sua vez, se dissociam e originam os íons de hidrogênio (H<sup>+</sup>) e os íons de carbonatos (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). Quando os íons de bicarbonato e de carbonatos interagem com os íons de ferro (Fe<sup>2+</sup>) do aço deposita-se um filme de produtos de corrosão de carbonato de ferro (siderita, FeCO<sub>3</sub>), que pode ter características protetoras ou não, dependendo das condições ambientais. Carbonatos mistos, como Fe<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>CO<sub>3</sub>, podem também ser formados, dependendo da composição das águas de formação. No caso em que há a formação de filmes

com características protetoras, estes servem como uma barreira para a difusão iônica na superfície do aço. Assim há a diminuição das taxas de corrosão e, conseqüentemente, pode-se minimizar a evolução da corrosão (Choi *et al.*, 2010; Cui *et al.*, 2004; Cui *et al.*, 2006; Foss *et al.*, 2006; Kermani e Morshed, 2003; Kinsella *et al.*, 1998; Li *et al.*, 2008; López<sup>a</sup>, 2003; Moiseeva e Kuksina, 2003; Nestic *et al.*, 1996; Paolinelli *et al.*, 2008; Simard *et al.*, 1997; Videm e Koren, 1993; Yin<sup>b</sup> *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2012).

O  $\text{CaCO}_3$  também desempenha um papel importante na corrosão do aço por  $\text{CO}_2$  úmido e é abundante nos fluidos presentes em reservatórios carbonáticos. Além dos fatores geológicos, a completação<sup>1</sup> com pasta de cimento no poço, pode afetar diretamente a formação do filme de produtos de corrosão, visto que estes dois materiais (pasta de cimento e tubo de revestimento de aço) formam uma interface contínua ao longo do poço (Barlet-Gouédard *et al.*, 2009; Kutchko *et al.*, 2008). A pasta de cimento utilizada é proveniente do cimento Portland, que é produzido a partir de materiais que fornecem cálcio (obtido basicamente do calcário que é formado de carbonato de cálcio -  $\text{CaCO}_3$ ) e sílica. Após a hidratação da pasta de cimento, há a precipitação de produtos chamados de hidratados, dentre os quais, um dos principais produtos de hidratação da pasta de cimento é o hidróxido de cálcio (portlandita,  $\text{Ca(OH)}_2$ ), e este tende a se dissociar na forma de íons hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) e íons de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) em solução. Os íons de cálcio ligam-se aos íons de carbonato (provenientes da reação secundária de dissociação do  $\text{CO}_2$  aquoso) formando o carbonato de cálcio, geralmente na forma de calcita e/ou aragonita. Assim, o  $\text{CaCO}_3$  é o principal produto de degradação da pasta de cimento, que influencia no mecanismo de corrosão do aço por  $\text{CO}_2$  úmido (Barlet-Gouédard *et al.*, 2007; Bertos *et al.*, 2004; Carey *et al.*, 2007; Kutchko *et al.*, 2007; Tavares *et al.*, 2015; Vecchia, 2009).

---

<sup>1</sup> Segundo Garcia (1997), a completação é o conjunto de operações destinadas a equipar o poço para extração de óleos/gás ou injeção de fluidos nos reservatórios.

Estudos sobre o comportamento da corrosão do aço na presença de carbonato de cálcio a altas pressões são escassos (Esmaeely<sup>a</sup>, 2013; Esmaeely<sup>b</sup> *et al.*, 2013; Tavares *et al.*, 2015). Apesar do CaCO<sub>3</sub> ser de natureza alcalina, elevando assim o pH da solução, não existe informação suficiente sobre as propriedades dos filmes de produtos de corrosão formados na presença deste sal, especialmente se estes filmes conferem ou não proteção ao aço.

Em virtude dos inúmeros fatores ambientais (pH, concentração das espécies iônicas, temperatura, pressão parcial do CO<sub>2</sub>, presença ou não do oxigênio, etc.) que afetam a formação e a complexidade desta camada, os mecanismos de formação do filme de produtos de corrosão sobre o aço não são totalmente conhecidos (Nesic e Lee, 2003), mesmo levando-se em conta que nos últimos anos, houve um aumento nos estudos da corrosão em aço por CO<sub>2</sub> em meio aquoso (Bonis e Crolet, 1989; Dayalan *et al.*, 1998; De Waard e Lotz, 1993; Gray *et al.*, 1990; Kermani e Morshed, 2003; Nesic *et al.*, 1996; Videm e Koren, 1993).

Com isso, se faz de extrema importância avaliar soluções tecnológicas capazes de inibir a corrosão ou atenuá-la, desenvolvendo-se uma melhor proteção aos materiais utilizados em poços e tubulações de extração de petróleo, na presença do CO<sub>2</sub> úmido, obtendo-se materiais mais resistentes à corrosão. Para isso, a compreensão das propriedades dos filmes de corrosão, a velocidade que os mesmos se formam na superfície do aço e os estudos sobre o comportamento da corrosão em aços de revestimento de poços e tubulações de exploração petrolífera se faz necessário.

Neste contexto, este trabalho visa a avaliação da corrosão do aço ao carbono sob condições de alta pressão e temperatura, 15 MPa e 80 °C, respectivamente, em meio de água saturada com CO<sub>2</sub> com diferentes concentrações de carbonato de cálcio (calcita, CaCO<sub>3</sub>) em presença de oxigênio (O<sub>2</sub>). O CaCO<sub>3</sub> foi adicionado nas soluções, pois é o principal produto da degradação da pasta de cimento na presença de CO<sub>2</sub> úmido e também por estar naturalmente presente nas águas de formação de reservatórios carbonáticos (Esmaeely<sup>a</sup>, 2013; Esmaeely<sup>b</sup> *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2015; Tavares *et al.*, 2015). E, portanto ser uma das principais fontes de Ca<sup>2+</sup>.

## **2. OBJETIVOS**

Analisar a influência do cálcio na corrosão do aço ao carbono SAE 1045 temperado e revenido, exposto em meio de água saturada com CO<sub>2</sub> em presença de O<sub>2</sub> e sob condições de alta temperatura e de alta pressão.

### **2.1. Objetivos Específicos**

- Avaliar a resistência à corrosão do aço SAE 1045 temperado e revenido para diferentes concentrações de cálcio, mantendo-se a mesma condição de pressão, temperatura e tempo de exposição ao meio corrosivo;
- Caracterizar os filmes de produtos de corrosão formados na superfície do aço ao carbono no que diz respeito à composição química, morfologia, espessura média e propriedades eletroquímicas.

### **3. IMPACTOS AMBIENTAIS DOS VAZAMENTOS DO PETRÓLEO**

De acordo com o artigo 1º da resolução número 001/86 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), impacto ambiental é definido como qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que afetem diretamente ou indiretamente: a saúde, a segurança e o bem estar da população; as atividades sociais e econômicas; a biota; as condições estéticas e sanitárias ambientais e a qualidade dos recursos ambientais (Brasil, Resolução CONAMA Nº 001, de 23 de janeiro de 1986).

No setor petrolífero, a corrosão nos equipamentos, válvulas e tubulações é um dos problemas no que se refere a vazamentos de petróleo, e estes estão associados ao grande impacto ambiental. Quanto a acidentes em alto mar, os impactos ambientais de um derramamento ou vazamento de óleo nos ecossistemas costeiros e oceânicos variam consideravelmente em função de alguns fatores: quantidade derramada, época do ano, localização geográfica, tipo e composição do óleo (Quadro 3.1), fatores meteorológicos e oceanográficos, entre outros (Monteiro, 2003).

Quando ocorre vazamento de petróleo no mar este se espalha formando uma mancha com espessura variável. Esta por sua vez, possui sua trajetória influenciada pelas correntes marítimas e pelos ventos superficiais, fazendo com que a mancha se espalhe rapidamente, aumentando sua área superficial e diminuindo a sua espessura (Monteiro, 2003).

Quadro 3.1. Principais características do petróleo e seus derivados. Fonte: Adaptado de Rosso, 1997.

Produtos	Propriedades	Aspectos físicos e químicos	Principais riscos
Óleo Diesel	Densidade do líquido: 0,84 kg/L à 16 °C Viscosidade: 1,6 – 6,0 cSt (37,8 °C) Água e Sedimentos: 0,05 % vol (Max.)	Cor castanha claro, não miscível na água, levemente viscoso, volátil, inflamável.	Explosão. Vapores mais pesados que o ar provocam irritação na pele e quando em contato excessivo há risco de câncer de pele. Na forma líquida ou vapor provoca irritação nos olhos, e se ingerido pode ser fatal.
Óleo combustível	Densidade: 1,030 kg/L (máxima) à 20 °C Viscosidade: 1,908 cSt (20 °C)	Cor preta, viscoso, inflamável, com a água pode se tornar pastoso à temperatura ambiente dependendo do tipo de óleo.	Explosão. Em temperaturas de até 50 °C, a pressão de vapor não permite a formação de vapor que seja prejudicial à saúde. porém, quando aquecidos, para fins de manuseio, a concentração de vapor pode atingir um nível onde a inalação pode causar náusea, dor de cabeça e tontura. Provoca irritação nos olhos e na pele e pode causar dermatite em contato prolongado ou repetido. A ingestão é muito perigosa, podendo ser fatal.
Gasolina	Densidade: 0,737 kg/L Densidade do Vapor: 3,0 – 4,0 kg/L Pressão de vapor: 0,70 kgf/cm <sup>2</sup> a 37,8 °C.	Cor amarelada, volátil, inflamável, não miscível com a água.	Explosão. Seus vapores são mais pesados que o ar, podendo permanecer concentrados em áreas confinadas. No estado líquido provoca irritação na pele, não devendo ser permitido o contato quando a pele apresenta ferimento.
Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)	Densidade: 0,56 kg/L	Gases incolores, constituídos principalmente de propano e butano. É armazenado e transportado sob pressão, no estado líquido.	Explosão. Seus vapores são mais pesados que o ar, podendo permanecer concentrados em áreas confinadas. É asfixiante em alta concentração. Limite de exposição prolongada (TLV – <i>Threshold Limit Value</i> ) é de 1.000 ppm.
Querosene	Densidade: 0,760 a 0,822 kg/L à 20 °C	Incolor, pouco viscoso, não miscível, inflamável.	Explosão. À temperatura ambiente, inferior a 30 °C, os vapores não

	Viscosidade: 8,0 cSt (-20 °C máxima)		atingem um nível de concentração que possa constituir risco. Na forma líquida pode provocar irritação na pele e nos olhos
Nafta	Densidade relativa: 0,7 kg/L Ponto de fulgor: -48,3 °C Temperatura de Auto-Ignicção: 287,8 °C Limites de Inflamabilidade: 1–6 %	Incolor no caso de nafta petroquímica e levemente amarelada no caso de nafta craqueada, não miscíveis com a água.	Explosão. Seus vapores são mais pesados que o ar, podendo permanecer concentrados em áreas confinadas. No contato com a pele pode causar irritação, coceira, queimaduras, avermelhamento e urticárias. No contato com os olhos pode causar dor aguda, e se inalado causa dor de cabeça, tosse, asfixia e convulsão.
Gasóleo	Densidade: 0,92 kg/L Ponto de Ebulição: 230 –250 °C.	Líquido escuro, viscoso, não miscível com a água e que tende a ficar pastoso a temperatura ambiente.	Explosão. Em altas concentrações de vapor pode causar dor de cabeça e sonolência. Se ingerido pode causar irritação no estômago e intestino provocando náuseas e vômitos.
Petróleo Cru	Densidade normalmente inferior a 1 kg/L Viscosidade: 26,4 cP (37,8 °C) Ponto de Ebulição: 150 – 300 °C	Cor escura, não miscível com a água.	Explosão. Seus vapores são mais pesados que o ar, podendo permanecer concentrados em áreas confinadas.

### 3.1. Processos Intempéricos

A mancha de óleo, ao longo de seu percurso em direção à costa ou ao alto mar, sofrerá uma série de processos intempéricos, que são influenciados por outros fatores, tais como: clima (umidade e radiação solar), estado do mar (temperatura, pH e salinidade), a presença de bactérias e materiais particulados suspensos na água e, principalmente, das propriedades físico-químicas do óleo derramado (ITOPF, 2001). Estes processos estão ilustrados na Figura 3.1 e são descritos a seguir:

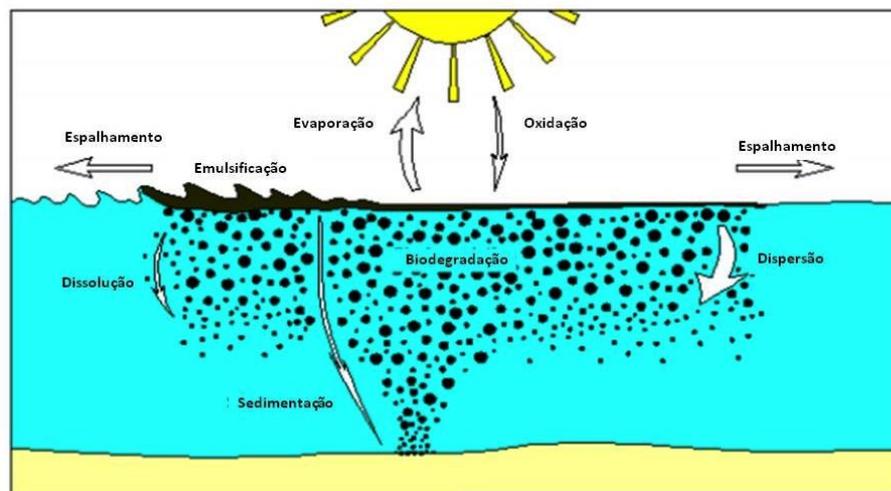


Figura 3.1. Processos Intempéricos sofridos pelo petróleo derramado no mar. Fonte: Adaptado de ITOPF, 2001.

\* Espalhamento - Este processo depende da viscosidade, da força gravitacional, tensão superficial do óleo, da volatilidade e das condições climáticas do ambiente (Abdulla, 2008; ITOPF, 2001).

\* Evaporação - A perda por evaporação depende da área e da espessura da mancha, da volatilidade do óleo e das condições climáticas do ambiente (vento, estado do mar, temperatura do ar e do mar e a intensidade da radiação solar). Mares agitados, grandes velocidades de vento e climas quentes também funcionam como aceleradores do processo de evaporação (Abdulla, 2008; Corson, 1993; ITOPF, 2001).

\* Dispersão – Processo pelo qual há a quebra da mancha de óleo em pequenas gotículas com densidade próxima da água, assim, aumentando a área de contato do óleo com a água e colaborando com outros processos como a sedimentação e a biodegradação do óleo. Pequenas gotículas permanecem em suspensão, enquanto que as maiores tendem a subir para a superfície onde podem aglomerar-se umas às outras reforçando a mancha ou ainda formando uma finíssima camada de óleo. As ondas e a turbulência marinha ajudam a dispersar o óleo, enquanto que em ambientes anóxicos (ausência de oxigênio) a biodegradação torna-se mais difícil (Abdulla, 2008; Corson, 1993; ITOPF, 2001; Monteiro, 2003).

\* Emulsificação – Ocorre com a dispersão do óleo na água sob a forma de gotículas. Óleos crus absorvem a água formando emulsões do tipo: água + óleo, tornando-se mais denso. No caso de derrame de óleo, pode haver a formação de dois tipos de emulsão em função da ação das ondas (Abdulla, 2008; ITOPF, 2001).

\* Dissolução – É quando o óleo sofre foto-oxidação e biodegradação, e compostos mais solúveis são gerados (Abdulla, 2008; ITOPF, 2001).

\* Oxidação – Neste processo as moléculas de hidrocarbonetos reagem com o oxigênio do ambiente circundante formando outros compostos solúveis que então irão se dissolver na água ou em outras substâncias ainda mais persistentes e resistentes às alterações (Abdulla, 2008; ITOPF, 2001).

\* Sedimentação – Ocorre devido à agregação de partículas de sedimentos ou matéria orgânica às partículas de hidrocarbonetos do óleo. Quanto mais denso, maior a chance de afundar (Abdulla, 2008; ITOPF, 2001).

\* Biodegradação – Consiste na degradação do óleo por microorganismos naturalmente presentes no mar (Abdulla, 2008; ITOPF, 2001).

### **3.2. Consequências do Petróleo na Fauna e Flora Decorrentes de Vazamento**

O impacto ambiental causado pelo vazamento de petróleo no mar é de extrema preocupação. O vazamento acarreta em dois pontos especiais: formação de uma camada sobrenadante de petróleo, visto que devido sua densidade o mesmo flutua sobre a água do mar; e, o espalhamento desta camada em função das correntes marítimas. As principais consequências deste acontecimento são descritas como (Cairns e Bulkema, 1984; Evans e Rice, 1984; Nelson, 1982; RPI, 1985):

\* Morte direta por recobrimento e asfixia, uma vez que os óleos recobrem os vegetais e os animais os impedindo de realizarem as trocas necessárias com o ambiente, como respiração, alimentação, fotossíntese e excreção, visto que os óleos são espessos e viscosos, como pode ser observado na Figura 3.2.



Figura 3.2. Ave marinha encoberta por petróleo derramado no oceano. Fonte: Greenpeace, 2010.

\* Morte direta por intoxicação, pois os anéis aromáticos do petróleo (benzeno, tolueno e xileno) são considerados tóxicos;

\* Redução na taxa de fertilização, visto que o petróleo pode reduzir a quantidade de ovos, podendo gerar efeitos a médio prazo na restituição do equilíbrio das populações das espécies;

\* Perturbação nos recursos alimentares dos grupos tróficos superiores, com a morte de espécies, causando um desequilíbrio na cadeia alimentar;

\* Incorporação e bioacumulação, pois muitos compostos são absorvidos pelas mucosas e membranas dos animais. Quando a concentração destes compostos é muito maior nos organismos do que na própria água do mar, ocorre uma bioacumulação destes compostos nestas espécies;

\* Incorporação de substâncias carcinogênicas, devido as muitas substâncias do grupo dos aromáticos, como o benzatreno e o benzopireno, que causam tumores em diversos organismos como moluscos e algas (Johnston, 1976), e

\* Efeitos indiretos subletais (morte ecológica) - estes efeitos impedem que os organismos realizem suas funções no ecossistema, inclusive podendo progredir para a morte, como a inibição da desova, o aborto, a deformação de órgãos reprodutores, a dificuldade na localização de presas, as alterações respiratórias, os problemas na

percepção química e motora, as alterações na taxa de fotossíntese e a perda de membros.

### **3.3. Mitigação**

Propriamente dito, é uma intervenção humana com a finalidade de reduzir, remediar ou minimizar um determinado impacto ambiental (Ferreira, 2010).

#### **3.3.1. Alternativas de Mitigação em Vazamentos de Petróleo por Corrosão**

Atualmente há muitos estudos decorrentes do desafio de mitigar possíveis vazamentos provenientes da corrosão em tubulações de extração de petróleo do fundo do mar (Henriques, 2008; Silva, 2010). Dentre os principais, citam-se (Henriques, 2008; Silva, 2010):

- Controle por uso de sequestrante de  $H_2S$ ;
- Uso de inibidores de corrosão;
- Uso de materiais de alta resistência à corrosão, como o Inconel;
- Aplicação de simuladores da vida útil da tubulação quanto à corrosão e mapeamento de possíveis pontos de corrosão ao longo da tubulação, como o Procat (sistema computacional que faz a simulação numérica de sistemas de proteção catódica desenvolvido nos anos 80 por José Cláudio de Faria Telles, da Coppe - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, da Universidade Federal do Rio de Janeiro);
- Uso de dutos flexíveis para movimentos curvos que evitem o uso de interfaces provenientes do “encaixe” de partes de dutos.

#### **4. CORROSÃO EM CAMPOS DE PETRÓLEO E LOCAIS DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO<sub>2</sub>**

Nos campos, os poços dos reservatórios de petróleo são constituídos por rochas, pelos tubos de revestimento (*casing*) e pela pasta de cimento endurecida. A pasta de cimento, possui a função, entre outras, de proteger o tubo de revestimento (aço) contra a corrosão. Contudo, com o passar do tempo e devido à exposição sob fluidos agressivos, como as águas salinas de formações profundas e águas saturadas com CO<sub>2</sub>, esta pasta tende a reagir quimicamente. O CO<sub>2</sub> já pode estar presente na formação geológica ou pode ser acumulado devido a sua injeção derivado das atividades de Recuperação Avançada de Óleo (*Enhanced oil recovery - EOR*) ou para fins de armazenamento geológico de carbono (CCS) (Tavares, 2010).

As reações químicas provenientes da interação com CO<sub>2</sub> que levam à degradação da pasta de cimento impactam no isolamento zonal da pasta na interface rocha-aço e pasta de cimento-aço. Outro fator que pode influenciar na degradação da pasta de cimento é a presença de fissuras na pasta, uma vez que estas geram caminhos preferenciais para a migração dos agentes corrosivos (Gasda e Celia, 2005).

A corrosão na interface do aço com a pasta de cimento pode levar à fuga de fluidos (Watson e Bachu, 2008), como a fuga de CO<sub>2</sub> para a superfície, no caso de armazenamento de carbono (Le Guen *et al.*, 2009; Pawar *et al.*, 2009; Watson e Bachu, 2008). Um exemplo das principais rotas de fuga que pode ocorrer, após o período de produção devido ao tempo elevado de exposição de CO<sub>2</sub>, em poços depletados de bacias sedimentares maduras é mostrado na Figura 4.1 (Gasda e Celia, 2005; Nordbotten *et al.*, 2005; Rochelle *et al.*, 2004; Tavares, 2010).

O tubo de aço pode apresentar, basicamente, corrosão uniforme em sua superfície ou corrosão por pites. Já a pasta pode degradar em meio ácido, fenômeno conhecido como carbonatação, criando caminhos preferenciais nas interfaces com a formação rochosa e com o tubo de aço. O principal produto formado decorrente da degradação da pasta de cimento é o carbonato de cálcio (Barlet-Gouédard *et al.*, 2007; Bertos *et al.*, 2004; Kutchko *et al.*, 2007).

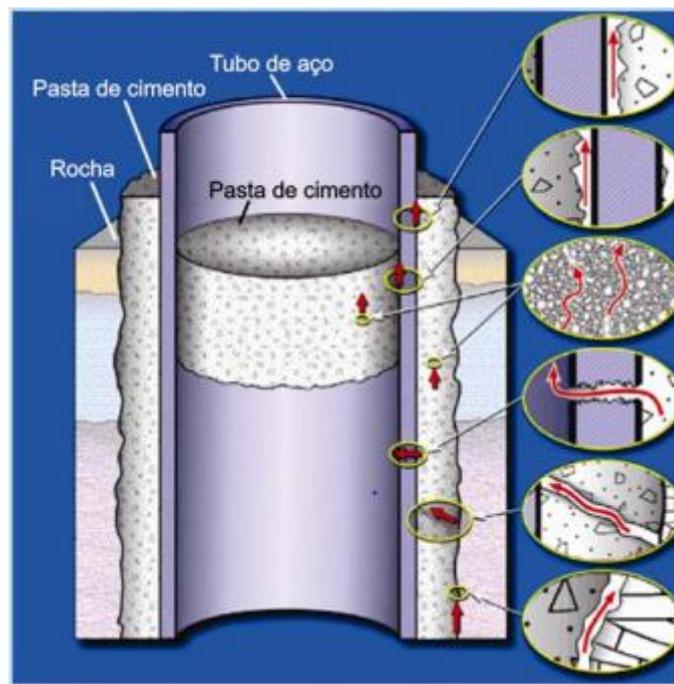


Figura 4.1. Possíveis rotas de fuga do  $\text{CO}_2$  e de fluidos através de um poço abandonado. Fonte: Adaptado de Gasda e Celia, 2005 por Tavares, 2010.

Alguns estudos em escala laboratorial demonstraram que a degradação da pasta de cimento pode ocorrer em apenas alguns dias, exaltando assim, a não resistência da pasta de cimento ao ataque ácido devido a formação de ácido carbônico pela dissolução do  $\text{CO}_2$  em meio aquoso. A deterioração da pasta de cimento leva a perdas nas propriedades químicas, físicas e mecânicas, especialmente em suas interfaces com a rocha e o tubo de revestimento (Barlet-Gouédard *et al.*, 2007; Duguid *et al.*, 2004; Kutchko *et al.*, 2007; Moraes, 2012; Vecchia, 2009). Carey *et al.* (2007) também afirmam que a degradação ocorre principalmente nas interfaces da pasta de cimento com o tubo e a formação rochosa, no entanto, ainda não há estudos suficientes sobre interfaces para avaliar o desenvolvimento desta degradação por  $\text{CO}_2$  ao longo do tempo (Tavares, 2010).

Segundo Metz *et al.* (2005), o armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> ocorre em profundidades superiores a 800 metros, na qual o CO<sub>2</sub> encontra-se no estado supercrítico, isto é, acima do ponto crítico do CO<sub>2</sub> (temperatura acima de 31,1 °C e pressão acima de 7,38 MPa). Existem ainda muitas dúvidas a respeito dos mecanismos de corrosão por CO<sub>2</sub> no aço e na interface aço-pasta de cimento em um poço de petróleo (Tavares, 2010; Vecchia, 2012).

#### 4.1. As Propriedades do CO<sub>2</sub>

Os reservatórios geológicos encontram-se, geralmente, em grandes profundidades, sob condições de elevada pressão (gradiente hidrostático de aproximadamente 10 MPa/km) e de elevada temperatura (gradiente geotérmico de aproximadamente 30 °C/km) (Marini, 2007; Metz *et al.*, 2005). Porém, devido a temperatura superficial de injeção e os gradientes geotérmicos do local, a profundidade em que o CO<sub>2</sub> apresenta as condições supercríticas é bastante variável (Bachu, 2000; ECM, 2002; EG, 2003; Tavares, 2010). O Diagrama de fases do CO<sub>2</sub>, a variação de densidade e viscosidade do CO<sub>2</sub> em função da temperatura e da pressão estão ilustrados nas Figura 4.2, Figura 4.3 e Figura 4.4, respectivamente.

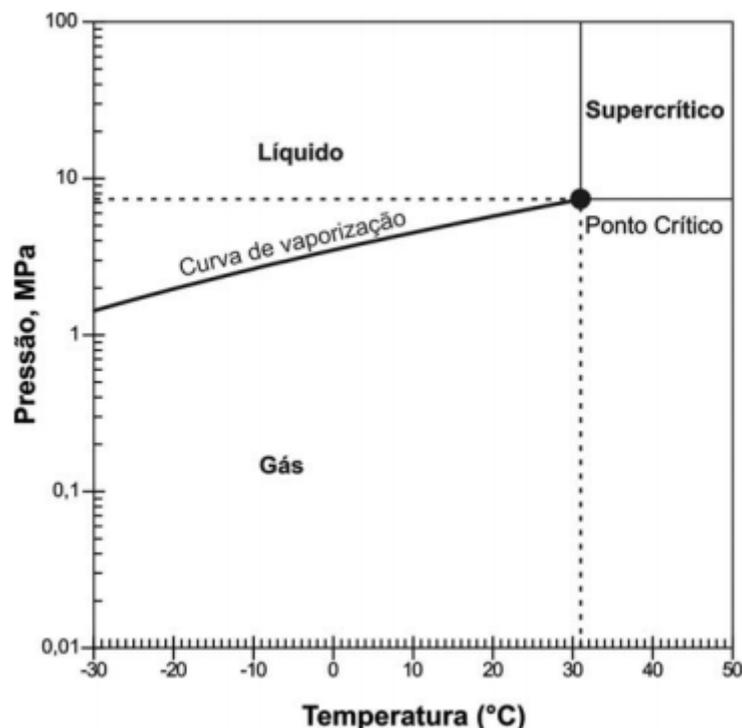


Figura 4.2. Diagrama de fases do CO<sub>2</sub>. Fonte: Adaptado de ECM, 2002 por Tavares, 2010.

Maior será a eficiência no aprisionamento geológico do CO<sub>2</sub> como uma fase imiscível quanto maior a densidade do CO<sub>2</sub>. Contudo, com o aumento da densidade do CO<sub>2</sub> ainda há diminuição das forças ascendentes que provocam a migração do CO<sub>2</sub>, resultando em uma maior eficiência de armazenamento do gás (Figura 4.3) (EG, 2003).

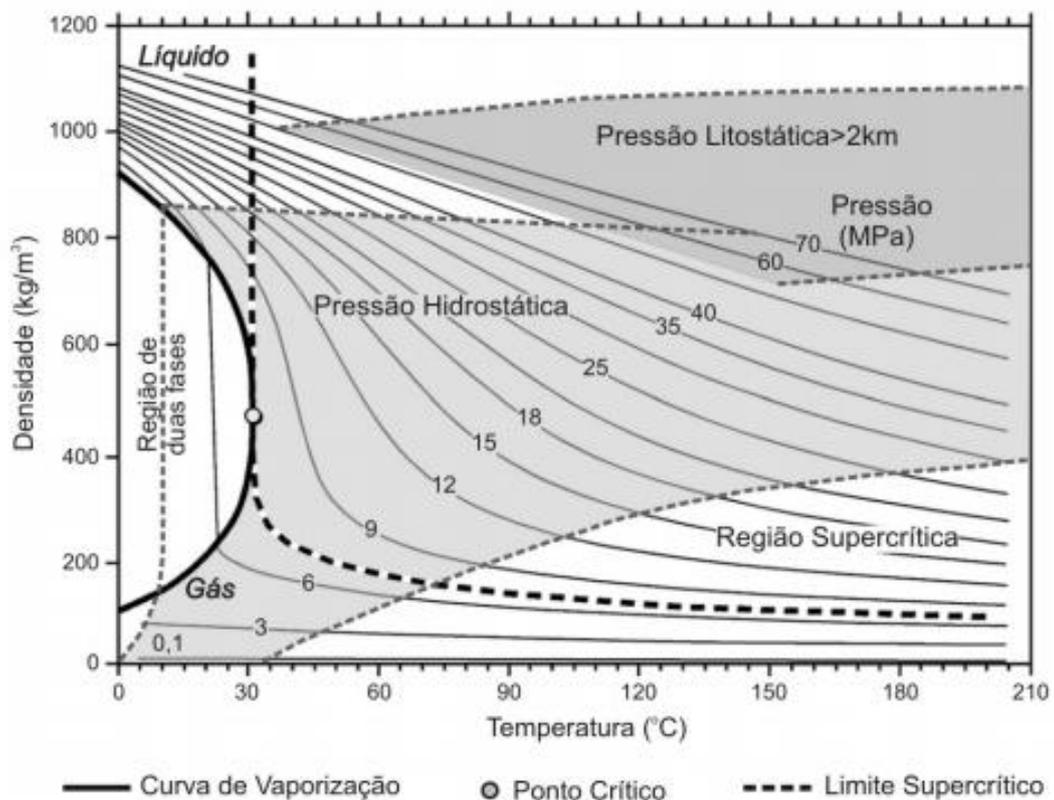


Figura 4.3. Diagrama da densidade do CO<sub>2</sub>. Fonte: Adaptado de EG, 2003 por Tavares, 2010.

Conforme Metz *et al.* (2005), com o aumento da profundidade do local de armazenamento, devido ao aumento da pressão e da temperatura, a viscosidade do CO<sub>2</sub> supercrítico diminui (Figura 4.4). A baixa viscosidade do CO<sub>2</sub> facilita a sua mobilidade e penetração nos poros da rocha, tendo uma fase miscível com o petróleo, fazendo com que haja o deslocamento do dióxido de carbono no reservatório para o uso em recuperação avançada de petróleo (Metz *et al.*, 2005; Nordbotten *et al.*, 2005).

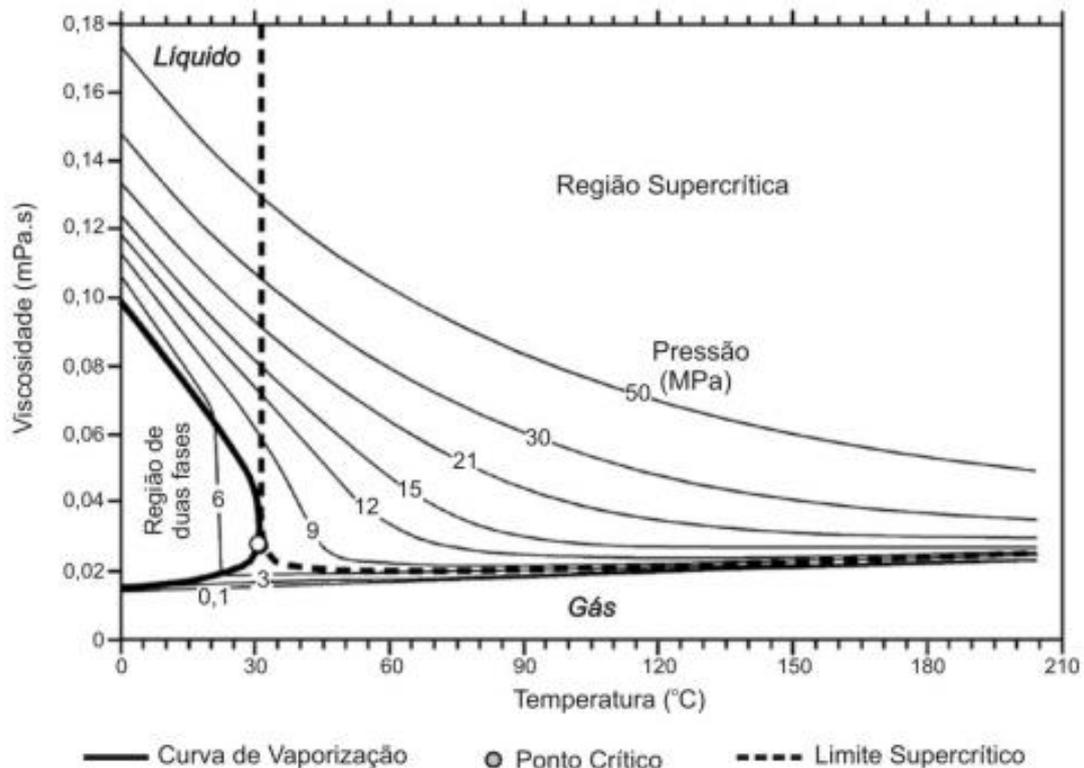


Figura 4.4. Diagrama da viscosidade do CO<sub>2</sub>. Fonte: Adaptado de EG, 2003 por Tavares, 2010.

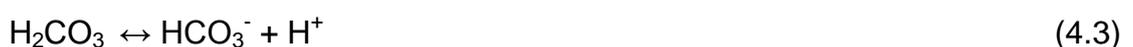
## 4.2. Equilíbrios Físico-Químicos em Soluções Contendo CO<sub>2</sub>

As possíveis espécies químicas presentes nas soluções contendo o dióxido de carbono são o CO<sub>2</sub> dissolvido ou aquoso (Reação 4.1), ácido carbônico (Reação 4.2), os íons de bicarbonato (Reação 4.3), os íons de carbonato (Reação 4.4), prótons de hidrogênio (Reações 4.3, 4.4 e 4.5) e os íons de hidróxido (Reação 4.5), conforme segue (Barlet-Gouédard *et al.*, 2007; Duguid *et al.*, 2004; Kutchko *et al.*, 2007; Tavares, 2010):

- Dissolução do CO<sub>2</sub>:



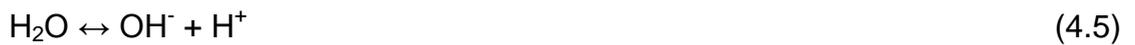
- Hidratação e dissociação ácida do CO<sub>2</sub> (aq):



- Segunda etapa da dissociação do  $\text{CO}_2$  (aq):



- Dissociação da água:



A concentração das espécies carbônicas em solução influenciam diretamente no pH da solução (Figura 4.5). O pH da solução tende a se elevar com o aumento da concentração dos íons de bicarbonato e íons de carbonato. Nota-se na Figura 4.5 que é possível, no máximo, apenas o equilíbrio de duas espécies ao mesmo tempo (Bonis, 1982; Tavares, 2010).

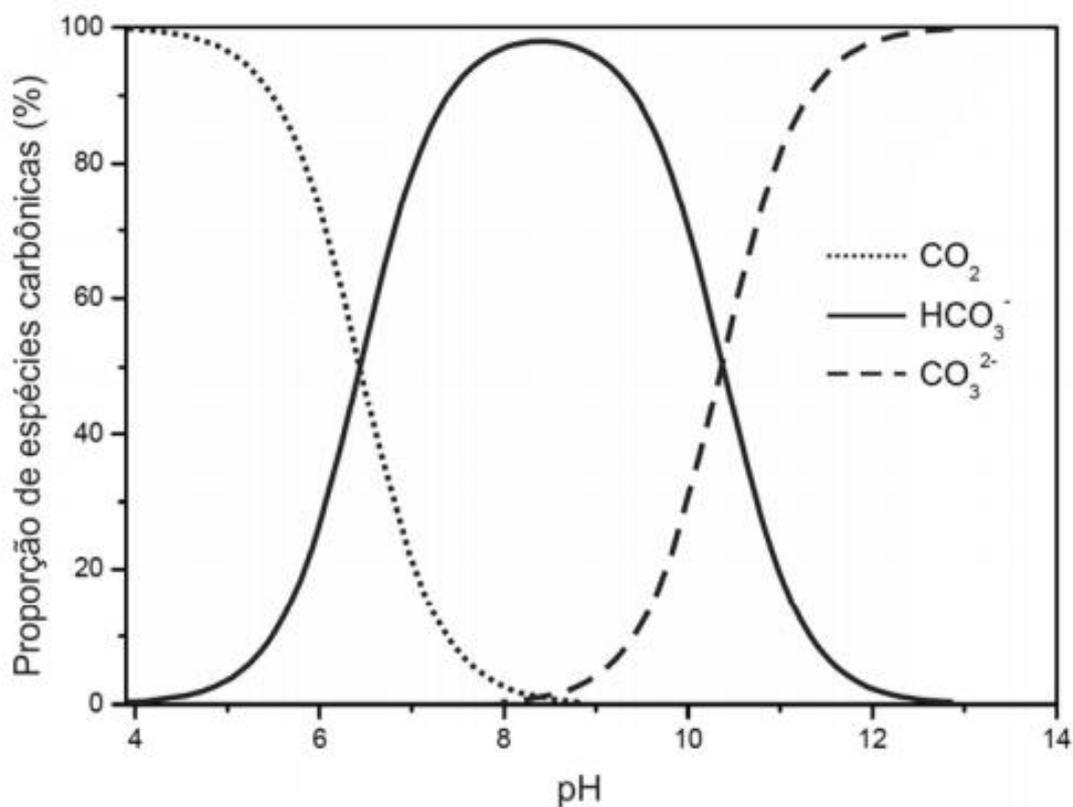


Figura 4.5. Proporção das espécies carbônicas em função do pH a 20 °C e a 7,38 MPa. Fonte: Adaptado de Bonis, 1982 por Tavares, 2010.

### **4.3. Processo de Carbonatação em Materiais à Base de Cimento**

Os materiais que contêm cimento como matriz em sua composição, como a argamassa e a pasta de cimento, geralmente possuem uma estrutura porosa e rígida após sua hidratação. Quando em exposição a ambientes que possuem dióxido de carbono, ocorre um processo físico-químico complexo, com o transporte do gás de CO<sub>2</sub> por difusão no material. O CO<sub>2</sub> dilui-se na solução dos poros, fenômeno denominado de carbonatação. Os compostos alcalinos do cimento, neste processo, são transformados em carbonatos insolúveis. Com isso, tem-se uma redução do pH da solução nos poros e os valores de pHs que eram de aproximadamente 12,5 passam para valores inferiores a 9, até a neutralização dos mesmos (Cánovas, 1988).

A estrutura da rede dos poros e as condições de umidade destes materiais influenciam diretamente na velocidade de carbonatação. Se os poros estiverem secos a carbonatação não ocorre pela falta de solução, entretanto, se os poros estiverem parcialmente preenchidos por solução (umidade relativa entre 50 % e 70 % ou em ambientes sujeitos a ciclos de molhagem e secagem) a carbonatação irá avançar até onde se mantenha esta condição nos poros. Vale ressaltar que se os poros estiverem saturados, a carbonatação é dificultada pela baixa velocidade de difusão do CO<sub>2</sub> em solução (Cánovas, 1988).

O aumento da pressão do CO<sub>2</sub> influencia no processo de carbonatação pela elevação da taxa de reação, por isso, a carbonatação atmosférica de materiais à base de cimento é lenta e não uniforme devido à baixa pressão parcial de CO<sub>2</sub> na atmosfera (Carey *et al.*, 2007).

#### **4.3.1. Degradação da Pasta de Cimento em Poços de Petróleo**

Quando se referencia à degradação dos materiais da estrutura de completação de poços como o tubo de revestimento e, especialmente, a pasta de cimento, a principal preocupação está ligada a possibilidade de fuga do CO<sub>2</sub> armazenado para a superfície em longo prazo (Tavares, 2010). Ao diluir o CO<sub>2</sub> em água ou salmoura (de aquíferos, águas subterrâneas ou águas pluviais infiltradas)

acontecem modificações químicas formando o ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), tornando a solução extremamente agressiva para a pasta de cimento alcalina (Carey *et al.*, 2007; Scherer *et al.*, 2005).

A reação de degradação da pasta de cimento por ácido carbônico se caracteriza por reações químicas de carbonatação acelerada, conforme Figura 4.6 (Barlet-Gouédard *et al.*, 2007; Kutchko *et al.*, 2007), as quais formam uma estrutura de multi-camadas (Duguid *et al.*, 2004; Kutchko *et al.*, 2007). Nota-se que cada uma das regiões do sistema apresenta características próprias devido às reações químicas que buscam a condição de equilíbrio pela dissolução e precipitação de fases (Rochelle *et al.*, 2004).

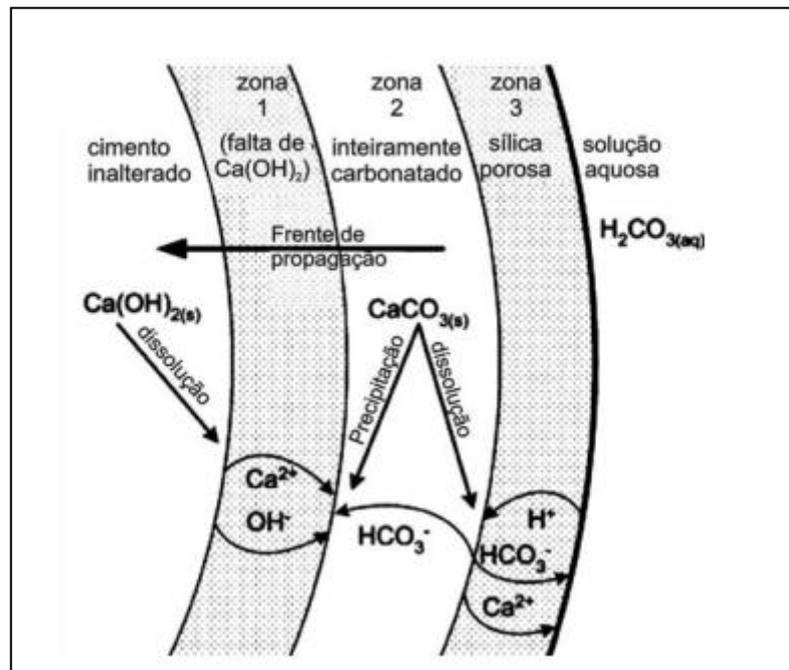


Figura 4.6. Esquemático da dissolução e lixiviação do cálcio e as zonas formadas na pasta de cimento. Fonte: Adaptado de Kutchko *et al.*, 2007 por Tavares, 2010.

As regiões decorrentes do processo de degradação se formam devido às diferentes taxas de reação, apresentando uma variação de dureza, de porosidade e de densidade, definindo as características de cada região presente (Kutchko *et al.*, 2007). A portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) e o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) do cimento reagem e são progressivamente consumidos formando o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), sílica e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (Abid, 2015; Barlet-Gouédard *et al.*, 2007).

Em virtude da dissolução da portlandita, os íons de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e os íons de hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) lixiviam para a solução dos poros, reagindo com o íons de bicarbonato e os íons de carbonatos, precipitando assim o carbonato de cálcio, predominantemente em forma de calcita (Barlet-Gouédard *et al.*, 2007; Bertos *et al.*, 2004; Carey *et al.*, 2007; García-González *et al.*, 2008; Hartmann *et al.*, 1999; Kutchko *et al.*, 2007). A calcita tem estrutura hexagonal-R e escalenoédrica-hexagonal (Figura 4.7a), sendo predominantemente incolor. Além deste, há outro carbonato de cálcio que pode ser formado, a aragonita (Figura 4.7b), que tem estrutura ortorrômbica e bipiramidal e é também incolor (Tavares, 2010). A aragonita é menos estável do que a calcita e muito menos comum (Bertos *et al.*, 2004; Klein e Hurlbut, 1993).

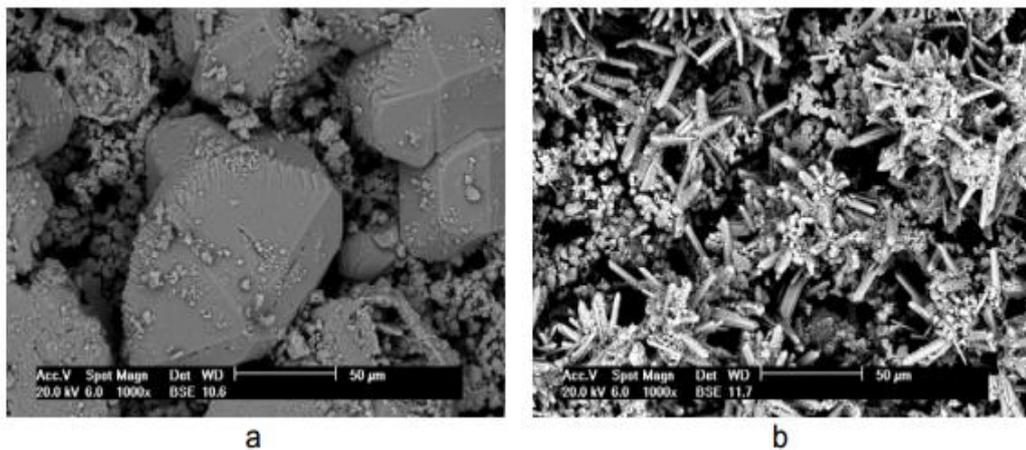


Figura 4.7. Formação de minerais de carbonato de cálcio: (a) calcita e (b) aragonita na pasta de cimento Portland Classe G, após 7 dias de carbonatação por  $\text{CO}_2$  supercrítico em  $150^\circ\text{C}$  e 10 MPa. Fonte: Tavares *et al.*, 2009.

A degradação é caracterizada pelo aumento da porosidade e permeabilidade, e redução da resistência mecânica da pasta de cimento. O aumento na permeabilidade e porosidade está relacionado com o fato de que o volume molar de C-S-H é maior que o do  $\text{CaCO}_3$  formado durante a degradação (Abid, 2015). Por outro lado, a formação de sílica amorfa na matriz de cimento é a responsável pela diminuição da resistência mecânica da pasta de cimento (Barlet-Gouédard *et al.*, 2007; Kutchko *et al.*, 2007).

Um ponto crítico para a integridade do sistema de selagem do poço é a própria integridade de aderência das interfaces da pasta de cimento de completção

com o tubo de revestimento e a formação rochosa (Akgün e Demen, 2000). Contudo, o percurso preferencial do fluxo de gás e fluído se dá nestas interfaces, devido a baixa permeabilidade apresentada na microestrutura da pasta de cimento (Celia *et al.*, 2004; Nelson, 1990; Scherer *et al.*, 2005).

## 5. CORROSÃO DO AÇO EM PRESENÇA DE CO<sub>2</sub>

Com o passar dos anos a limitação da extração do petróleo trouxe à tona um promissor desafio à economia mundial, a exploração do petróleo em lugares antes vistos como inviáveis do ponto de vista econômico, como por exemplo, em águas profundas. Porém, o grande problema da exploração do petróleo nestes locais está associado à exposição dos materiais à alta pressão e à alta temperatura, dificultando o controle da corrosão em tubulações, equipamentos e válvulas instaladas (Leslie, 1981; Pickering, 1978; Silva *et al.*, 2010).

No setor petrolífero, o aço ao carbono e de baixa liga são frequentemente utilizados na exploração e no transporte de óleo e gás devido ao relativo baixo custo, disponibilidade no mercado, além de atenderem as propriedades mecânicas e estruturais necessárias para o uso. Contudo, a resistência à corrosão destes aços é baixa quando comparada a de aços com alto teor de cromo, por exemplo (Kermani e Morshed, 2003; Zhang e Cheng, 2011).

No caso do pré-Sal, um dos agravantes para a corrosão é a existência de gases misturados ao óleo e ao gás, além das condições impostas pelas elevadas profundidades do reservatório. Encontram-se altos teores de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e o ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S), que aceleram a corrosão dos materiais em contato com o petróleo. A pressão e a temperatura elevadas criam um ambiente com maior agressividade química, uma vez que promovem uma maior dissociação do sal, uma solubilidade do CO<sub>2</sub> e um baixo pH. No entanto, quando se refere ao uso da tecnologia de captura e armazenamento geológico de carbono, este desafio é intensificado pelo fato de que a integridade dos materiais deve ser mantida por períodos muito maiores que os de exploração de petróleo (Bachu, 2000; López<sup>a</sup> *et al.*, 2003; Nesic, 2007; Silva *et al.*, 2010).

Os modos mais comuns de corrosão neste setor são a corrosão uniforme ou generalizada e a corrosão por pites ou localizada. A corrosão por pite, também conhecida por corrosão tipo mesa, pode ocasionar problemas operacionais muito prejudiciais, pois apesar de afetar pequenas partes da superfície metálica, pode causar perda acentuada na espessura do material e provocar tensões e início de fratura, diminuindo a resistência mecânica do mesmo (Gentil, 1983; Zhang e Cheng, 2011). A Figura 5.1 ilustra uma demonstração de corrosão em uma tubulação de aço ao carbono em presença de  $\text{CO}_2$ .



Figura 5.1. Corrosão em tubulação de aço ao carbono em presença de  $\text{CO}_2$ . Fonte: Schulich, 2010.

De acordo com López<sup>a</sup> *et al.* (2003), há várias maneiras de prevenir e/ou minimizar a corrosão, como o uso de algumas ligas metálicas de mais alta resistência à corrosão ao invés de aço ao carbono, e a aplicação de inibidores.

### 5.1. Eletroquímica da Corrosão por $\text{CO}_2$

Os processos corrosivos podem apresentar diferentes mecanismos de acordo com o meio corrosivo e o material: mecanismo eletroquímico e o químico (Gentil, 1983).

a) eletroquímico: ocorrem reações químicas que envolvem a transferência de elétrons ou carga através de um eletrólito ou de uma interface;

b) químico: ocorrem reações químicas diretas entre o material metálico ou não metálico, com o meio corrosivo, sem a geração de corrente elétrica.

O processo de corrosão uniforme na presença de CO<sub>2</sub> em meio aquoso é um processo eletroquímico envolvendo a dissolução anódica do Ferro (Fe) e a evolução catódica do Hidrogênio (H<sup>+</sup>), que acidifica a solução, formando ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (Cole *et al.*, 2011; López<sup>a</sup> *et al.*, 2003; Lopéz<sup>b</sup> *et al.*, 2003; Wu<sup>a</sup> *et al.*, 2004), conforme Quadro 5.1. A reação anódica dominante é responsável pela oxidação do ferro (Reação 5.1). Este processo de corrosão envolve três reações catódicas, onde apenas uma pequena fração do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se dissocia (Reações 5.2 e 5.3). A Reação 5.4 é a reação catódica responsável pela redução de íons de hidrogênio.

Quadro 5.1. Reação anódica e reações catódicas envolvidas na corrosão do aço em presença de água e CO<sub>2</sub> (Cole *et al.*, 2011; López<sup>a</sup> *et al.*, 2003, Lopéz<sup>b</sup> *et al.*, 2003; Yin<sup>a</sup> *et al.*, 2009; Wu<sup>a</sup> *et al.*, 2004).

$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	Reação (5.1)
$2\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{HCO}_3^-$	Reação (5.2)
$2\text{HCO}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-}$	Reação (5.3)
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	Reação (5.4)

As reações eletroquímicas são, na maioria das vezes, acompanhadas da formação de filmes de carbonato de ferro (FeCO<sub>3</sub>), conforme Quadro 5.2, que podem ser protetores ou não de acordo com as condições na qual eles são formados e assim reduzir ou não as taxas de corrosão (Nesic, 2007).

Quadro 5.2. Formação do Carbonato de Ferro (siderita) em Ausência de Oxigênio (Nesic, 2007).

$\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeCO}_3$	Reação (5.5)
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$	Reação (5.6)
$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{FeCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Reação (5.7)

Conforme Moisseva e Rashevskaya (2002), a solubilidade e permeabilidade dos produtos de corrosão são pontos importantes no controle das taxas de corrosão. O aumento da solubilidade do carbonato de ferro está correlacionado diretamente com a pressão parcial de dióxido de carbono e relacionado inversamente com a

temperatura e pH. Devido sua baixa solubilidade ( $pK_{sp} = 10,54$  a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) frequentemente, o  $\text{FeCO}_3$  é considerado um filme protetor.

As condições de formação dos produtos de corrosão como, temperatura, pressão parcial de  $\text{CO}_2$ , pH, fluxo de líquidos, são critérios importantes para as características protetoras dos filmes de produtos de corrosão (Nesic, 2007). As características do material como, microestrutura, composição química e tratamento térmico influenciam na resistência à corrosão dos aços e se será necessário a utilização ou não de inibidores de corrosão (Barros, 2015; López<sup>b</sup> *et al.*, 2003; Nesic, 2007). De acordo com Marcolino (2015), os filmes de produtos de corrosão formados na superfície do aço ao carbono em meio de água saturada com  $\text{CO}_2$  contendo inibidores de corrosão a base de tanino vegetal da acácia negra também podem diminuir as suas taxas de corrosão.

O filme de carbonato de ferro, quando exposto a ambientes com a presença de oxigênio, pode passar por alterações químicas que modificam suas características protetoras (ver item 5.3.4) (Heuer e Stubbins, 1999).

Além do carbonato de ferro, carbonatos mistos também podem ser formados na presença de águas de formação, como carbonatos de ferro e cálcio ou carbonatos de ferro, cálcio e magnésio (Tavares, 2015).

## **5.2. Principais Propriedades dos Produtos da Corrosão por $\text{CO}_2$**

O filme de produto de corrosão possui papel substancial na cinética, no mecanismo e no tipo de corrosão por dióxido de carbono, uma vez que pode ou não limitar o transporte de espécies químicas envolvidas nas reações químicas, visto que, de modo geral, não é a espessura do filme que determina a proteção do material e sim, a estrutura e morfologia do mesmo e a sua aderência à superfície do aço (Zhu *et al.*, 2012).

Segundo Zhu *et al.* (2012), as propriedades de proteção do filme de corrosão derivam tanto das características do aço (elementos de liga, microestrutura, tratamento térmico,...) quanto das particularidades do meio (temperatura, pressão,

pH e composição da solução,...). Porém, dentre todos os estudos realizados, a grande maioria são realizadas em pressões mais baixas de CO<sub>2</sub> (geralmente inferiores a 1 MPa) e poucos estudaram a corrosão por CO<sub>2</sub> dos aços em suas condições acima do ponto crítico do CO<sub>2</sub> (T>31,1 °C e P>7,38 MPa).

As principais propriedades dos filmes de corrosão formados em água ou soluções salinas (*brines*) contendo CO<sub>2</sub> são descritas a seguir.

A formação do filme carbonato de ferro (siderita, FeCO<sub>3</sub>) depende diretamente da sua cinética de precipitação e da termodinâmica da reação. A precipitação se dá em duas etapas: a nucleação e o crescimento, sendo a morfologia do filme diretamente ligada à etapa que for predominante (Esmaeely<sup>b</sup> *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2012).

A densidade e a aderência do filme, à superfície do aço, são os fatores mais importantes à proteção ao aço. Sendo que a aderência e a espessura da camada da siderita dependem tanto da microestrutura do aço, quanto das condições de formação do filme, como do pH, a temperatura, a pressão e as espécies iônicas do meio. Observou-se uma maior proteção quanto maior o tempo de exposição do aço ao meio rico em CO<sub>2</sub> e em filmes formados em altas pressões e temperaturas (Esmaeely<sup>b</sup> *et al.*, 2013; Lin *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2012).

A supersaturação da solução do carbonato de ferro está relacionada com o fator de saturação definida na Equação 5.8 (Dayalan *et al.*, 1998; Johnson e Tomson, 1991; Nesic e Lee, 2003).

$$S = \frac{c_{Fe^{2+}} c_{CO_3^{2-}}}{k_{sp}} \quad (5.8)$$

onde,  $k_{sp}$  é o limite de solubilidade de FeCO<sub>3</sub>,  $c_{Fe^{2+}}$  é a concentração de Fe<sup>2+</sup> e  $c_{CO_3^{2-}}$  é a concentração de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Com a formação de um filme de produto de corrosão que atua como uma

barreira (carbonato de ferro) para a difusão iônica ocorre a desaceleração do processo de corrosão do aço, uma vez que o carbonato de ferro precipita na superfície do aço (Nesic e Lee, 2003).

Conforme Johnson *et al.* (1992) o crescimento do filme de carbonato de ferro depende da taxa de precipitação ( $R_{FeCO_3}$ ), descrito na Equação 5.9. Quanto maior é a precipitação de carbonato de ferro, maior é a densidade e a espessura do filme.

$$R_{FeCO_3(s)} = \frac{A}{V} f(T) k_{sp} f(S) \quad (5.9)$$

onde,  $R_{FeCO_3(s)}$  é a taxa de precipitação,  $S$  é a supersaturação da solução,  $k_{sp}$  é o limite de solubilidade do  $FeCO_3$ ,  $T$  é a temperatura e  $A/V$  é a relação da área superficial do aço e do volume de solução que ele está contido.

Se a taxa de precipitação do carbonato de ferro ( $FeCO_3$ ) for igual ou maior que a taxa de corrosão, o filme tende a ser compacto, protetor e aderente sobre a superfície do aço, ao contrário o mesmo tende a ser poroso e não oferecer proteção à superfície do aço (Nesic e Lee, 2003).

Nesic e Lee (2003), propuseram a Equação 5.10 que retrata a cinética de crescimento do filme e a conservação de massa do carbonato de ferro.

$$\frac{\partial C_{FeCO_3(s)}}{\partial t} = R_{FeCO_3(s)} - \text{Taxa de corrosão} \frac{\partial C_{FeCO_3(s)}}{\partial x} \quad (5.10)$$

onde  $C_{FeCO_3(s)}$  é a concentração de  $FeCO_3$  (kmol/m<sup>3</sup>),  $t$  é o tempo de formação do filme (segundos),  $x$  é a distância do crescimento (metros) e  $R_{FeCO_3(s)}$  é a taxa de precipitação do  $FeCO_3$ .

Os filmes de produtos de corrosão nos aços ao carbono e de baixa liga podem conter uma camada de carbeto de ferro (Cementita,  $Fe_3C$ ) ou este carbeto pode estar junto no filme com o carbonato de ferro ( $FeCO_3 + Fe_3C$ ). A cementita, pode estar na forma globular ou de lamelas. No processo de corrosão do aço, a

cementita não corroída vai se acumulando na superfície, devido a dissolução anódica da ferrita. Com isso, apesar de presente a cementita não é um produto de corrosão, podendo este filme de carbeto de ferro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) ser frágil e poroso (Crolet *et al.*, 1998; Kermani e Morshed, 2003; Mora-Mendoza e Turgoose, 2002; Tavares, 2010). Aços contendo  $\text{Fe}_3\text{C}$  globular apresentam taxa de corrosão mais alta que os aços que têm  $\text{Fe}_3\text{C}$  lamelar e filmes contendo carbonato de ferro e cementita são os mais comuns em superfícies de aços ao carbono e de baixa liga em meios contendo  $\text{CO}_2$  úmido (Ueda e Takabe, 1999).

A influência da cementita nos filmes de produto de corrosão ainda não está bem entendida, mas como o carbeto de ferro é condutor ele pode afetar a corrosão do aço (Crolet *et al.*, 1998; Kermani e Morshed, 2003).

Filmes mistos como o  $\text{Fe-Ca-CO}_3$  podem também se formar na superfície do aço. A formação do carbonato de ferro é dificultada pela formação do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e de carbonatos mistos contendo ferro e cálcio, em ambiente com altas concentrações de íons de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) (Esmaeely<sup>b</sup> *et al.*, 2013). Segundo Tavares (2010), os filmes constituídos de carbonatos mistos de Fe e Ca são mais porosos e menos resistentes ao ataque químico. Esmaeely<sup>b</sup> *et al.* (2013) também observou que os filmes de carbonato de cálcio são menos protetores que os de carbonato de ferro. A formação deste filme e suas características são mais discutidas no item 5.3.5 que trata da influência da presença de  $\text{Ca}^{2+}$  em solução na corrosão por  $\text{CO}_2$  úmido.

### **5.3. Principais Fatores que Influenciam na Corrosão por $\text{CO}_2$ Úmido**

Os principais parâmetros que influenciam o processo de corrosão em aços ao carbono em ambiente de água saturada com presença do  $\text{CO}_2$  são as características e propriedades dos materiais e fatores do meio, tais como: temperatura, pressão parcial do  $\text{CO}_2$ , pH e composição química da solução (Al-Hassan *et al.*, 1998; Kermani e Morshed, 2003; López<sup>a</sup> *et al.*, 2003; Paolinelli *et al.*, 2008).

### 5.3.1. Efeito da Temperatura

A temperatura é um dos fatores mais importantes no que se refere à formação dos produtos de corrosão em soluções aquosas contendo  $\text{CO}_2$  bem como a solubilidade dos produtos de corrosão (Zhang e Cheng, 2011).

Segundo Nesic (2007), a temperatura acelera todos os processos envolvidos na corrosão: eletroquímicos, químicos, de transporte, etc. Portanto, em pH baixo, quando a precipitação de filmes de produtos de corrosão de carbonato de ferro ou outros compostos com características protetoras não ocorre (Figura 5.2), a velocidade de corrosão aumenta continuamente com a temperatura.

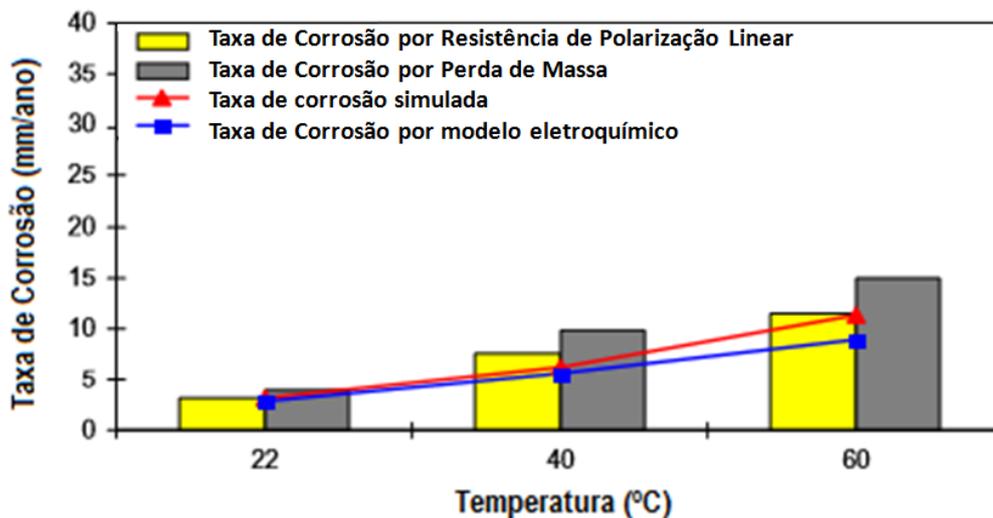


Figura 5.2. Taxas de corrosão medidas experimentalmente e previstas por modelos teóricos em função da temperatura. Condições:  $\text{pH} = 4$ ,  $\text{pCO}_2 = 1$  bar,  $\text{cFe}^{2+} < 5$  ppm, 100 ppm de espécies ( $\text{HAc} + \text{Ac}^-$ ),  $v = 0,5$  m/s. Dados obtidos a partir de Wang *et al* (2004). As taxas de corrosão foram medidas tanto pela resistência de polarização linear (em amarelo) quanto por perda de massa (em cinza). Em vermelho corresponde a taxa de corrosão determinada pelo modelo de Nesic *et al* (2004). E, em azul a taxa de corrosão obtida pelo modelo *eletroquímico* de George *et al* (2004). Fonte: Adaptado de Nesic, 2007.

Para pressão de 4MPa, em temperaturas abaixo de 60 °C, o filme de produto de corrosão, formado na superfície do metal, é poroso, disperso e de baixa aderência, podendo ser facilmente removido, levando ao aumento da taxa de corrosão. Contudo, a situação muda marcadamente quando a solubilidade do carbonato de ferro (ou de outro sal) for excedido, tipicamente a um pH mais elevado ( $\text{pH} > 6$ ), nesse caso, o aumento da temperatura acelera a cinética de precipitação e

ocorre a formação de filmes de produtos de corrosão com características protetoras, diminuindo a taxa de corrosão. Sendo assim, em temperaturas maiores que 60 °C há uma tendência de formação de um filme de carbonato de ferro mais íntegro, denso, compacto e aderente à superfície do aço, resultando em maior proteção ao aço. A formação do carbonato de ferro com características protetoras reduz as taxas de corrosão (cerca de 10x em relação à inicial) e conforme a literatura, pode ser formado em poucas horas (aproximadamente 24 horas). O pico das taxas de corrosão geralmente ocorre em filmes formados entre 60 °C e 80 °C, dependendo das condições, como a composição química da solução (Cui *et al.*, 2006; Cui *et al.*, 2004; Dayalan *et al.*, 1998; Gray *et al.*, 1990; Kermani e Morshed, 2003; Llongueras *et al.*, 2005; Netic, 2007; Wu<sup>a</sup> *et al.*, 2004; Yin<sup>a</sup> *et al.*, 2009). Segundo De Waard e Lotz (1993), a taxa de corrosão diminui acima de 80 °C, devido à formação de um filme mais protetor de carbonato de ferro.

De Waard e Lotz (1993), Netic (2007) e Hunnik *et al* (2006) construíram um modelo empírico para simular este comportamento, onde chamaram de temperatura para formação de filme protetor ( $T_{\text{filme protetor}}$ ), esta temperatura máxima, anterior à redução da taxa de corrosão, e mostraram sua relação com a fugacidade do CO<sub>2</sub> (fCO<sub>2</sub>) por meio da Equação 5.11.

$$T_{\text{filme protetor}}(K) = \frac{2400}{[6,7+0,6 \log (fCO_2)]} \quad (5,11)$$

O aumento da pressão parcial de CO<sub>2</sub> e do pH da solução tende a diminuir à temperatura de formação do filme protetor, e assim, forma-se uma película de proteção de corrosão mais cedo, com isso, reduzindo a taxa de corrosão. Porém, para temperaturas acima de 60 °C, de acordo com De Waard e Lotz (1993), se faz necessário a introdução de um fator de correção na equação.

Hunnik *et al* (2006) propuseram um modelo que prediz a taxa de precipitação do carbonato de ferro em função da temperatura. A constante de precipitação é baseada na Lei de Arrhenius e é definida pela Equação 5.12, onde A e B são constantes com valores de 52,4 e 119,8, respectivamente.

$$k_r = e^{A - \left(\frac{B}{RT}\right)} \quad (5.12)$$

Entretanto, alguns trabalhos, como o de Nesic e Lee (2003), consideram que o aumento da temperatura é sempre acompanhado por um aumento da pressão do vapor de água e um decréscimo da pressão parcial do CO<sub>2</sub>. Portanto, de acordo com a Lei de Henry, a quantidade de CO<sub>2</sub> dissolvido na água também diminui, com isso, o aumento na temperatura irá aumentar a cinética de precipitação e, também reduzir a supersaturação do FeCO<sub>3</sub> como resultado da menor quantidade de CO<sub>2</sub> dissolvido na H<sub>2</sub>O.

Segundo Yin<sup>a</sup> *et al.* (2009), conforme a temperatura aumenta os filmes de produtos de corrosão tornam-se mais compactos, aderentes e densos à superfície do aço ao carbono, formando mais precipitados protetores. Reduções mais significativas nas taxas de corrosão foram observadas para temperaturas em torno de e/ou superiores a 75 °C e 4 MPa. Segundo Yin<sup>a</sup> *et al.* (2009) e Yin<sup>b</sup> *et al.* (2009), a taxa de corrosão é controlada pela formação na superfície do aço ao carbono de um filme protetor em temperaturas de, aproximadamente, 75 °C. Abaixo desta temperatura, devido a baixa solubilidade do FeCO<sub>3</sub>, a camada de proteção deste ainda não está formada e o filme não é protetor devido à estrutura de poros e a baixa aderência com o metal.

Na Figura 5.3, mostram-se as imagens das morfologias dos filmes de produtos de corrosão na superfície do aço ao carbono P110 formados em autoclave a alta temperatura (faixa de 50 °C a 180 °C) e alta pressão (4 MPa) em meio de água deionizada e agentes químicos como NaCl, MgCl<sub>2</sub> e CaCl<sub>2</sub> (Yin<sup>a</sup> *et al.*, 2009). Nota-se na Figura 5.3 que para a temperatura de 100 °C os cristais são menores quando comparados aos cristais precipitados nas demais temperaturas e na temperatura de 180 °C, que o filme de produtos de corrosão é o mais compacto.

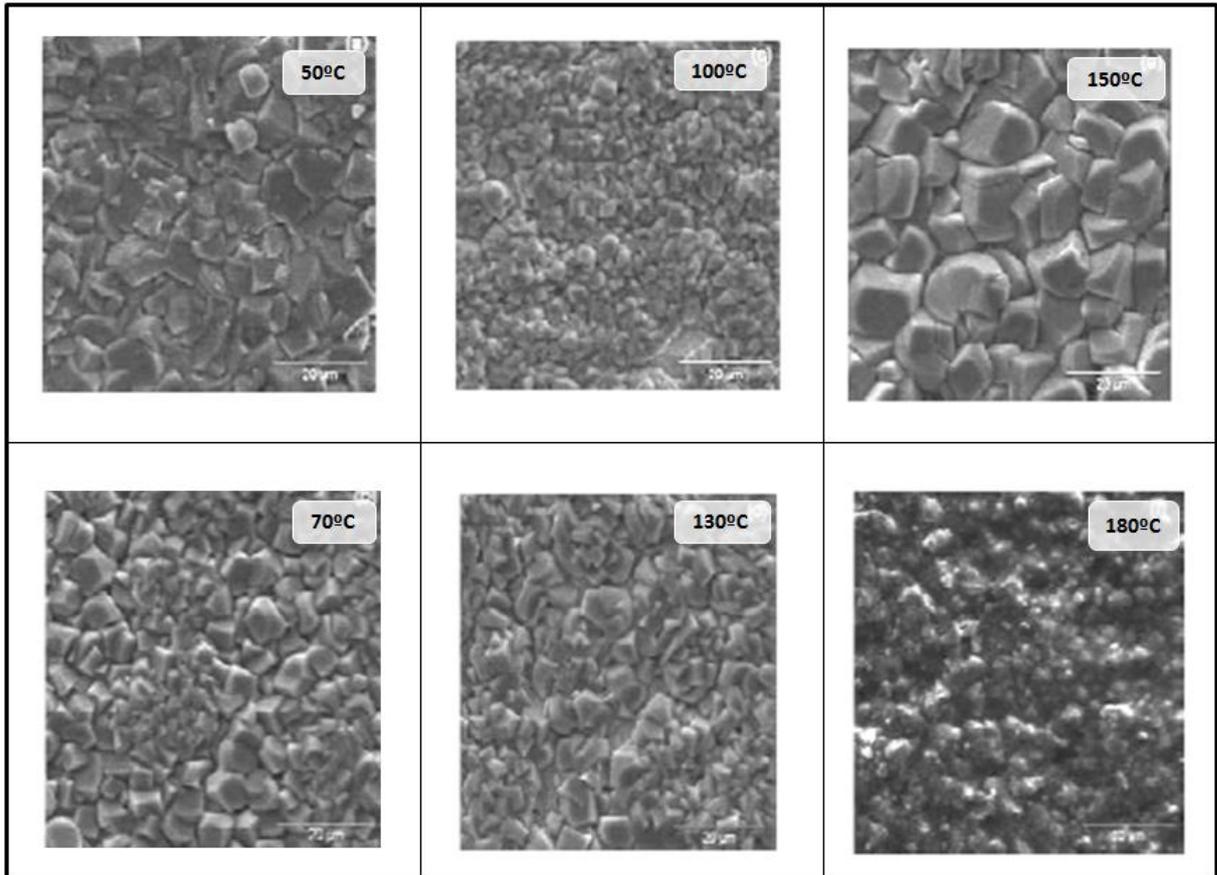


Figura 5.3. Imagens de FEG/MEV da morfologia dos filmes de produtos de corrosão formados para as temperaturas de 50 °C, 70 °C, 100 °C, 130 °C, 150 °C e 180 °C. Fonte: Adaptado de Yin<sup>a</sup> *et al.*, 2009.

A Figura 5.4 mostra as imagens da seção transversal destes filmes (Yin<sup>a</sup> *et al.*, 2009) onde o aumento da temperatura propicia uma diminuição da espessura. Há a formação de dois tipos de filme de produto de corrosão: um poroso, espesso e difundido (imagens Figura 5.4, para as temperaturas de 50 °C, 70 °C, 100 °C e 130 °C) que protege parcialmente a superfície do aço; e outro filme fino, denso e aderente (imagens Figura 5.4, para as temperaturas de 150 °C e 180 °C) que geralmente estão associados a uma menor taxa de corrosão (Yin<sup>a</sup> *et al.*, 2009).

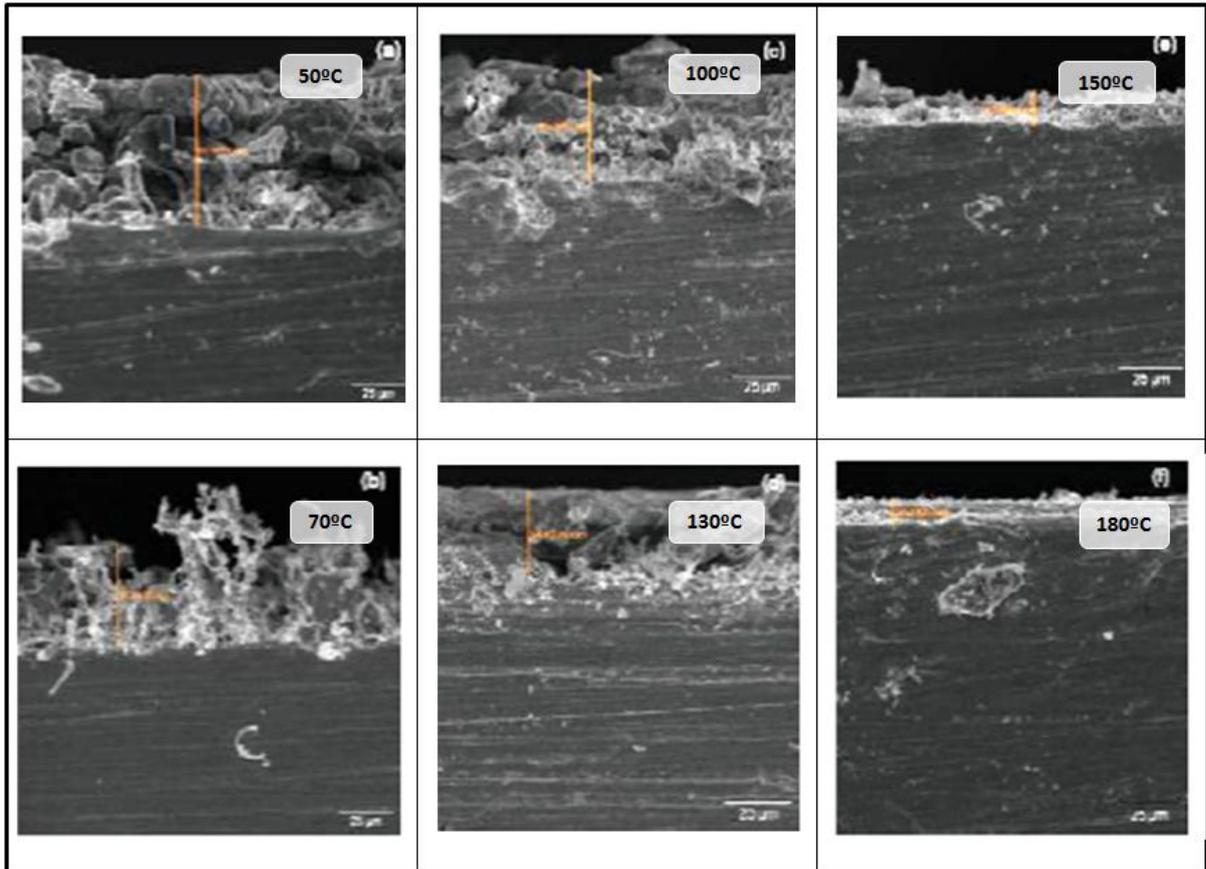


Figura 5.4. Imagens de FEG/MEV da seção transversal dos filmes de produtos de corrosão formados para as temperaturas: 50 °C, 70 °C, 100 °C, 130 °C, 150 °C e 180 °C. Fonte: Adaptado de Yin<sup>a</sup> *et al*, 2009.

### 5.3.2. Influência do pH do Meio Corrosivo e da Pressão Parcial do CO<sub>2</sub>

De acordo com Gray *et al.* (1990), sob certas condições, a solução aquosa ou os constituintes do meio corrosivo atuam como uma solução tampão e podem atenuar o pH, podendo diminuir as taxas de corrosão. Com a elevada concentração de H<sup>+</sup>, ocorre um aumento das reações catódicas em um sistema de corrosão que está associado ao pH baixo, que por sua vez afeta a dissolução anódica do ferro.

O pH do meio corrosivo influencia tanto as reações eletroquímicas, responsáveis pela dissolução do ferro, quanto à precipitação dos filmes de produtos de corrosão, protetores ou não, que governam os fenômenos associados a estas reações (Gray *et al.*, 1990).

De acordo com Netic (2007), o pH está indiretamente ligado às taxas de corrosão, uma vez que há relatos que o pH muda as condições de formação dos

filmes de carbonato de ferro ( $\text{FeCO}_3$ ), que, por sua vez, podem minimizar a corrosão, criando uma barreira para as espécies envolvidas no processo de corrosão e cobrindo uma parcela da superfície do aço. Soluções com pH altos diminuem a solubilidade dos carbonatos de ferro e com isso há um aumento das taxas de precipitação e uma camada protetora é formada, refletindo em uma diminuição das taxas de corrosão com o tempo (Nesic e Lee, 2003; Nesic, 2007), conforme a Figura 5.5.

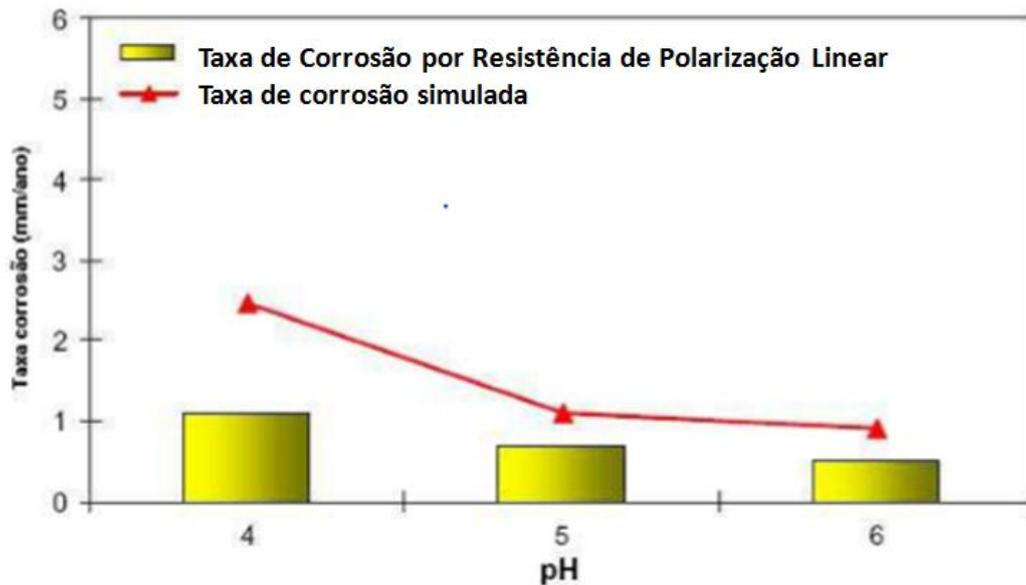


Figura 5.5. Taxas de corrosão simuladas (em vermelho) e obtidas experimentalmente por resistência de polarização linear (em amarelo) mostrando o efeito do pH na ausência de camadas de  $\text{FeCO}_3$ . Condições do teste: Temperatura = 20 °C; Pressão de  $\text{CO}_2$  = 0,1 MPa; Concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  = <2 ppm. Fonte: Adaptado de Nesic, 2007.

Conforme estudos de López<sup>a</sup> *et al.* (2003) e de Yin<sup>b</sup> *et al.* (2009) as taxas de corrosão em meio salino (*brines*), saturado com  $\text{CO}_2$ , diminuem com o aumento do pH, e o aumento da pressão parcial do  $\text{CO}_2$  (independente da pressão dos outros gases) aumenta a formação de sais de bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) e carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) e diminui a solubilidade do  $\text{FeCO}_3$ , acelerando a precipitação e a formação dos filmes de produtos de corrosão.

Segundo Nesic (2007), o inverso também se confirma, um aumento na pressão parcial do  $\text{CO}_2$  provoca a diminuição do pH, como o pH influencia na quantidade de  $\text{CO}_2$  dissolvido na solução ou no meio corrosivo, com a redução do pH do meio, aumenta-se a quantidade de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  que acelera a reação catódica,

provocando um aumento da taxa de corrosão. Deste modo, neste estudo, um aumento de pressão parcial de  $\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2$ ) leva a um aumento da taxa de corrosão, no caso de corrosão de  $\text{CO}_2$  sem formação de filmes de produtos de corrosão protetores, como observa-se na Figura 5.6.

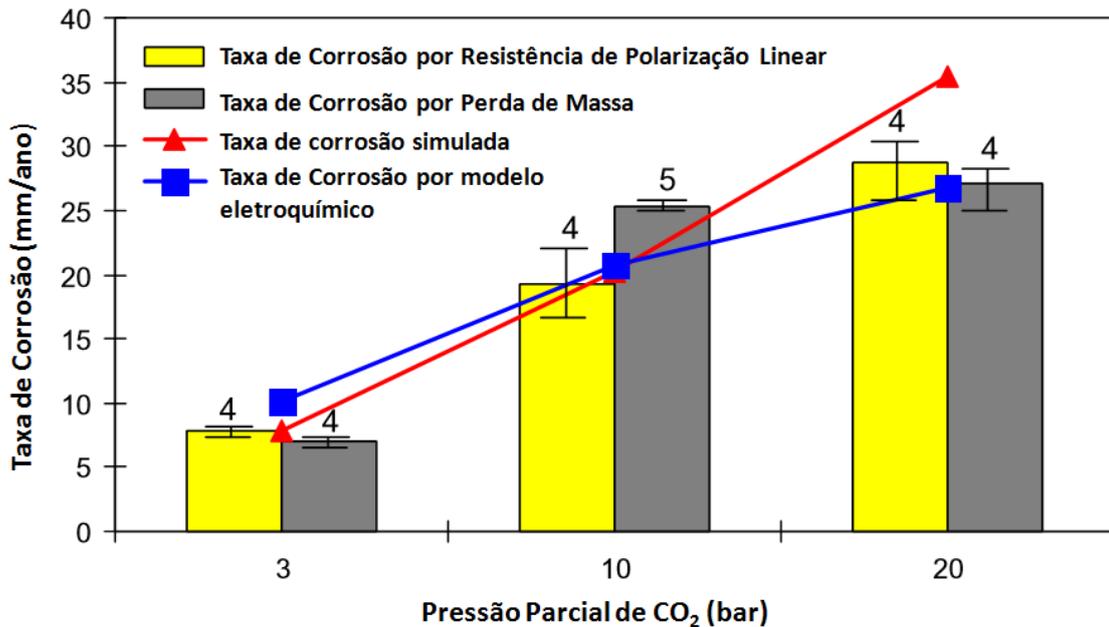


Figura 5.6. Taxas de corrosão simuladas (em vermelho) e medidas experimentalmente por resistência de polarização linear (em amarelo) em função da pressão parcial de  $\text{CO}_2$ . Condições do teste: Temperatura = 60 °C; pH = 5.1; Velocidade de fluxo = 1m/s. Fonte: Adaptado de Netic, 2007.

### 5.3.3. Influência da Composição Química e da Microestrutura do Aço

A microestrutura de aços ao carbono depende da composição química como também dos tratamentos térmicos ou termomecânicos utilizados durante os processos de fabricação do aço. Sendo assim, uma mesma microestrutura pode ser obtida com diferentes composições químicas e vice-versa (Al-Hassan *et al.*, 1998; Kermani e Morshed, 2003; López<sup>a</sup> *et al.*, 2003; Paolinelli *et al.*, 2008).

Os principais tipos de aços utilizados na indústria de petróleo para revestimentos de poços e transporte de petróleo são aços ao carbono, aços de alta resistência e baixa liga (microligados), aços alta liga, aços duplex, entre outros. Como aços especiais tem custo elevado, os aços preferenciais, devido seu baixo custo, são os aços ao carbono e de baixa liga (De Waard e Lotz, 1993).

Segundo Paolinelli *et al.* (2008), o aumento na concentração de íons de ferro nas lamelas de cementita das antigas colônias de perlita melhoram a resistência à corrosão dos aços recozidos com microestrutura ferrítica-perlítica. Entretanto, Al Hassan *et al.* (1998) relatam que a taxa de corrosão do aço aumenta com o teor de carbono, e para os aços ao carbono, as diferentes taxas de corrosão estão ligadas à forma e à distribuição da ferrita e da cementita decorrentes de tratamentos térmicos. Al Hassan *et al.* (1998) desenvolveram uma equação empírica (Equação 5.13) que correlaciona a taxa de corrosão com a microestrutura, mas esta por sua vez, só pode ser aplicada para processos corrosivos por difusão, como resultado da formação de filmes de produtos de corrosão estáveis.

$$TC = C pH^{-1,33} (pCO_2)^{0,67} e^{-Q/kT} \quad (5.13)$$

onde TC é a taxa de corrosão,  $pCO_2$  é a pressão parcial, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e Q é a energia de ativação para a reação de corrosão e, C é a influência da microestrutura do aço.

Alguns elementos químicos como o cromo, cobre, níquel, molibdênio e elementos microligantes, como o vanádio e o titânio são conhecidos por melhorar a resistência à corrosão do aço (Al-Hassan *et al.*, 1998; López<sup>a</sup> *et al.*, 2003). Por exemplo, a adição de pequenas quantidades de cromo (0,5 % à 3 % em massa) pode oferecer maior resistência à corrosão a aços de baixa liga em meios contendo  $CO_2$ , devido a formação de uma película de óxido de cromo protetora e estável (Ikeda *et al.*, 1984; Kermani e Morshed, 2003).

#### 5.3.4. Influência da Presença de $O_2$

De acordo com Heuer e Stubbins (1999), o  $FeCO_3$  pode passar por alterações químicas que modificam suas características protetoras, quando exposto a ambientes com a presença de oxigênio, visto que filmes de hidróxido e óxidos de ferro são formados, podendo ter propriedades protetoras à corrosão. Heuer e Stubbins (1999) em seus estudos com o uso de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), analisaram a decomposição do  $FeCO_3$ . Em meios com

presença de O<sub>2</sub> o carbonato de ferro pode se decompor em FeO e CO<sub>2</sub>, como pode ser observado na Reação 5.14.



Dependendo do ambiente, o óxido de ferro pode sofrer uma transformação química adicional. Segundo Pannoni (2007), quando em presença de oxigênio, o óxido de ferro (FeO) transforma-se em α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, também chamada de hematita na forma hexagonal, conforme Reação 5.15.



O óxido férrico (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pode se apresentar de duas formas cristalinas: α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - hematita na forma hexagonal (mais comum) e γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - maguemita, na forma romboédrica. Com a hidratação da hematita há a formação do hidróxido de ferro - FeO(OH), que pode se apresentar em duas formas: lepidocrocita (γ-FeOOH) de estrutura romboédrica e da goetita (α-FeOOH), também de estrutura romboédrica, conforme Reação 5.16.



A lepidocrocita aparece como glóbulos de pequenos cristalitos (cristais de areia) ou chapas finas. A goetita aparece como estruturas globulares, chamadas de bolas de algodão (goetita semicristalina), interligadas por formações como ninhos ou mesmo como estruturas aciculares (goetita cristalina). A lepidocrocita é geralmente formada nas fases iniciais de corrosão atmosférica, mas com o aumento do tempo de exposição é transformado em goetita (Antunes *et al.*, 2003). De mesmo modo, o óxido de ferro transforma-se em magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), estrutura cúbica, quando em presença de CO<sub>2</sub> e ausência de O<sub>2</sub> (Reação 5.17) ou quando em presença de H<sub>2</sub>O<sub>(vapor)</sub> e ausência de O<sub>2</sub> (Reação 5.18).



A magnetita se apresenta em regiões planas, como discos circulares, na coloração escura. É um óxido da família dos espinélios. Os íons  $\text{Fe}^{2+}$  (ferrosos) e os íons  $\text{Fe}^{3+}$  (fêrricos) ocupam sítios bem determinados entre os íons  $\text{O}^{2-}$ . A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) cristaliza-se no sistema cúbico com parâmetro de rede  $a = 0,839$  nm. Ela difere dos demais óxidos/hidróxidos de ferro, pois contém tanto ferro divalente quanto trivalente em sua estrutura (Cornell e Schwertmann, 1996). É fortemente magnética, contendo 72,4 % de Fe. A transformação da magnetita em maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) quando exposto ao meio em presença de  $\text{O}_2$  (Reação 5.19) é acompanhada pela redução do volume da célula unitária feita através da substituição de Fe (II) com raio iônico de 0,074 nm para Fe (III) com raio de 0,065 nm (Detlef, 1986).



A composição da ferrugem varia em função das condições climáticas e da duração da exposição. Segundo Pannoni (2007), a composição da ferrugem varia morfológicamente e quimicamente do interior para o exterior da camada:

a) A parte exterior é geralmente porosa, desagregada e menos compacta, sendo constituída principalmente de goetita e lepidocrocita;

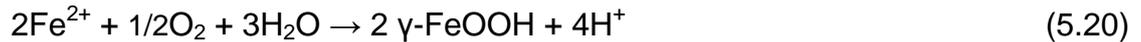
b) A parte interior, adjacente ao metal, é, em geral, fina, relativamente mais compacta, densa e mais aderente, sendo formada por magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e fases amorfas de  $\text{FeOOH}$ .

O óxido magnetita se encontra na camada mais interna que a goetita (Rahim *et al.*, 2008). A magnetita por ser um óxido estável e aderir fortemente na superfície do metal, propicia uma barreira protetora (Yahya *et al.*, 2008). Sendo assim, a goetita apresenta características menos protetoras que a magnetita.

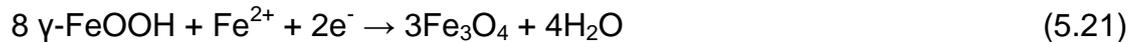
De outra perspectiva, segundo Pannoni (2007), quando a superfície de aço é exposta à atmosfera, ela é rapidamente recoberta por uma fina camada de produtos de corrosão. Esta reação acontece tão mais rapidamente quanto mais contaminada estiver a superfície pelos poluentes existentes. Inicialmente, o oxigênio contido no ar

difunde através da película líquida e é reduzido a íons  $\text{OH}^-$  na superfície metálica, enquanto que o ferro é oxidado a íon  $\text{Fe}^{2+}$ , que passa à solução no eletrólito.

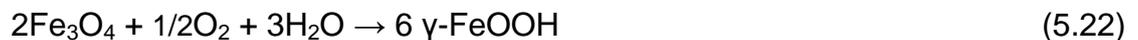
Os íons ferrosos em solução reagem com as hidroxilas, formando, após uma série de reações, a  $\gamma\text{-FeOOH}$  (lepidocrocita), segundo a Reação 5.20.



Desse modo, a camada de lepidocrocita vai sendo desenvolvida, recobrando a superfície, levando à diminuição dos sítios ativos onde ocorre a oxidação do ferro a íon ferroso. Ao mesmo tempo, a difusão do oxigênio é limitada pela barreira de lepidocrocita formada. Quando a concentração de oxigênio se torna suficientemente pequena, a lepidocrocita reage, por sua vez, com os íons  $\text{Fe}^{2+}$  em fase aquosa, gerando uma camada de magnetita segundo a reação 5.21.



A ferrugem  $\gamma\text{-FeOOH}$  se comporta, deste modo, como um oxidante em relação ao ferro, do mesmo modo que o oxigênio. De acordo com a Reação 5.24, a reação deverá parar quando toda a ferrugem for consumida, mas, de fato, a redução do  $\gamma\text{-FeOOH}$  não acontece quando o teor de oxigênio é pequeno, visto que, durante as fases “secas” (onde a película de água é bastante fina e a concentração de oxigênio é alta), a magnetita reage com o oxigênio do ar de acordo com a Reação 5.22.



Assim, se observa um fenômeno cíclico entre as fases “úmidas” e “secas”, levando à transformação da lepidocrocita em magnetita, com o consumo do metal durante a fase úmida. Os ciclos de umedecimento e secagem alternados exercem, desse modo, uma forte influência na velocidade média de corrosão do aço. Sendo assim, a natureza instável do carbonato de ferro pode ser determinante na formação e estudo de filmes protetores. Choi *et al.* (2010) realizaram ensaios a 50 °C para simular as condições de transporte de dióxido de carbono em aplicações de captura

e armazenamento de carbono, e analisaram a corrosão por CO<sub>2</sub> do aço de condução (API 5LX65) em fase de água saturada com CO<sub>2</sub> contendo SO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> como impurezas. Os ensaios foram realizados em uma autoclave em P= 80 bar (8 MPa) e 50 °C para diferentes tempos de exposição. Os resultados indicaram que a taxa de corrosão do aço ao carbono em água saturada com CO<sub>2</sub> é muito severa (10,6 mm/ano) e aumenta com a adição de O<sub>2</sub> (pO<sub>2</sub> = 3.3. bar) para tempo de exposição de 124 h, pois o aumento da concentração de oxigênio interfere na formação do filme de FeCO<sub>3</sub> com características protetoras. Em tempos menores não se observou diferenças consideráveis nas taxas de corrosão para meios com e sem O<sub>2</sub>, mas notou-se que as taxas foram maiores (19 mm/ano) para os meios com adição de oxigênio. Em meio de água saturada com CO<sub>2</sub> com diferentes teores de O<sub>2</sub> por 24 h de exposição, observou-se que a adição de oxigênio aumentou a taxa de corrosão do aço ao carbono em ambientes de CO<sub>2</sub> supercrítico. No entanto, as taxas de corrosão não aumentaram com o teor de CO<sub>2</sub>; em vez disso, a taxa de corrosão atinge um máximo de 1 mm/ano com 4 % de O<sub>2</sub>. De acordo com a Figura 5.7, observar-se que a superfície do aço ficou coberta por um filme poroso e sem morfologia definida, quando foi adicionado oxigênio ao meio corrosivo, consistindo essencialmente em oxigênio e ferro.

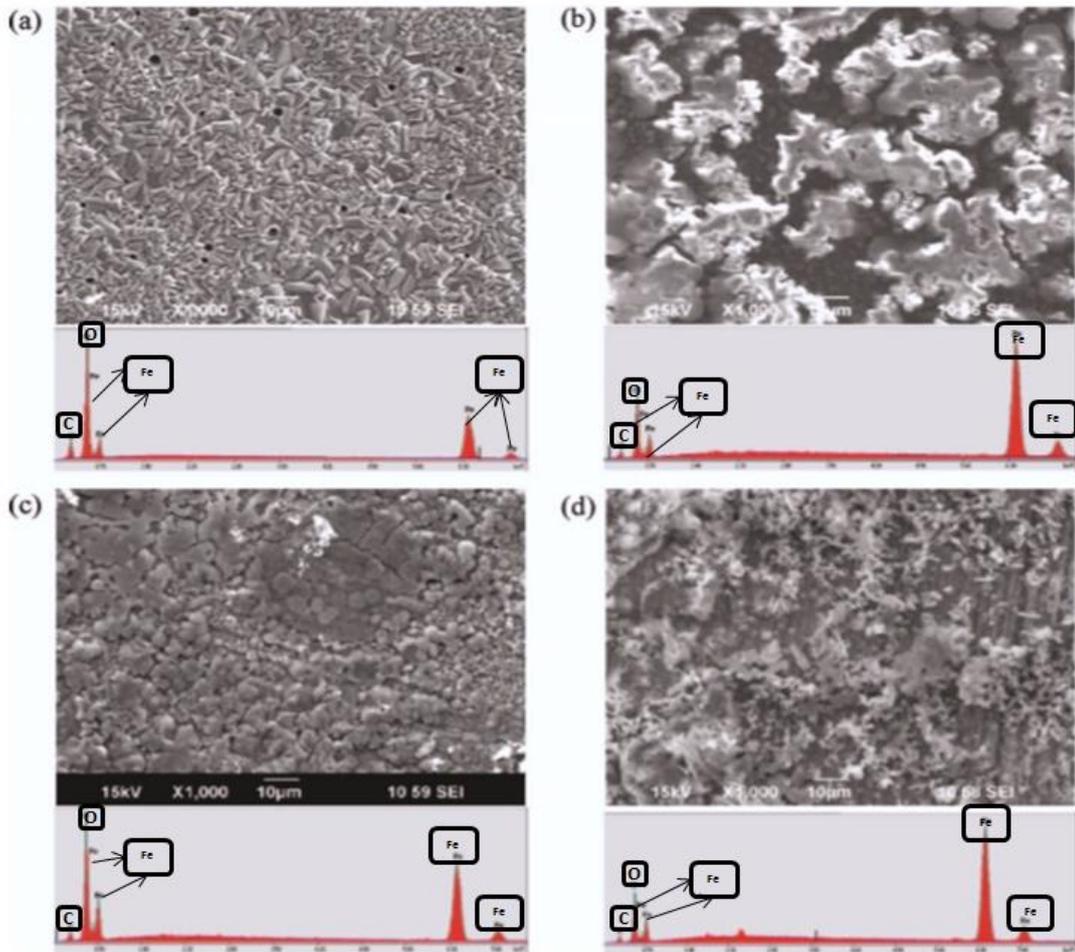


Figura 5.7. Imagens de FEG/MEV e espectros de EDS de filmes formados no aço (API5L X65) exposto a água saturada com  $\text{CO}_2$ , durante 24 h a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  e 80 bar com diferentes teores de  $\text{O}_2$ : (a) sem oxigênio; (b) 1,6bar de  $\text{O}_2$ ; (c) 3,3bar de  $\text{O}_2$  e (d) 5,1bar de  $\text{O}_2$ . Fonte: Adaptado de Choi *et al.*, 2010.

### 5.3.5. Influência da Presença de $\text{Ca}^{2+}$ na Solução

Alguns sais, tais como  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  estão presentes nos fluidos de formações geológicas. A presença de sal diminui a solubilidade do dióxido de carbono na solução. Na presença de soluções de sais monovalentes, como cloreto de sódio, a solubilidade de  $\text{CO}_2$  é mais elevada que em presença de sais divalentes, como o cloreto de cálcio (Hangx, 2005).

$\text{NaCl}$  é um dos sais mais abundantes nos fluidos de formações geológicas, enquanto o  $\text{CaCO}_3$  é abundante quando os reservatórios são do tipo carbonáticos. O  $\text{CaCO}_3$  pode também ser oriundo do processo de degradação da pasta de cimento que envolve o tubo de revestimento dos poços, como discutido no item 4.3.1.

Ainda não se tem conhecimento detalhado do comportamento da corrosão do aço em presença de CO<sub>2</sub> e carbonato de cálcio em pressões supercríticas do CO<sub>2</sub>, referente as propriedades dos produtos de corrosão formados na presença deste sal, especialmente em relação aos produtos de corrosão que passivam ou não a superfície do aço. A maioria dos estudos sobre os efeitos do Ca<sup>2+</sup> em soluções foram realizadas por meio da adição de CaCl<sub>2</sub> e não de CaCO<sub>3</sub> (Ding *et al.*, 2009; Eriksrud e Sontvedt, 1984; Esmaeely<sup>a</sup>, 2013; Esmaeely<sup>b</sup>, 2013; Jiang *et al.*, 2006; Tavares, 2010; Tavares *et al.*, 2015; Zhao *et al.*, 2005; Zhu *et al.*, 2012)..

Em soluções contendo H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub> tem-se a presença de várias espécies iônicas na solução aquosa, tais como: H<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, CaHCO<sup>3+</sup>, OH<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>2</sub> (aq) e CaCO<sub>3</sub>. Três são as espécies de Ca, mas Ca<sup>2+</sup> e CaHCO<sup>3+</sup> são as principais (Duan e Li, 2008). Assim, a formação de carbonato misto de Fe e Ca pode ser representada pelas seguintes reações (Tavares *et al.*, 2015):



Este carbonato misto de Fe e Ca (Fe<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>CO<sub>3</sub>) se forma devido a alta solubilidade do Ca<sup>2+</sup> na estrutura do FeCO<sub>3</sub> (CaCO<sub>3</sub> e FeCO<sub>3</sub> apresentam a mesma estrutura da rede cristalina, ver Figura 5.8). Assim, a morfologia e as propriedades químicas dos filmes de FeCO<sub>3</sub> se alteram com a presença de carbonato de cálcio e com o teor de cálcio presente no filme (Esmaeely<sup>a</sup>, 2013).

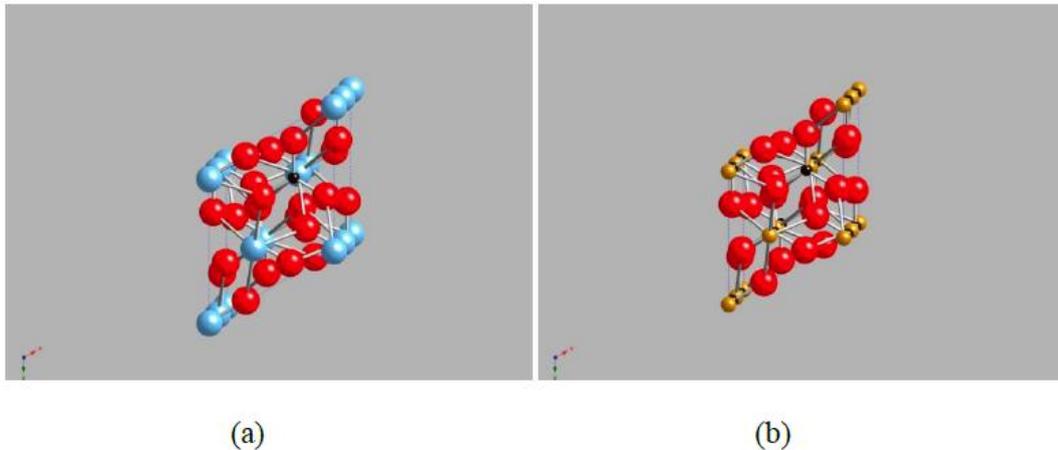


Figura 5.8. Imagens da rede cristalina da calcita- $\text{CaCO}_3$  (a) e da siderita-  $\text{FeCO}_3$  (b).  
Ca em azul, Fe em laranja, O em vermelho e C em preto. Fonte: Esmaeely<sup>a</sup>, 2013.

Eriksrud and Sontvedt (1984) mostraram que em presença de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$ , a taxa de corrosão diminuiu, atribuindo-se à formação de filmes de  $\text{FeCO}_3$  enriquecidos com Ca. Os testes de corrosão foram feitos a  $20\text{ }^\circ\text{C}$  e 1 bar (0,1 MPa) usando três diferentes concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  (538 ppm, 3960 ppm e 54200 ppm). O pH das soluções variou de 5,80 a 7,39.

Já Zhao *et al.* (2005) observaram que a taxa corrosão reduz na presença de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  somente para curtos tempos de exposição e para tempos longos não observaram diferença significativa nesta taxa. Neste caso, os experimentos foram realizados a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  e com pressão parcial de  $\text{CO}_2$  de 2,5 MPa em uma solução com 1000 ppm de  $\text{Mg}^{2+}$  e 6000 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$ . A morfologia e a composição dos produtos de corrosão se alteraram com a presença na solução dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ .

Jiang *et al.* (2006) investigaram o efeito de  $\text{Ca}^{2+}$  na formação de pites. Eles usaram soluções com 3 % de NaCl, 3 % NaCl + 1,5 %  $\text{CaCl}_2$  e 4,6 % de NaCl (todas as concentrações em percentual em peso). O tempo para formação de pites foi de 70 h para a solução com 3 % de NaCl, 41 h para a solução com 3 % NaCl + 1,5 %  $\text{CaCl}_2$ , e 23 h para 4,6 % NaCl. Eles atribuíram a formação de pites ao  $\text{Cl}^-$  e observaram que o  $\text{Ca}^{2+}$  promoveu uma diminuição no tempo para o início da formação de pites.

Ding *et al.* (2009) observaram um aumento na taxa de corrosão com o aumento da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$ , além de constatarem que a presença deste cátion muda o tamanho dos cristais do filme de produtos de corrosão, tornando-os maiores, não atuando como barreira eficiente para conter a corrosão. Eles também mostraram que os picos de DRX do  $\text{FeCO}_3$  mudaram de posição com o aumento da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  na solução. Esta mudança nos ângulos de difração foi discutida como sendo resultado da alteração da célula unitária devido a presença de Ca como elemento substitucional formando o composto  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CO}_3$ . Eles conduziram os experimentos a 75 °C e 10 bar (1 MPa) de pressão de  $\text{CO}_2$  em soluções contendo 64 ppm, 128 ppm, 256 ppm e 512 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$ . Como é comum nos demais estudos, o valor do pH da solução não foi informado pelos autores.

Zhu *et al.* (2012) conduziram estudos de análises de falhas em amostras de aço retiradas de um poço no campo de Tarim na China. Eles reportaram a presença de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{FeCO}_3$  nos produtos de corrosão presentes na superfície. Observaram a presença de pites, mas atribuíram a presença deles ao  $\text{Cl}^-$  e não ao  $\text{Ca}^{2+}$ .

Esmaeely<sup>b</sup> *et al.* (2013) estudaram o efeito do  $\text{Ca}^{2+}$ , nas concentrações de 10 ppm, 100 ppm, 1000 ppm e 10000 ppm, a 80 °C, 0,5 bar e pH 6,6 na corrosão do aço ao carbono CS1018 na ausência de oxigênio. Os resultados mostraram que para baixas concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  (10 ppm e 100 ppm) a taxa de corrosão diminuiu com o tempo de exposição ao meio corrosivo. No entanto, para altas concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  (1000 ppm e 10000 ppm) a taxa de corrosão aumentou com o tempo, atribuindo-se a formação de filmes menos protetores para altas concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$ . Na Figura 5.9 mostram-se imagens de SEM (*Scanning Electron Microscopy*) da superfície do aço ao carbono (CS1018) a 80 °C e  $\text{pCO}_2$  de 0,5 bar após 7 dias de exposição ao meio corrosivo. Para concentrações iguais ou menores que 1000 ppm, Fig. 5.9(a), 5.9(b), 5.9(c) e 5.9(d), o produto de corrosão formado foi carbonato de ferro com cálcio como elemento substitucional, enquanto que para a concentração de 10000 ppm, Figura 5.9(e), o filme formado foi de carbonato de cálcio com ferro como elemento substitucional (ver Tabela 5.1). Assim, a determinação das concentrações relativas de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  no filme de  $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$  é de importância fundamental na compreensão da corrosão e no entendimento das propriedades e da estabilidade de tais carbonatos mistos. As altas concentrações  $\text{Ca}^{2+}$  indicaram uma

maior tendência à formação de pites (a presença de  $\text{Ca}^{2+}$  foi proveniente da adição do sal  $\text{CaCl}_2$ ).

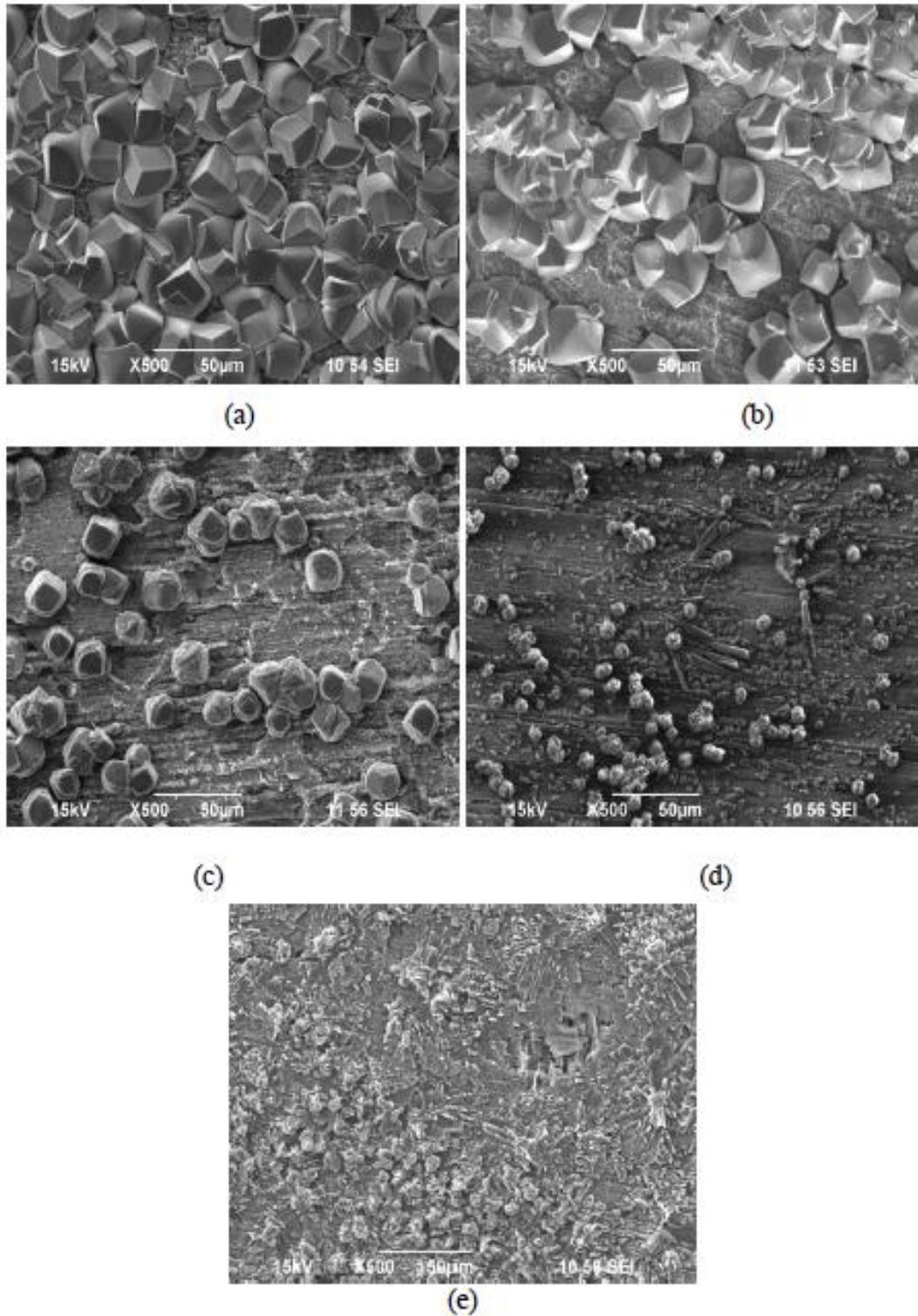


Figura 5.9. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície do aço de carbono (CS1018) a 80 °C e  $\text{pCO}_2$  de 0,5 bar, após 7 dias de exposição ao meio corrosivo. (a) sem  $\text{Ca}^{2+}$  (b) de 10 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$  (c) de 100 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$  (d) 1000 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$  (e) 10.000 ppm  $\text{Ca}^{2+}$ . Fonte: Adaptado de Esmaeely<sup>a</sup>, 2013.

Tabela 5.1. Composição do filmes de produto de corrosão e taxas de corrosão obtidas para diferentes concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$ .

Concentração de $\text{Ca}^{2+}$ (ppm)	x calculado a partir de dados de DRX	x calculado a partir de dados de EDS	$\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$	Taxa de corrosão por perda de massa (mm/ano)	Pite
10	0,05	0,045	$\text{Fe}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{CO}_3$	0,6	Não
100	0,22	0,22	$\text{Fe}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{CO}_3$	NA*	Não
1000	0,25 0,94	- -	$\text{Fe}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{CO}_3$ $\text{Ca}_{0,94}\text{Fe}_{0,06}\text{CO}_3$	1,3	Não
10000	0,94	0,91	$\text{Ca}_{0,94}\text{Fe}_{0,06}\text{CO}_3$	0,7	Sim

Fonte: Adaptado de Esmaeely<sup>a</sup>, 2013.

\* NA- Não analisado.

Tavares (2010) e Tavares *et al.* (2015) realizaram um estudo comparativo do comportamento do aço ao carbono API 5L, *schedule* 40, grau B, em solução saturada com  $\text{CO}_2$  e NaCl sem e com a presença de  $\text{CaCO}_3$  a 80 °C a 15 MPa e sem a presença de oxigênio. O produto de corrosão formado em solução à base de  $\text{CaCO}_3$  foi carbonato de ferro enriquecido com cálcio e os filmes de produtos de corrosão formados em em soluções com  $\text{CaCO}_3$  foram mais finos e mais porosos do que os formados em soluções sem  $\text{CaCO}_3$ , como ilustra a Figura 5.10. Ao contrário do observado por Ding *et al.* (2009), cujo o tamanho dos cristais foi menor quando  $\text{Ca}^{2+}$  estava presente na solução (Figura 5.11). O  $\text{CaCO}_3$  reduziu a taxa de corrosão (medida por perda de massa) (Figura 5.12), mas os produtos de corrosão produzidos na presença deste composto apresentaram despassivação seguida pela formação de pites durante as medições eletroquímicas efetuadas em amostras corroídas.

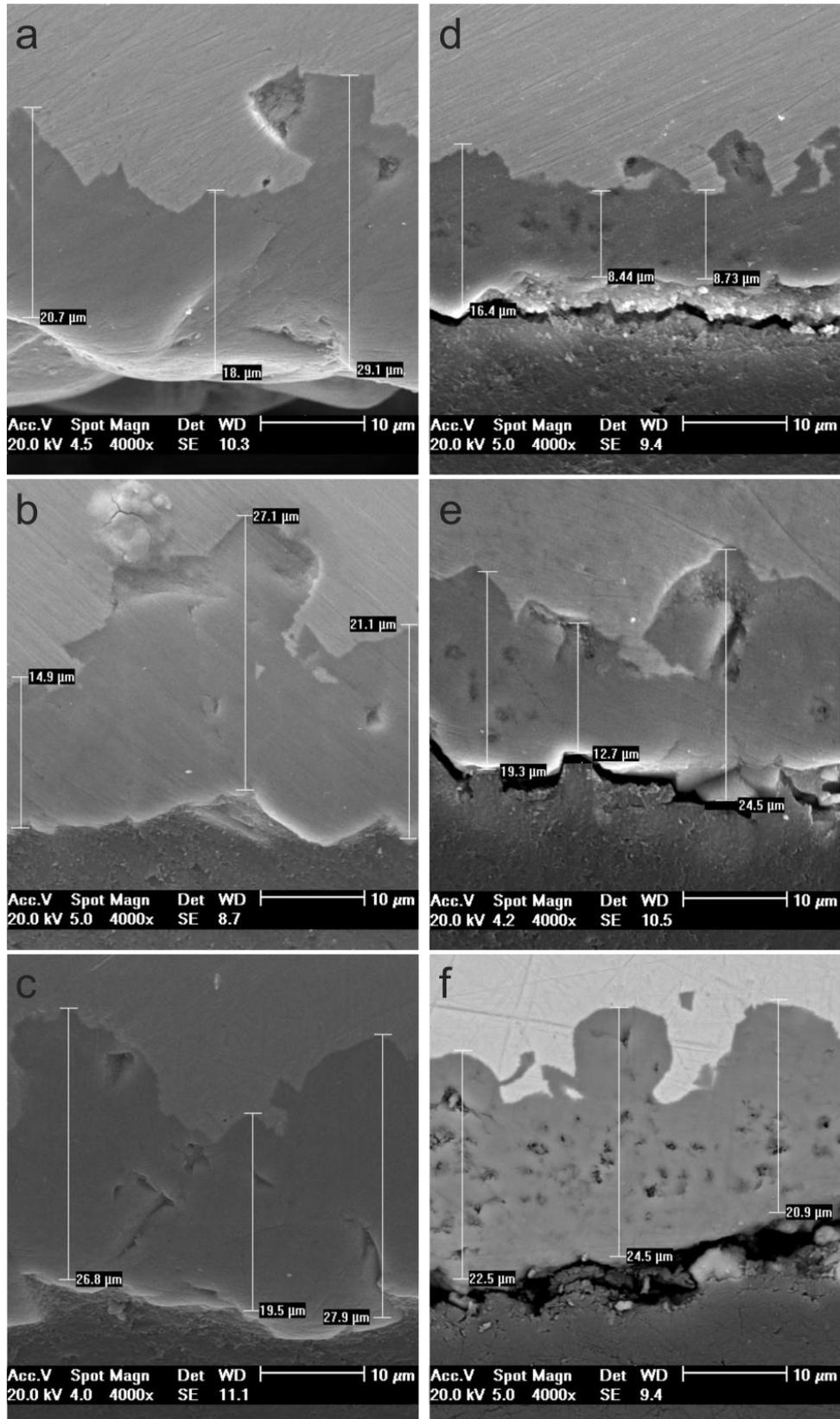


Figura 5.10. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de seção transversal dos filmes de corrosão formados na superfície do aço API 5L, schedule 40, grau B, em função do tempo de imersão e do meio corrosivo: (a) 72 h, (b) 336 h, (c) 672 h em solução saturada de  $\text{CO}_2$  e NaCl sem  $\text{CaCO}_3$  e (d) 72 h, (e) 336 h, (f), 672 h em solução saturada de  $\text{CO}_2$  e NaCl com  $\text{CaCO}_3$ . Fonte: Tavares, 2015.

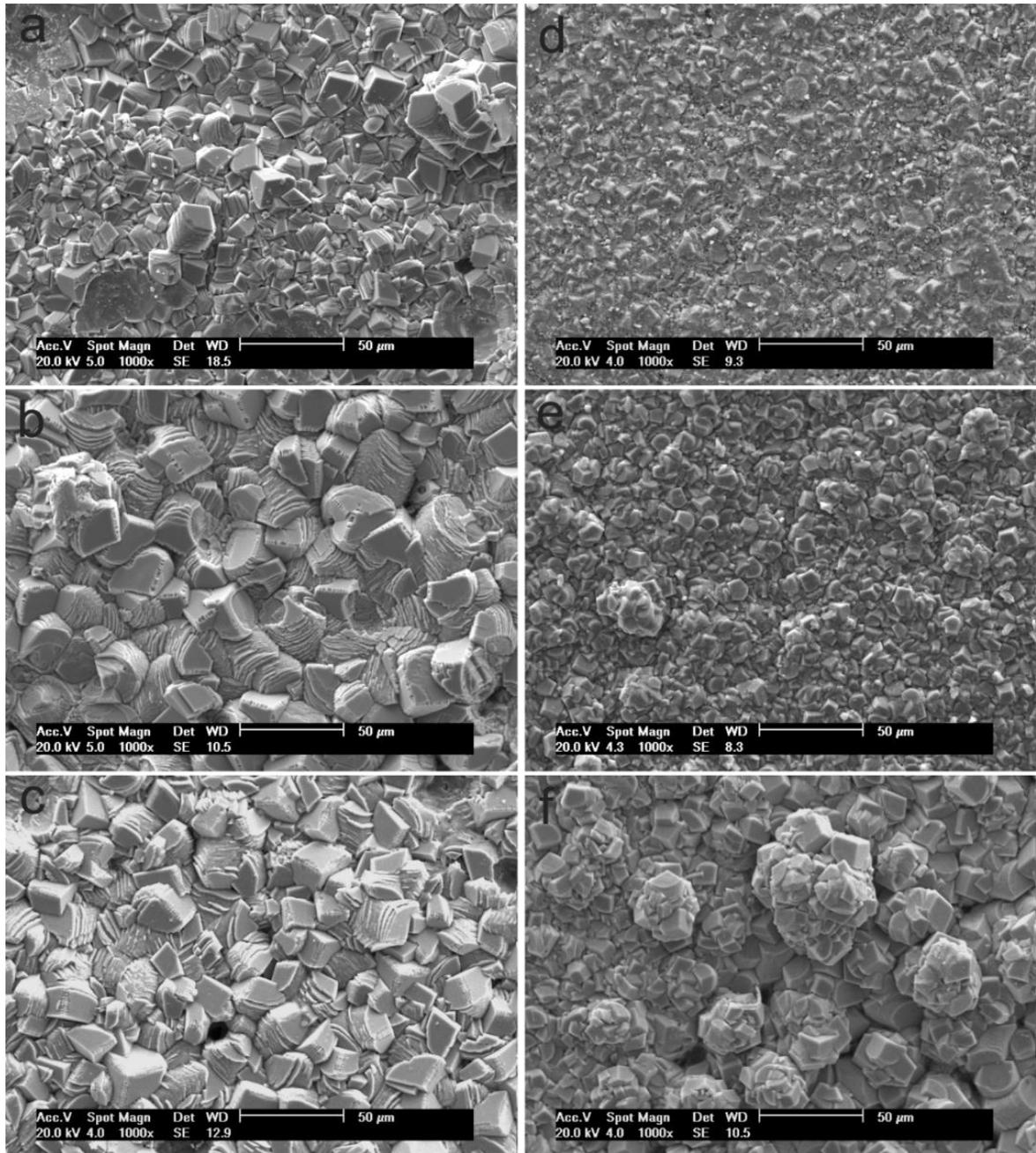


Figura 5.11. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície (topo) dos filmes de corrosão formados na superfície do aço API 5L, schedule 40, grau B, em função do tempo de imersão e do meio corrosivo: (a) 72 h, (b) 336 h, (c) 672 h em solução saturada de  $\text{CO}_2$  e NaCl sem  $\text{CaCO}_3$  e (d) 72 h, (e) 336 h, (f), 672 h em solução saturada de  $\text{CO}_2$  e NaCl com  $\text{CaCO}_3$ . Fonte: Tavares, 2015.

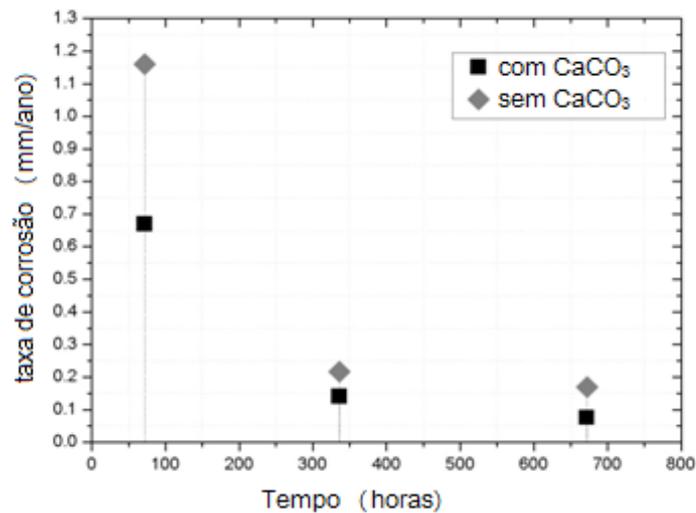


Figura 5.12. Taxas de corrosão determinadas por perda de massa do aço API 5L, schedule 40, grau B, em função do tempo de imersão e do meio corrosivo. Fonte: Adaptado de Esmaeely<sup>a</sup>, 2013 e Tavares, 2015.

Devido à isoestruturalidade entre a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e a siderita ( $\text{FeCO}_3$ ), o Ca pode se incorporar na rede hexagonal do  $\text{FeCO}_3$  e vice-versa, ou seja, o Fe também pode se incorporar na rede hexagonal de  $\text{CaCO}_3$  (Figura 5.8). Salienta-se que o raio atômico do átomo de Ca é cerca de 38 % maior que o raio atômico do Fe. A presença de  $\text{Ca}^{2+}$  em solução, provavelmente, tem implicações para a corrosão, de modo que os filmes de produtos de corrosão podem ser heterogêneos, apresentando um comportamento distinto do  $\text{FeCO}_3$  puro (Tavares, 2015) Assim, este estudo foi motivado pelo entendimento ainda incompleto sobre o efeito de  $\text{Ca}^{2+}$  em ambientes com  $\text{CO}_2$  e em presença de oxigênio a alta temperatura e, especialmente, a alta pressão.

## 6. MATERIAIS E MÉTODOS

Este estudo foi realizado no Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais (IPR) e na Faculdade de Engenharia, na Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), com o objetivo de avaliar a influência da concentração de íons de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), por meio da adição de  $\text{CaCO}_3$ , na corrosão do aço SAE 1045, temperado e revenido, em soluções ricas em  $\text{CO}_2$  a alta pressão e a alta temperatura.

Os parâmetros experimentais deste trabalho foram definidos a partir de dados da literatura e de condições de exploração e de transporte em meios ricos em  $\text{CO}_2$ , onde foi proposto avaliar a influência da adição de íons de cálcio, em diferentes concentrações, na corrosão do aço SAE 1045 temperado e revenido em um meio de água saturada com dióxido de carbono e com presença de oxigênio, a alta temperatura (80 °C) e a alta pressão (15 MPa).

### 6.1. Preparo das Amostras de Aço e das Soluções de Carbonato de Cálcio

Os aços utilizados para exploração e transporte na indústria de petróleo e gás incluem os aços ao carbono, aços de alta resistência e baixa liga (ARBL), entre outros. Para o estudo em questão, o aço utilizado foi o aço SAE 1045 temperado e revenido obtido a partir de barras trefiladas de seção quadrada. O referido aço foi temperado em água e revenido a temperatura de 400 °C. A dureza do aço é de 56 HRC. A composição química do aço foi determinada por espectroscopia de emissão óptica, utilizando o equipamento SPECTROMAXx da AMETEK Materials Analysis Division ® do LAMAT, conforme apresentado na Tabela 6.1.

Tabela 6.1. Composição química em % mássica do aço ao carbono SAE 1045 temperado e revenido via espectroscopia de emissão óptica.

<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>
0,481	0,179	0,762	0,0249	0,0188

A microestrutura deste aço é constituída de martensíta revenida, como pode ser observada na Figura 6.1.

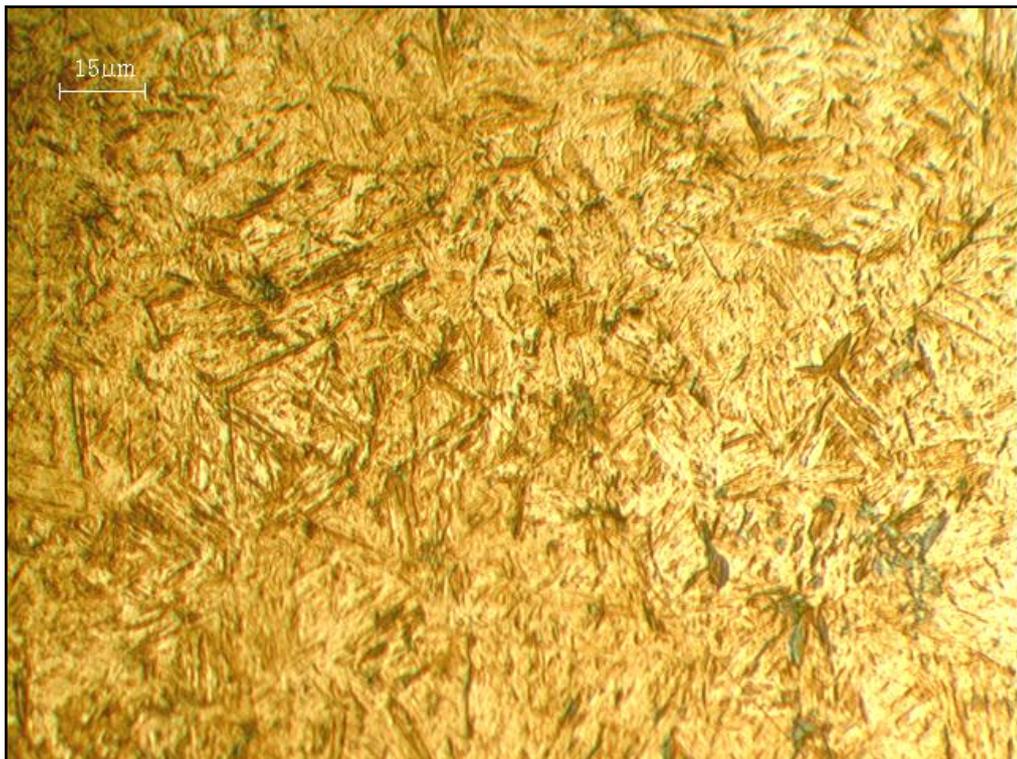


Figura 6.1. Imagem da microestrutura do aço de referência (sem corrosão) SAE 1045 temperado e revenido em microscópio óptico. Ataque químico com nital (1 % de ácido nítrico em álcool etílico). Fonte: o autor.

Foram usinadas 20 amostras prismáticas do aço SAE 1045 temperado e revenido nas dimensões aproximadas de (9x9x18) mm no Laboratório de Materiais da PUCRS (LAMAT). As mesmas foram separadas em 5 grupos contendo 4 corpos de prova, correspondendo cada grupo a um experimento. Antes de cada experimento, os corpos de prova foram lixados em todas suas faces com lixas d'água em diferentes granulometrias (220, 320, 400, 600 e 1200 grãos/pol<sup>2</sup>), na ordem crescente de mesh. Após o lixamento, as mesmas foram limpas em água destilada e imersas em acetona por 5 minutos para retirar impurezas que pudessem estar em contato com a superfície e posteriormente, secas com fluxo intenso de ar

em temperatura ambiente. As tomadas de massas das amostras foram realizadas em uma balança analítica com precisão de 0,0001 g.

As soluções aquosas de carbonato de cálcio foram elaboradas no Laboratório de Processos Ambientais da PUCRS (LAPA). As mesmas foram preparadas por adição de diferentes concentrações do  $\text{CaCO}_3$  (na forma de pó) em 250 mL de água destilada, de forma a ter em solução 0, 10 ppm, 100 ppm, 1.000 ppm e 10.000 ppm de íons de  $\text{Ca}^{2+}$ . As concentrações foram escolhidas com base nos estudos encontrados na literatura, sendo que estas concentrações podem estar presentes nas águas das formações geológicas (Ding *et al.*, 2009; Esmaeely<sup>a</sup>, 2013; Esmaeely<sup>b</sup> *et al.*, 2013; Tavares *et al.*, 2015; Zhao *et al.*, 2005) e estão relacionados a degradação da pasta de cimento nos poços destes reservatórios, onde há a saturação de cálcio.

## 6.2. Indução da Corrosão

A indução da corrosão em presença de água saturada com  $\text{CO}_2$ , em meio naturalmente aerado ( $\text{O}_2$ ), sem adição e com adição de diferentes concentrações de cálcio, foi realizada em condições estáticas à alta temperatura (80 °C) e à alta pressão (15 MPa) no Laboratório de Corrosão do Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono/Instituto do Petróleo e Recursos Naturais (CEPAC-IPR).

Para a indução da corrosão à alta pressão utilizou-se o reator da marca Parr e conforme mostrado na Figura 6.2 este é confeccionado em aço inoxidável, com capacidade de operar com pressões de até 20 MPa e temperaturas de até 350 °C, com volume máximo de 600 mL. O reator foi colocado dentro de uma camisa de aquecimento resistivo e com variação máxima de temperatura de  $\pm 1$  °C. Para a realização dos experimentos, o reator foi pressurizado a temperatura ambiente com  $\text{CO}_2$  de 99,98 % de pureza (Air Products) com uso de uma bomba de alta pressão da marca Thar, modelo P-50.

Os corpos de prova em aço ficaram completamente imersos no meio corrosivo por períodos de 168 horas (7 dias). A escolha do tempo de imersão foi

baseado em estudos sobre os mecanismos de corrosão por CO<sub>2</sub> do aço, os quais indicam que em poucas horas de reação, em torno de 24 horas, já há a formação do filme de produtos de corrosão (Cui *et al.*, 2004; Cui *et al.*, 2006; Wu<sup>a</sup> *et al.*, 2004; Wu<sup>b</sup> *et al.*, 2004).

Os parâmetros experimentais referentes a indução da corrosão são apresentados na Tabela 6.2.



Figura 6.2. Reator da marca Parr utilizado para realização dos ensaios de indução à corrosão. Fonte: o autor.

Tabela 6.2. Condições experimentais dos ensaios de corrosão.

Temperatura (°C)	Pressão do sistema (MPa)	Tempo de exposição (horas)	Solução	Concentração de Ca <sup>2+</sup> (ppm)
80	15	168	Solução aquosa saturada com CO <sub>2</sub> .	0
				10
				100
				1000
				10000

Foram realizados 5 experimentos de indução à corrosão com diferentes concentrações de íons de cálcio em solução de água saturada com CO<sub>2</sub>, usando 4 corpos de prova para cada condição: um corpo de prova destinado para microscopia eletrônica de varredura (FEG/MEV) e espectroscopia de energia por emissão de campo dispersiva (EDS); dois corpos de prova para duplicata em medidas de perda de massa e o quarto corpo de prova para medidas eletroquímicas e, posteriormente, análise de difração de raios X.

Depois das 168 horas de imersão, o reator foi despressurizado e as amostras foram retiradas e lavadas com água deionizada, sequencialmente por acetona e secas em fluxo de ar em temperatura ambiente e então conservadas em um dessecador a vácuo antes da realização da caracterização (ver seção 12.1 do Apêndice).

### 6.3. Caracterização das Amostras

Após os ensaios de corrosão, as amostras foram submetidas a 4 técnicas de caracterização: Perda de massa, análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura, polarização potenciodinâmica e difração de raios X.

#### 6.3.1. Perda de Massa

O teste de perda de massa em que se objetiva a remoção dos produtos de corrosão e a medição de perda de massa, foi realizado segundo a norma ASTM G1-03 2010 (*Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test*

*Specimens*) no Laboratório de Organometálicos e Resinas (LOR) da PUCRS. Esta análise permite o cálculo das taxas de corrosão e a obtenção de informações sobre a resistência dos filmes à decapagem ácida.

Para tal, foi preparado 1 L de solução contendo HCl e água destilada na proporção em volume de 1:1 com adição de 3,5 g de hexametilenotetramina. As amostras de aço foram mergulhadas nesta solução ácida durante 10 min, e a cada 30 segundos as amostras foram retiradas da solução, limpas em água destilada, imersas em acetona, secas e pesadas individualmente em balança analítica com precisão de 0,0001 g, conforme a Figura 6.3. Foram realizados 20 ciclos por amostra e os testes foram feitos em duplicata.

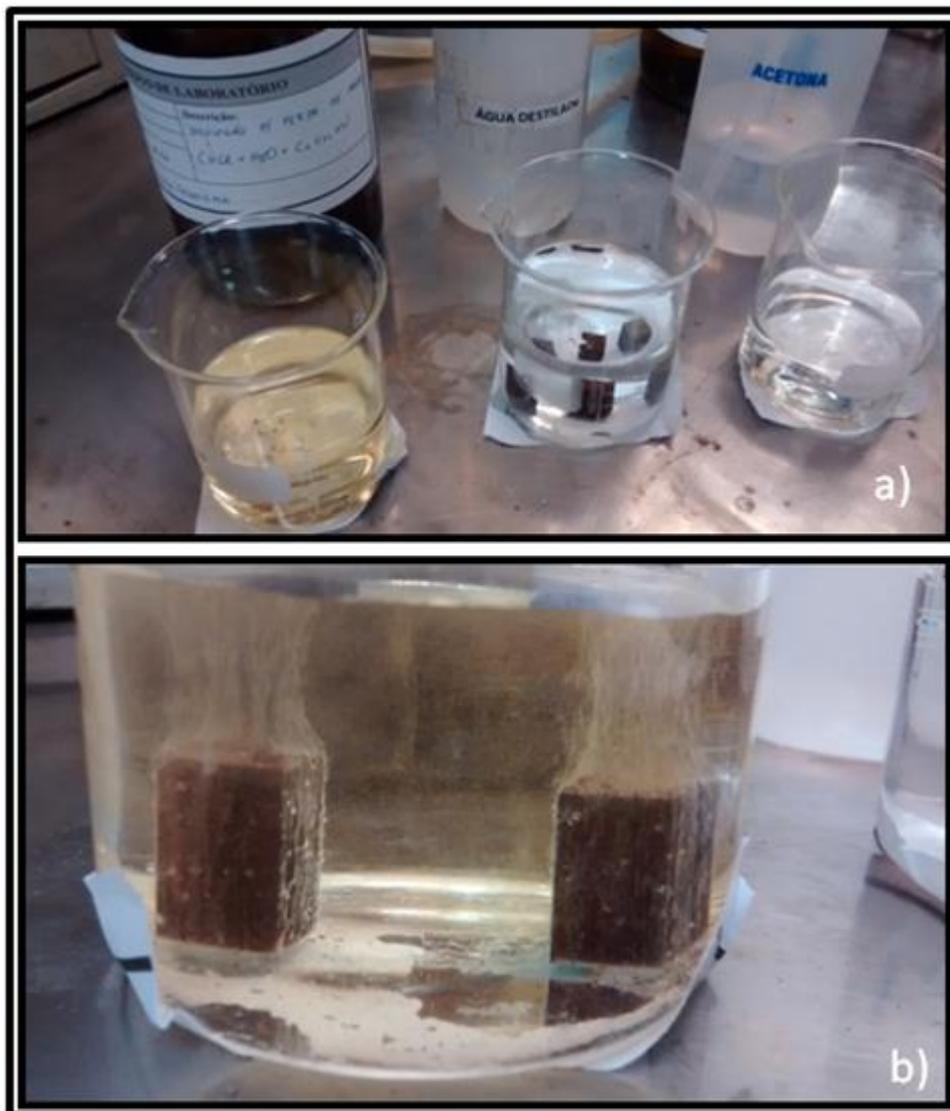


Figura 6.3. a) Ilustração das etapas realizadas no teste de perda de massa; b) Corpos de prova de aço em estudo sofrendo decapagem ácida. Fonte: o autor.

A partir deste teste, calculou-se a perda de massa pela diferença de massa perdida após cada decapagem ácida. Foi considerado o valor da massa do corpo de prova antes da reação de indução à corrosão como massa inicial.

Elaboraram-se gráficos de perda de massa em função dos ciclos de decapagem, de acordo com a Figura 6.4, identificando o ponto B para cada uma das amostras. Segundo a norma ASTM G1-03 (2010), o ponto B da curva representa, aproximadamente, o valor de perda de massa devido à corrosão e a linha BC representa a corrosão do metal após a remoção do filme de produtos de corrosão.

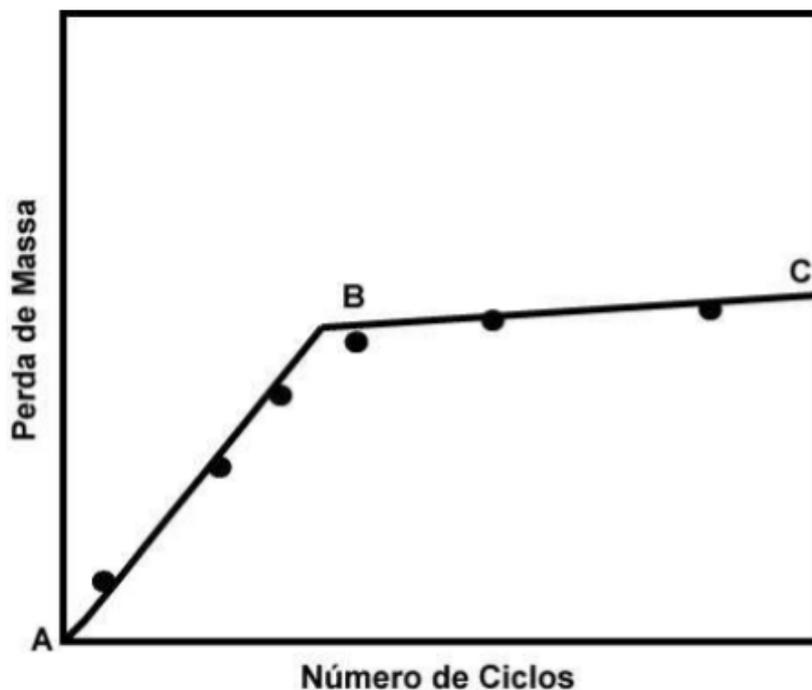


Figura 6.4. Curva de perda de massa em função do número de ciclos de imersão em solução ácida. Fonte: ASTM G1-03 (2010).

Após as medidas de perda de massa obtidas com o teste, calcularam-se as taxas de corrosão em mm/a, utilizando a Equação 6.1, para as diferentes condições de estudo. A área total dos corpos de prova foi de aproximadamente  $9,1 \pm 0,1 \text{ cm}^2$ .

$$(TC) = \frac{k.w}{A.t.d} \quad (6.1)$$

onde:

$k$  = constante ( $8,76 \cdot 10^4$ ) para mm/a;

$w$  = perda de massa em gramas;

$A$  = área em  $\text{cm}^2$  ( $A_{\text{aprox}} = 9,1 \text{ cm}^2$ );

$t$  = tempo de exposição em horas;

$d$  = densidade do aço em  $\text{g/cm}^3$  (utilizado  $7,86 \text{ g/cm}^3$ ).

A taxa de corrosão representa a quantidade de massa perdida durante o processo de ataque corrosivo ao material. Com a taxa de corrosão calculada se fez possível avaliar e classificar a intensidade da corrosão seguindo a norma N-2364-Petrobrás, como segue na Tabela 6.3.

Tabela 6.3. Grau de Severidade de Corrosão segundo a Norma N-2364-Petrobrás.

<b>Tipo de Corrosão</b>	Corrosão Uniforme
<b>Intensidade</b>	Taxa (mm/ano)
Baixa	< 0,025
Moderada	0,025 - 0,125
Severa	0,126 - 0,254
Muito Severa	> 0,254

Fonte: Adaptado de Norma-2364-Petrobrás.

### 6.3.2. Análise Microestrutural

Para analisar a morfologia, composição elementar e espessura dos filmes de produtos de corrosão formados após os ensaios de indução à corrosão foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG/MEV) equipada com espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS). Para estas análises todo o corpo de prova foi revestido com uma camada de ouro/platina (ver seção 12.2 do Apêndice).

A observação da morfologia dos filmes de produtos de corrosão foi feita a partir da análise de topo da superfície do aço ao carbono. As análises de espessuras

dos filmes de produtos de corrosão foram realizadas na seção transversal da amostra (uma das faces da amostra foi lixada cuidadosamente com lixa d'água 1200 grãos/pol<sup>2</sup> e 4000 grãos/pol<sup>2</sup> e posteriormente polidas com alumina de 0,3 e 1 µm, respectivamente. O EDS para obtenção de informações sobre a composição elementar dos filmes de produtos de corrosão foi realizado na superfície de topo e na seção transversal das amostras.

Estas análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS.

### **6.3.3. Polarização Potenciodinâmica e Impedância Eletroquímica (Medidas Eletroquímicas)**

As medidas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica foram realizadas para se obter informações complementares sobre as propriedades dos filmes de produtos de corrosão. Porém, devido à dificuldade em se reproduzir as condições no interior do reator, especialmente no que se refere à pressão e à temperatura, estes ensaios não foram realizados em condições iguais aos do ensaio de indução à corrosão, visto que não há eletrodos comerciais que trabalhem a pressão de 15 MPa. Foi utilizado o potenciostato/galvanostato, modelo PGSTAT302 N da marca Autolab do Laboratório de Materiais (LAMAT) da PUCRS para realização dos ensaios de polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica. O ensaio foi realizado utilizando-se de uma célula eletroquímica convencional, constituída de três eletrodos submersos no eletrólito: eletrodo de referência (RE) de calomelano saturado (ECS), contra eletrodo (CE) de platina. As amostras de aço ao carbono como eletrodo de trabalho (ET), conforme mostrado na Figura 6.5. A solução eletrolítica utilizada foi de sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) de 0,1 M e para cada ensaio foi utilizado 50 mL desta solução e apenas uma face da amostra foi mergulhada no eletrólito.

As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, pressão atmosférica e em meio naturalmente aerado e sem agitação, com uma área exposta de 0,81±0,03 cm<sup>2</sup>. Inicialmente acompanhou-se e mediu-se o potencial de circuito aberto por um tempo de aproximadamente 1 hora. Para a impedância eletroquímica variou-se a

frequência de 10000 Hz a 0,1 Hz, com amplitude de perturbação de 0,01 V. Realizada esta medida, foram obtidas as curvas de polarização potenciodinâmica em uma faixa de potencial de - 200 mV a + 300 mV (ECS) com velocidade de varredura de 1 mV/s.

Os dados coletados das medidas de polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica foram tratados com o próprio software (Nova - versão 1.10.3) da Metrohm Autolab B.V. E, a partir do método de extrapolação de Tafel, em que a tangente das curvas anódica e catódica são traçadas pelo próprio operador, foram obtidos os coeficientes de Tafel, o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), a densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) e a taxa de corrosão.

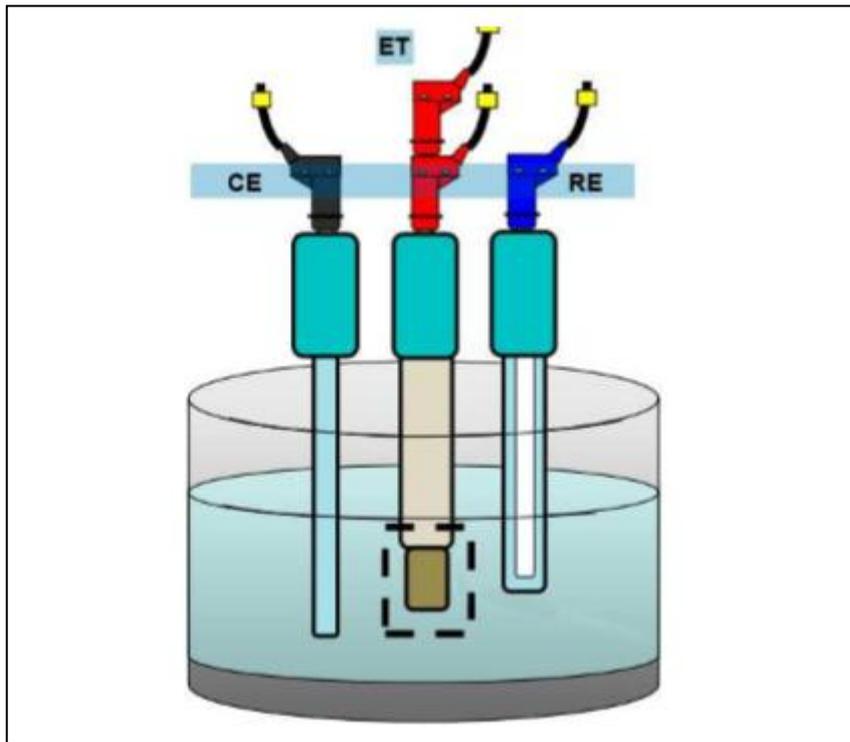


Figura 6.5. Desenho esquemático de célula eletroquímica de três eletrodos (**CE** - contra-eletródo; **ET** - eletrodo de trabalho e **RE** - eletrodo de referência) para realização dos ensaios de polarização potenciodinâmica. Fonte: Adaptado de Metrohm autolab.

As medidas eletroquímicas dos ensaios de polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica foram realizadas para todos os experimentos, inclusive para o aço que não foi exposto a indução à corrosão, ou seja, que não entrou em contato com o meio rico em  $CO_2$  (denominado de aço de referência), utilizado para fins de comparação.

#### **6.3.4. Difração de Raios X (DRX)**

A caracterização por difração de raios X foi realizada no Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces (GEPSI) da PUCRS. O equipamento utilizado foi um difratômetro da marca Shimadzu WXKF 1800 com geometria de Bragg-Brentano com radiação  $K\alpha$  em tubo de cobre nas condições de 40 kV e 30 mA. Variou-se o ângulo de  $\theta$ - $2\theta$  com passo de  $0,05^\circ$  de  $5^\circ$  até  $90^\circ$ . Esta técnica foi utilizada para identificar os produtos de corrosão formados em meio de água saturada com  $CO_2$  em presença de oxigênio e carbonato de cálcio sob condições de  $80^\circ C$  e 15 MPa. As análises foram realizadas na superfície de todos os corpos de prova com filme, uma vez que não foi possível obter a quantidade necessária do filme de produtos de corrosão para a análise por pó.

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 7.1. Aspectos Gerais da Corrosão do Aço

Os produtos de corrosão formados na superfície do aço após as 168 horas (7 dias) de reação apresentaram uma coloração cinza escuro nas faces laterais e um coloração avermelhada na superfície de topo caracterizando a presença de oxigênio ( $O_2$ ) no meio (Figura 7.1), sendo que, tomou-se como base esta face para análises de caracterização.

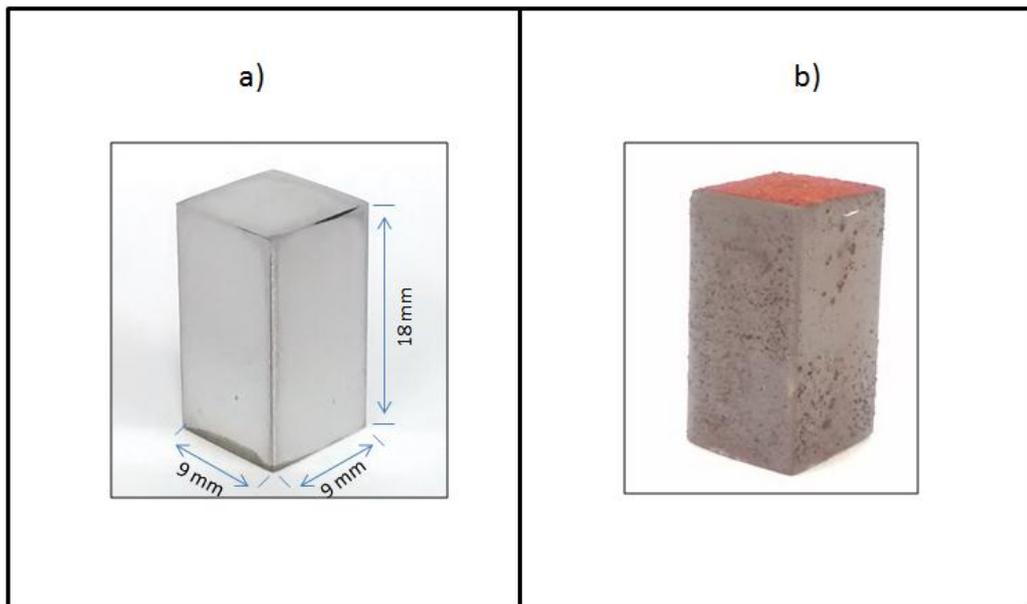


Figura 7.1. (a) Aço de Referência, antes do ensaio de corrosão; e, (b) Aço após indução da corrosão. Fonte: o autor.

## **7.2. Características Microestruturais dos Filmes de Produtos de Corrosão Formados**

Nas Figuras 7.2, 7.3 e 7.4 apresentam-se imagens de FEG/MEV, em diferentes aumentos, da morfologia dos filmes de produtos de corrosão formados na superfície (vista de topo) das amostras do aço SAE 1045 temperado e revenido expostas em meio de água saturada com  $\text{CO}_2$  em presença de  $\text{O}_2$ , por um período de 168 horas, para diferentes concentrações de  $\text{CaCO}_3$ .

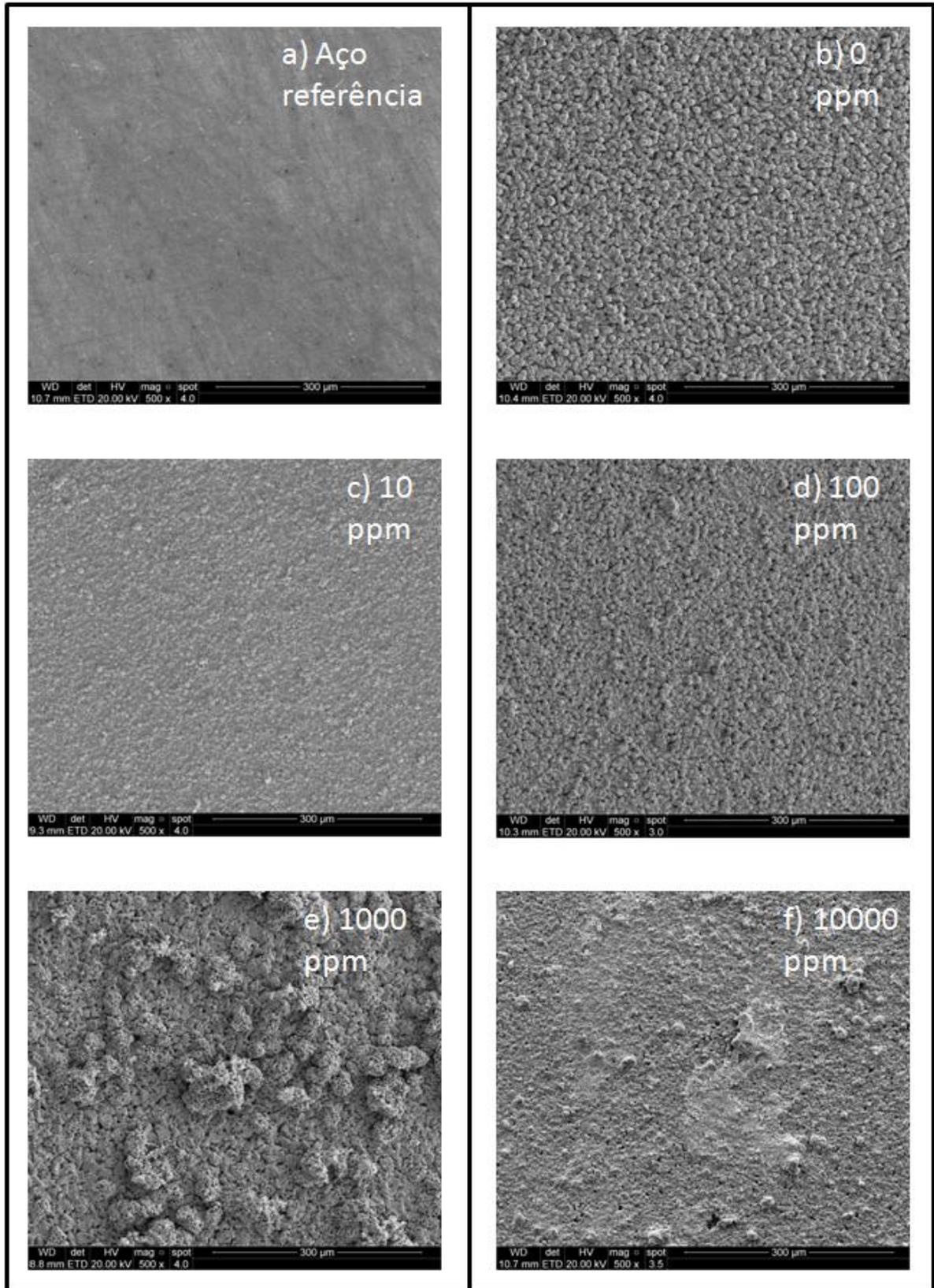


Figura 7.2. Imagens de FEG/MEV das amostras do aço SAE 1045 temperado e revenido em mag. 500x: (a) aço de referência; (b) 0 ppm; (c) 10 ppm, (d) 100 ppm, (e) 1000 ppm e (f) 10000 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$ . Fonte: o autor.

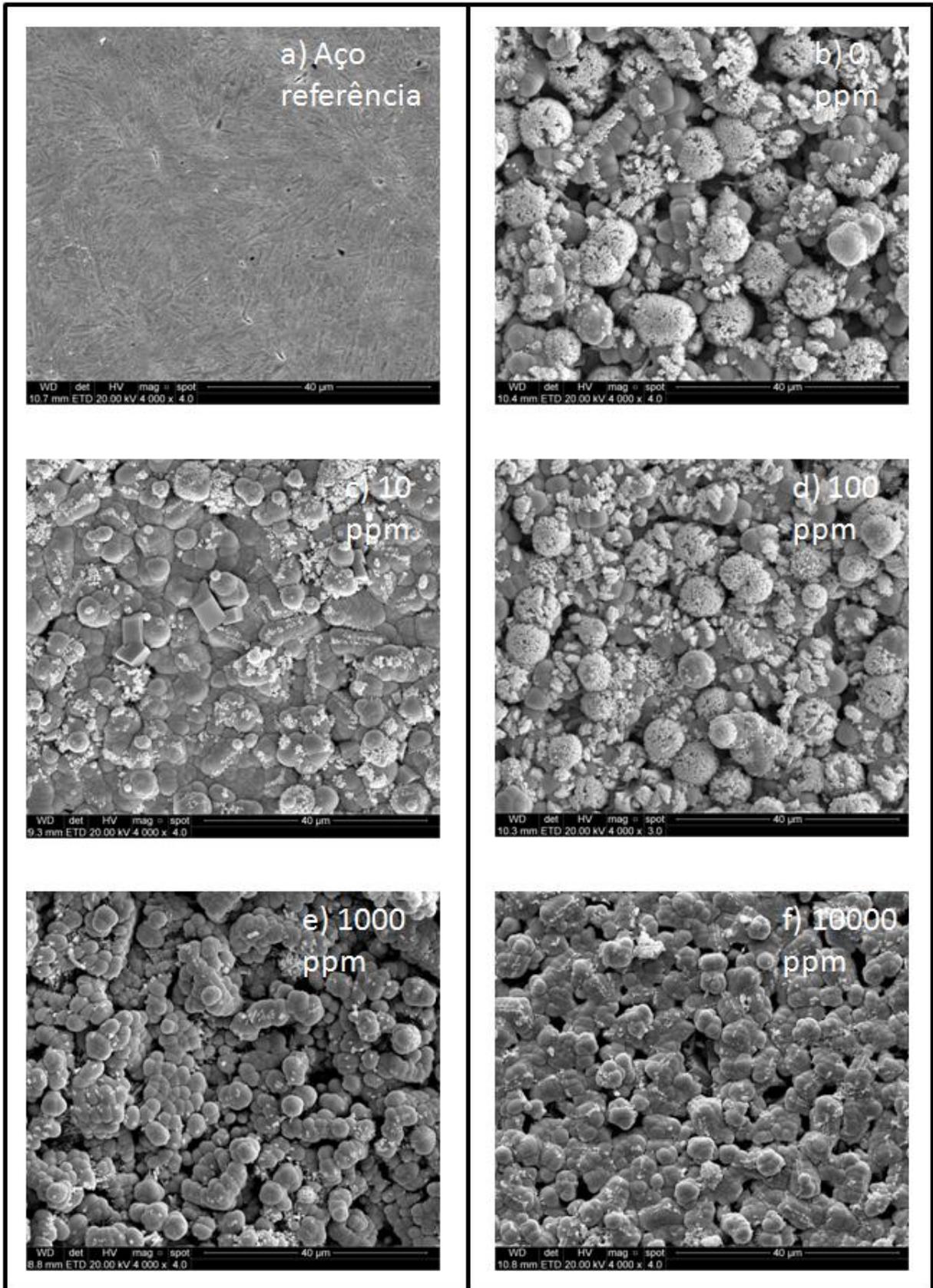


Figura 7.3. Imagens de FEG/MEV das amostras do aço SAE 1045 temperado e revenido em mag. 4000x: (a) aço de referência; (b) 0 ppm; (c) 10 ppm, (d) 100 ppm, (e) 1000 ppm e (f) 10000 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$ . Fonte: o autor.

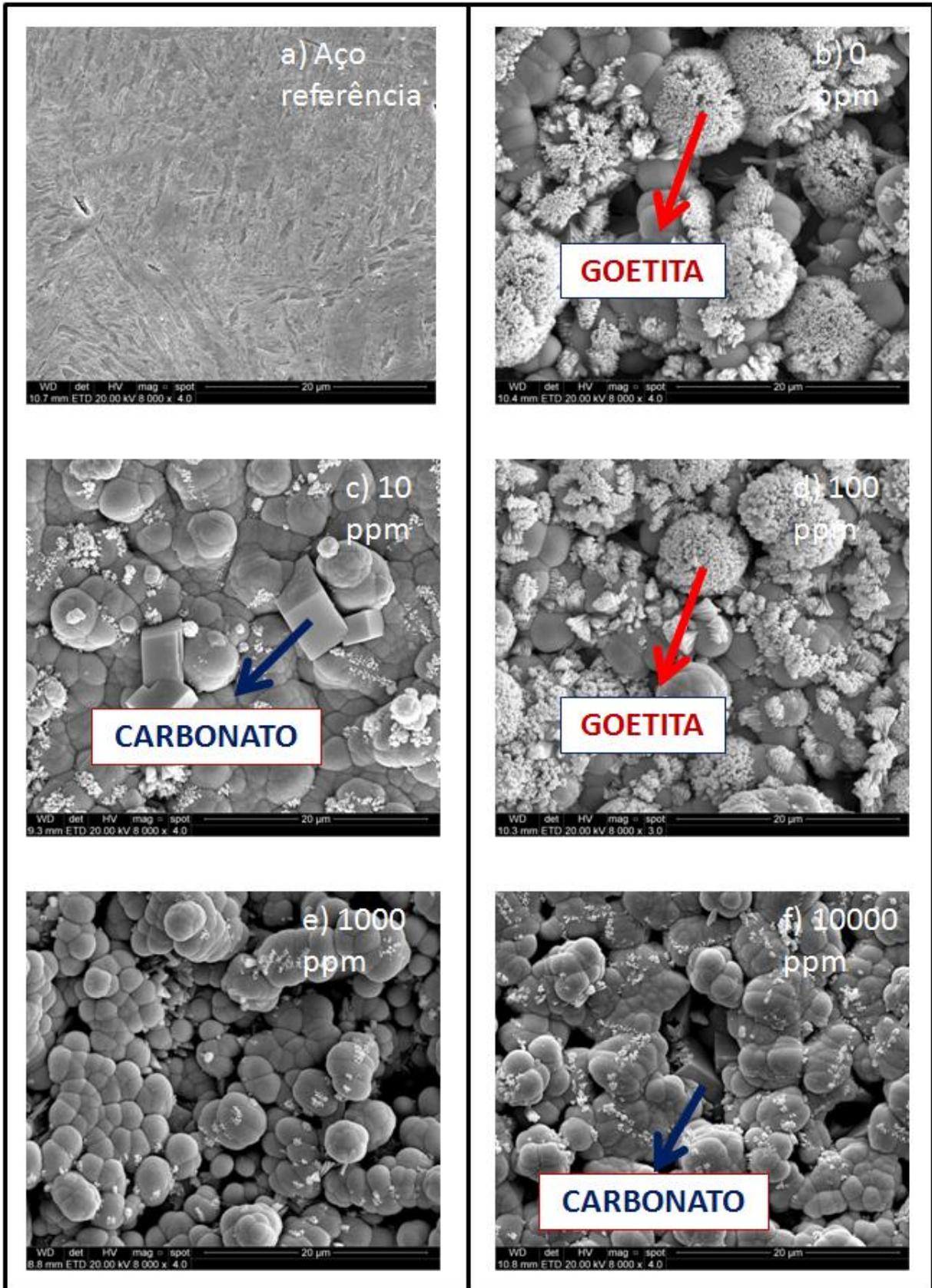


Figura 7.4. Imagens de FEG/MEV das amostras do aço SAE 1045 temperado e revenido em mag. 8000x: (a) aço de referência; (b) 0 ppm; (c) 10 ppm, (d) 100 ppm, (e) 1000 ppm e (f) 10000 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$ . Fonte: o autor.

Analisando a Figura 7.2, com aumento de 500x, verifica-se uma menor compactação nos filmes de produtos de corrosão formados sem a adição de cálcio (0 ppm) e com a concentração de 100 ppm de cálcio. Ao observar com mais detalhe na Figura 7.3, com magnetude de 4000x, observa-se presença expressiva de goetita ( $\alpha$ -FeOOH) nos filmes formados em 0 ppm e 100 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$ , cuja morfologia tem aparência da flor de brocólis.

Ao detalhar mais a imagem de FEG/MEG, com aumento de 8000x, conforme Figura 7.4, observa-se a presença de alguns cristais prismáticos, típicos de  $\text{FeCO}_3$  para 10 ppm (Figura 7.4c) e 10000 ppm (Figura 7.4f).

Na Figura 7.5 exibem-se as imagens obtidas por FEG/MEV da seção transversal das amostras, ilustrando as espessuras dos filmes de produtos de corrosão formados sem adição e com adição de cálcio e a aderência dos mesmos à superfície do aço.

Na Figura 7.6 apresenta-se o gráfico de barras das médias das medidas das espessuras dos filmes de produto de corrosão formados com diferentes concentrações de cálcio. Observa-se que os filmes formados em presença de  $\text{CaCO}_3$  são mais finos que os formados sem a presença deste sal, especialmente nas maiores concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  (1000 ppm e 10000 ppm). Desta forma, consta-se que a adição de cálcio na solução altera a cinética de precipitação do produto da corrosão. Esmaeely<sup>b</sup> *et al.* (2013) e Tavares *et al.* (2015) também observaram filmes mais finos em presença de  $\text{Ca}^{2+}$ .

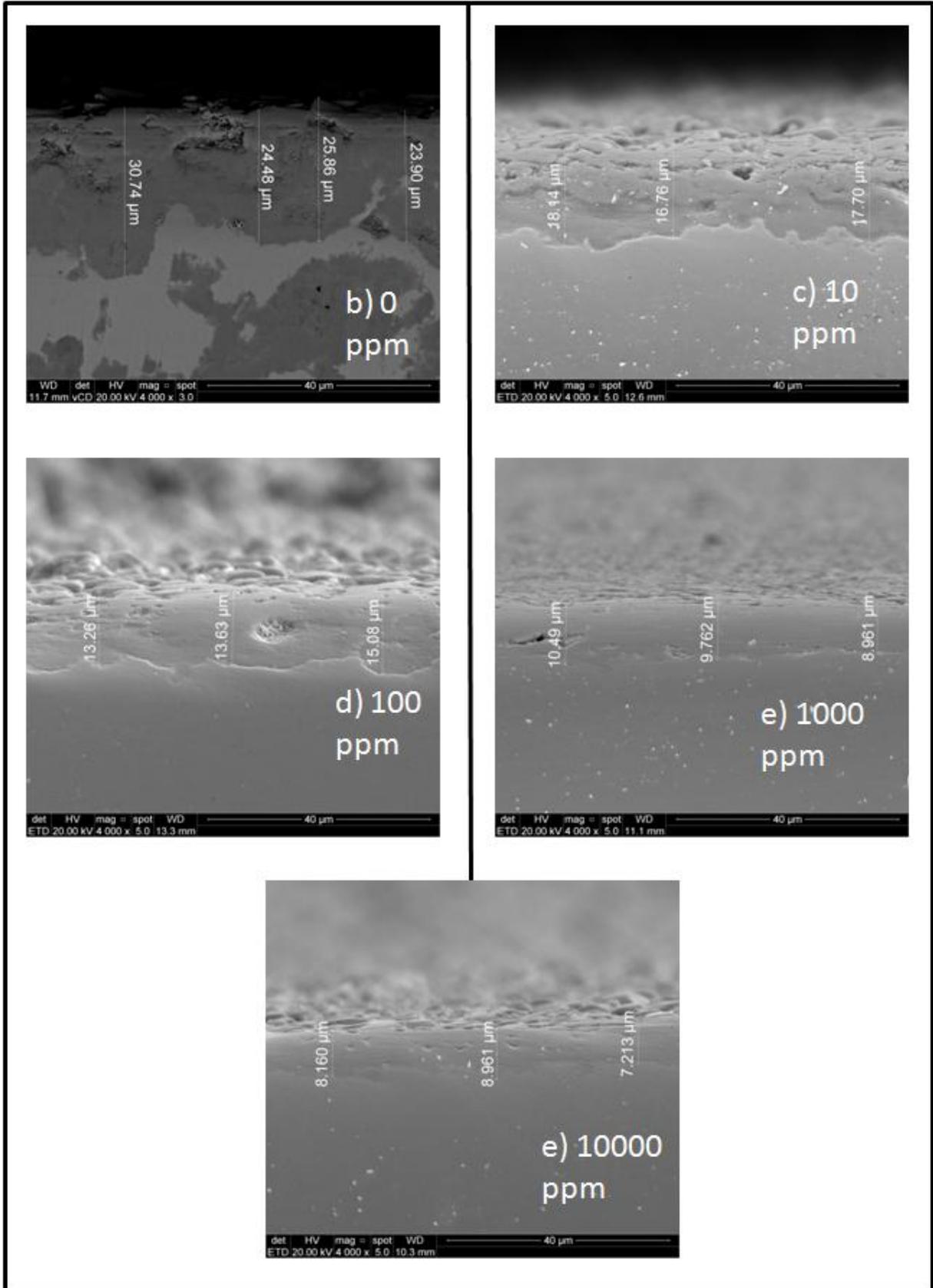


Figura 7.5. Imagens de FEG/MEV da seção transversal da espessura dos filmes de produto de corrosão formados na superfície do aço. (a) sem adição de  $\text{Ca}^{2+}$  (0 ppm); (b) 10 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$ , (c) 100 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$ , (d) 1000 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$  e (e) com 10000 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$  em solução. Fonte: o autor.

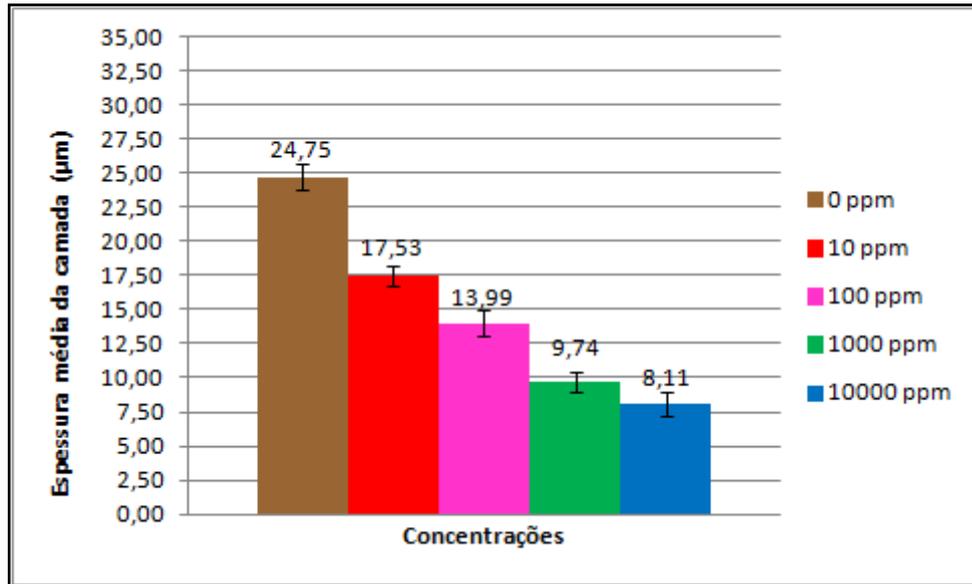


Figura 7.6. Espessura média dos filmes de produtos de corrosão em função da concentração de Ca<sup>2+</sup> presente na solução. Fonte: o autor.

Na Figura 7.7 apresentam-se as composições elementares obtidas por técnica MEV/FEG usando detetor EDS dos filmes formados nas superfícies dos aços e do aço referência.

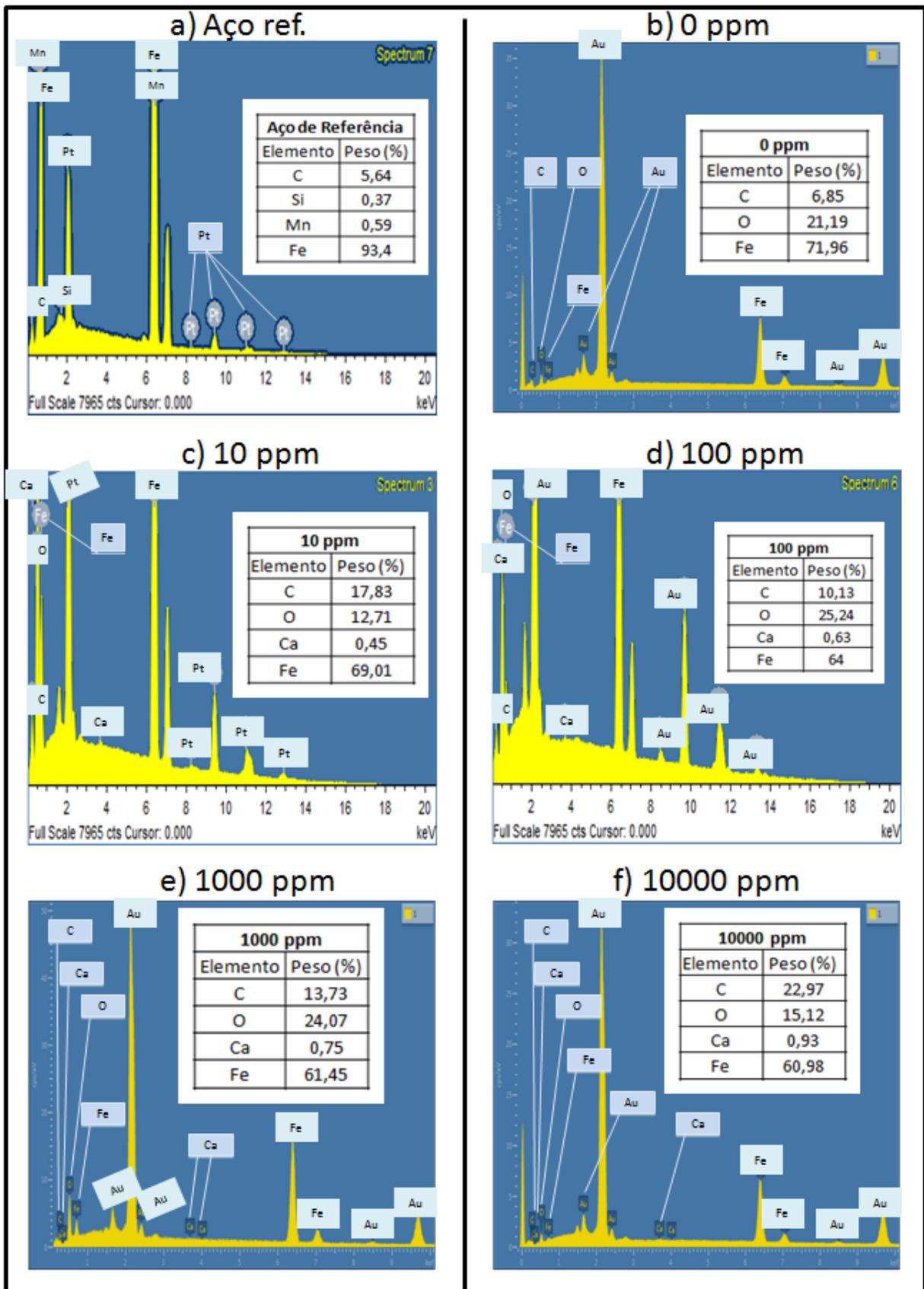


Figura 7.7. Espectros de EDS das amostras do aço SAE 1045 temperado e revenido: (a) aço de referência; (b) 0 ppm; (c) 10 ppm, (d) 100 ppm, (e) 1000 ppm e (f) 10000 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$ . Fonte: o autor.

Nos resultados obtidos por EDS do aço de referência (Figura 7.7a), ou seja, sem reação de corrosão, apresenta em sua composição elementar Si e Mn, além de C e Fe. No espectro de EDS do filme de produto de corrosão formado sem a presença de cálcio, ou seja, 0 ppm (Figura 7.7b) observa-se a presença do Fe, C e O, indicando a formação de  $\text{FeCO}_3$  (siderita). Observa-se que conforme ocorre um aumento da concentração de cálcio em solução (Figura 7.7c a 7.7f), há um aumento no teor de Ca e uma diminuição no teor de Fe no filme de produto de corrosão. Isto indica que há a formação de um carbonato misto, provavelmente  $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ , com o aumento da incorporação de Ca na rede cristalina do  $\text{FeCO}_3$  a medida que tem-se uma maior quantidade de íons  $\text{Ca}^{2+}$  em solução, como observado por Esmaeely<sup>a</sup> (2013); Esmaeely<sup>b</sup> *et al.* (2013) e Tavares (2015).

### 7.3. Difração de Raios X (DRX) dos Produtos de Corrosão

Na Figura 7.8 apresentam-se os espectros de DRX dos filmes de produtos de corrosão formados sem a presença do cálcio e com diferentes concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  (10 ppm, 100 ppm, 1000 ppm e 10000 ppm). Os espectros individuais de DRX dos filmes de produtos de corrosão encontram-se no Anexo.

Segundo Esmaeely<sup>a</sup> (2013) e Tavares (2015), muitos dos picos de difração de raios X do  $\text{FeCO}_3$  e  $\text{CaCO}_3$  são muito próximos, pois ambos pertencem ao sistema romboédrico. Os picos de maior intensidade para o  $\text{FeCO}_3$ , segundo o ICDD (*International Center for Diffraction Data*) ocorrem a  $24,8^\circ$ ;  $32^\circ$ ;  $38,3^\circ$ ;  $42,3^\circ$ ;  $46,2^\circ$ ;  $53^\circ$  e  $61,5^\circ$ , enquanto que para os do  $\text{CaCO}_3$ , os picos de maior intensidade são  $23^\circ$ ;  $29,1^\circ$ ;  $36,1^\circ$ ;  $39,3^\circ$ ;  $43,2^\circ$ ;  $46,5^\circ$  e  $48^\circ$ . No difratograma, observa-se a presença dos principais picos do  $\text{FeCO}_3$  (siderita) em todas as amostras, além de picos de óxidos e hidróxidos de ferro, como goetita -  $\text{FeO}(\text{OH})$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - magnetita.

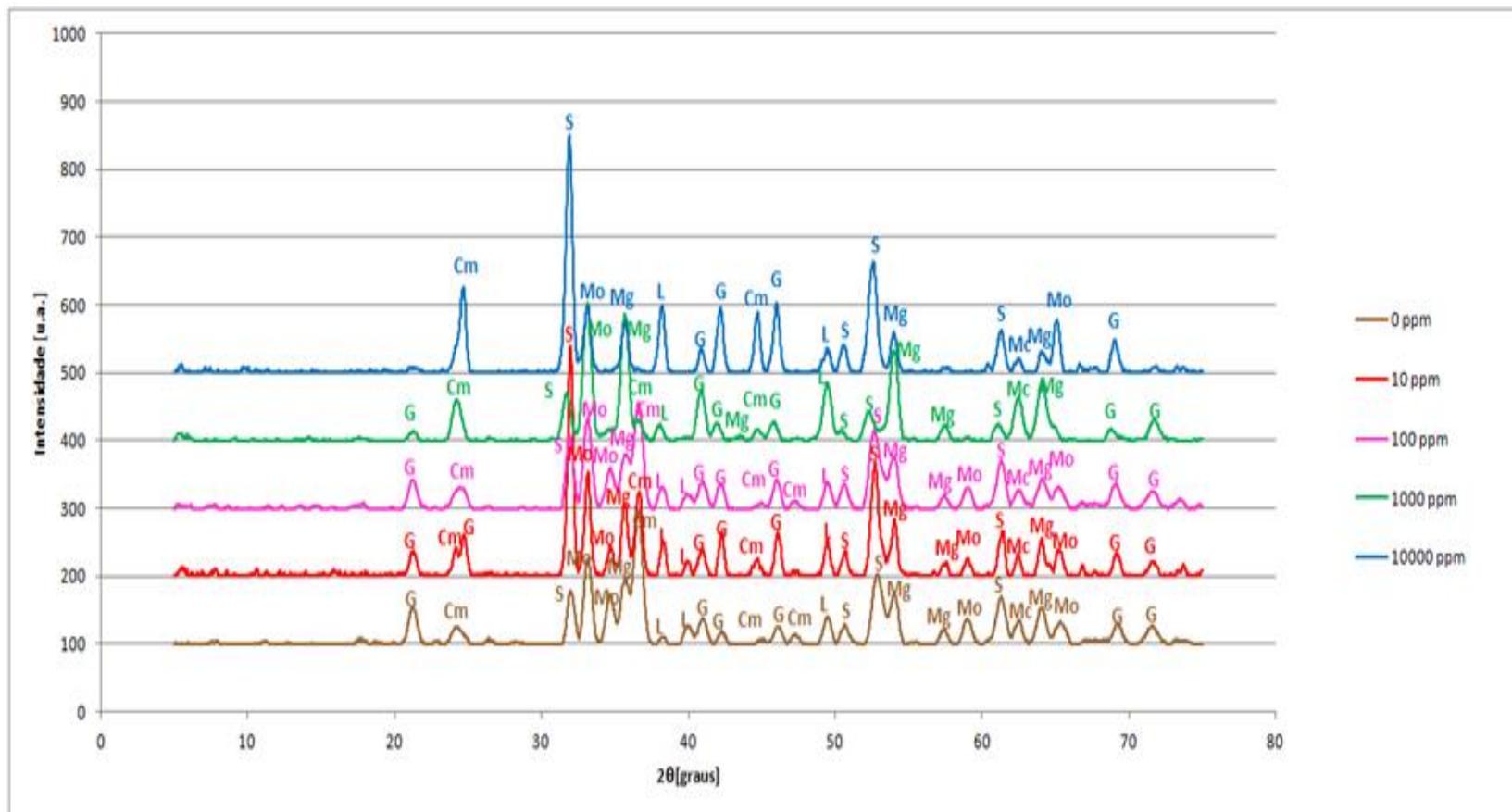


Figura 7.8. Espectro de DRX para os filmes de produtos de corrosão formados sem a presença de cálcio (0 ppm) e com diferentes concentrações de Ca<sup>2+</sup> (10 ppm, 100 ppm, 1000 ppm e 10000 ppm). S=Siderita, G=Goetita, Mo=Magnetita ortorrômbica, Mc=Magnetita cúbica, Mg=Maghemita tetra, L=Lepidocrocita, Cm=Calcita monorrômbica, Cr=Calcita romboédrica. Fonte: o autor.

Esmaeelly *et al.* (2013) e Tavares *et al.* (2015) observaram um deslocamento dos picos do  $\text{FeCO}_3$  para a esquerda com a presença de cálcio em solução, que associaram à inserção do  $\text{Ca}^{2+}$  como elemento substitucional na estrutura do  $\text{FeCO}_3$  para formar o carbonato misto de  $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ . Um pequeno deslocamento para a esquerda dos picos do  $\text{FeCO}_3$  ( $\sim 0,5^\circ$ ) foi observado, sendo maior o deslocamento para as concentrações  $\text{Ca}^{2+}$  de 1000 ppm e 10000 ppm, indicando que em presença de cálcio também houve a formação de  $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ , corroborando com as análises de EDS que detectaram a presença de Ca nos filmes de produtos de corrosão com adição de cálcio. A formação do composto de  $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$  pode prejudicar o caráter protetor do filme de produtos de corrosão, pois o átomo de cálcio é 58% maior que o ferro, o que proporciona a geração de tensão e formação de discordâncias (desalinhamento dos átomos) na rede cristalina.

#### **7.4. Curvas e Taxas de Corrosão Obtidas por Perda de Massa**

As curvas de perda de massa para as condições experimentais (0 ppm, 10 ppm, 100 ppm, 1000 ppm e 10000 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$ ) são apresentadas na Figura 7.9. Já a Figura 7.10 ilustra o ponto B das curvas de perda de massa para cada concentração de cálcio.

Observa-se que os filmes formados em presença de cálcio tem uma menor resistência à decapagem ácida, pois os mesmos foram removidos em ciclos anteriores de imersão quando comparados com o filme formado sem a presença de cálcio, este, composto basicamente de carbonato de ferro, o qual foi removido no sétimo ciclo, conforme verifica-se com mais detalhe nas imagens da Figura 7.10. Este comportamento pode indicar que os filmes formados em presença de cálcio tem uma menor aderência à superfície do aço.

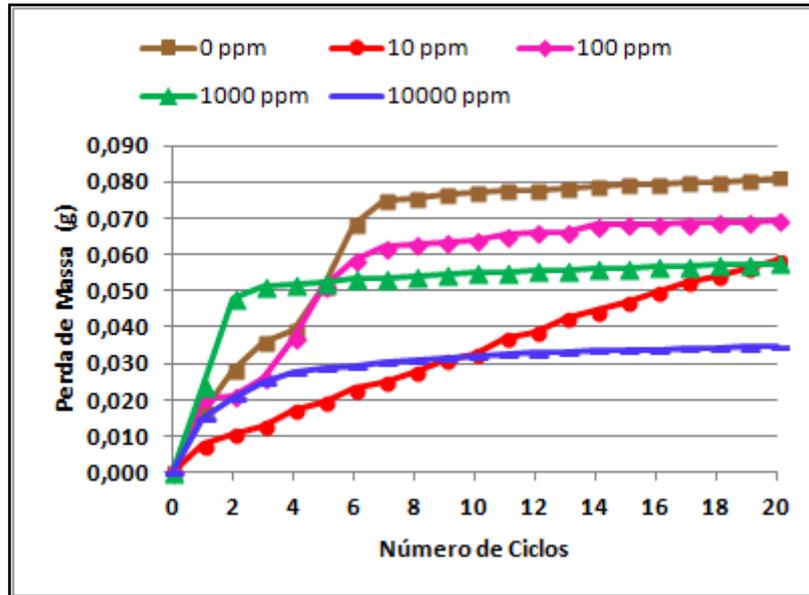


Figura 7.9. Curvas de perda de massa para todas as concentrações experimentais. Fonte: o autor.

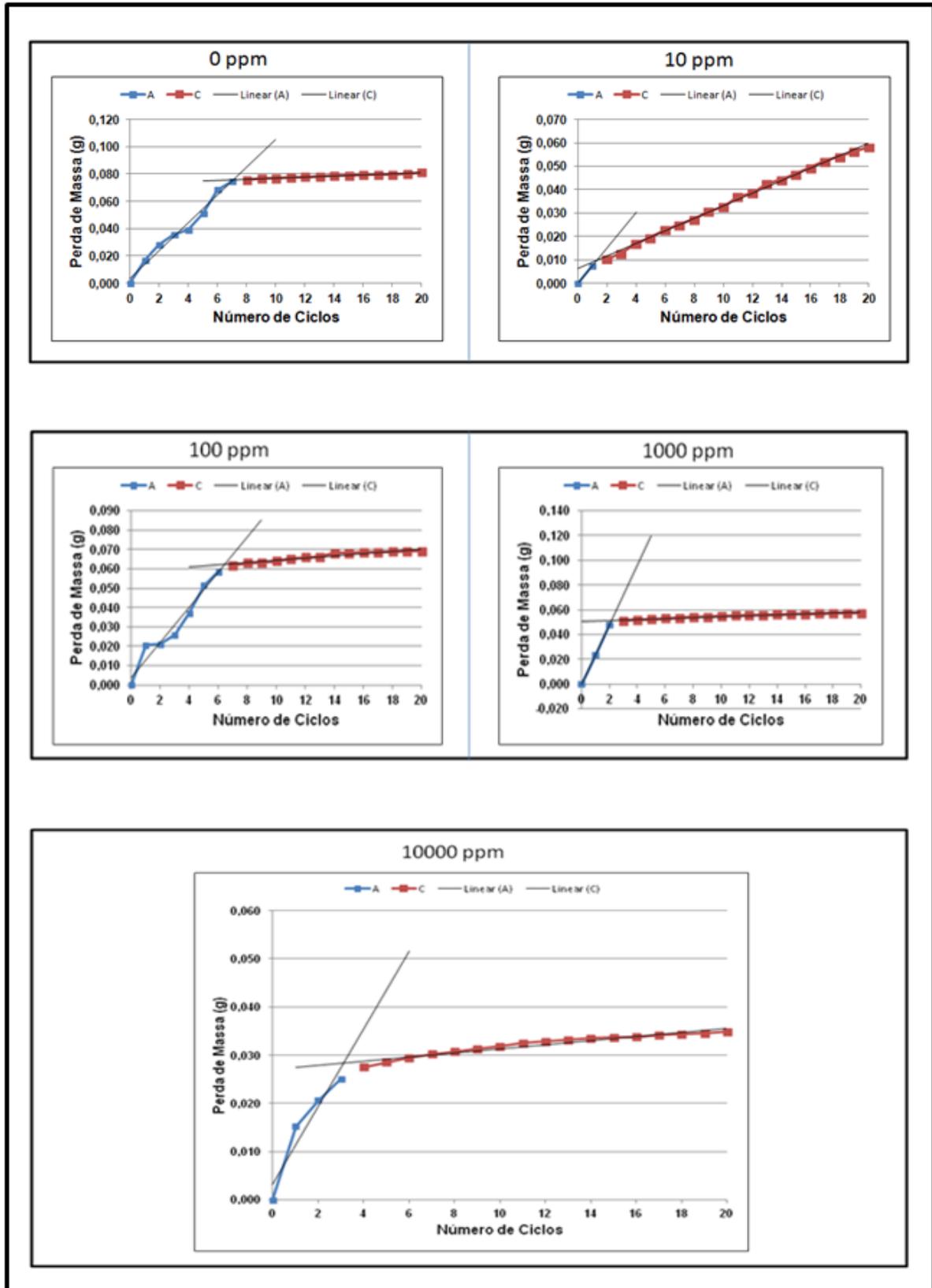


Figura 7.10. Ponto B das curvas de perda de massa para as concentrações de 0 ppm, 10 ppm, 100 ppm, 1000 ppm e 10000 ppm de cálcio. Fonte: o autor.

As taxas de corrosão, expressas em mm/a, determinadas pela técnica de perda de massa para o aço SAE 1045 temperado e revenido podem ser observadas na Figura 7.11. A amostra sem a adição de cálcio (0 ppm) em solução apresentou a maior taxa de corrosão. Das amostras corroídas quando adicionado cálcio, as amostras com concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  de 100 ppm e 1000 ppm foram as que apresentaram a maior taxa de corrosão. Verifica-se que as duas maiores taxas de corrosão (0 ppm e 100 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$ ) apresentam uma maior quantidade de goetita em sua microestrutura, como foi ilustrado nas Figuras 7.2, 7.3 e 7.4. O fato da presença de cálcio reduzir a taxa de corrosão pode estar associado com a natureza alcalina deste composto que eleva o pH da solução (Duan e Li, 2008; Tavares, 2010).

As menores taxas de corrosão se confere nas concentrações de 10 ppm e 10000 ppm de cálcio. Esmaeely<sup>a</sup> (2013) também constatou menores taxas de corrosão para as concentrações de 10 ppm e 10000 ppm de cálcio, conforme apresentado na Tabela 5.1. De mesmo modo, estas duas concentrações apresentaram maior presença de  $\text{FeCO}_3$  no filme, conforme evidenciado nas Figuras das imagens de FEG/MEV (7.2, 7.3 e 7.4).

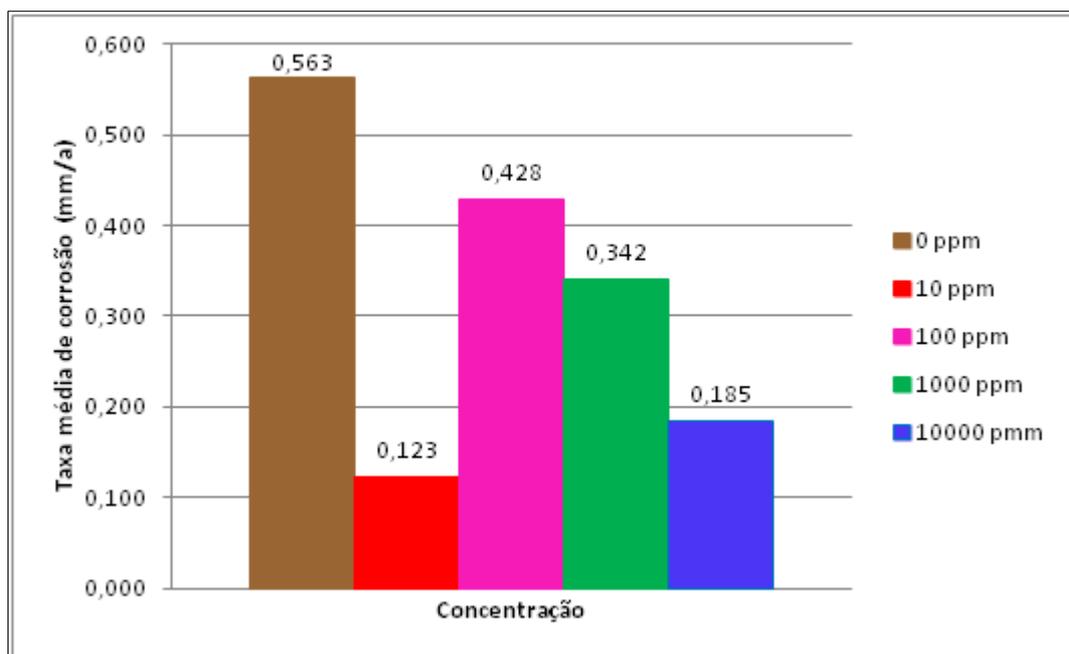


Figura 7.11. Taxas de corrosão determinadas por perda de massa em função das concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$ . Fonte: o autor.

Segundo os dados da Figura 7.11, juntamente com a norma N-2364-Petrobrás (como retratado na Tabela 6.3), classificou-se as intensidades das taxas de corrosão em moderada para a concentração de 10 ppm de cálcio, em severa para a concentração de 10000 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$  e, em muito severas, para as concentrações de 0 ppm, 100 ppm e 1000 ppm de cálcio.

### **7.5. Curvas de Polarização e Propriedades Eletroquímicas dos Filmes de Produtos de Corrosão**

O potencial de corrosão -  $E_{\text{corr}}$  (vs.V) indica a capacidade do filme proteger o material (substrato) da corrosão, sendo que quanto maior o potencial de corrosão, ou seja, menos negativo for o valor, mais nobre é o filme de corrosão, indicando uma maior propriedade de proteção ao material. A densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$  - A/cm<sup>2</sup>) ou dissolução catódica indica a taxa em que o filme degrada, sendo assim, quanto menor o valor da densidade de corrente de corrosão, mais protetor é o filme.

Na Figura 7.12 apresentam-se as curvas de polarização e nas Figuras 7.13 e 7.14 o potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão, respectivamente, para as diferentes condições experimentais.

Verificou-se que potenciais de corrosão mais negativos e maiores taxas de dissolução foram obtidas para os filmes de produtos de corrosão formados nas concentrações de 100 ppm e 1000 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$ . Salienta-se que, o potencial de corrosão para a concentração de 100 ppm é mais negativo que o do próprio aço de referência (sem corrosão).

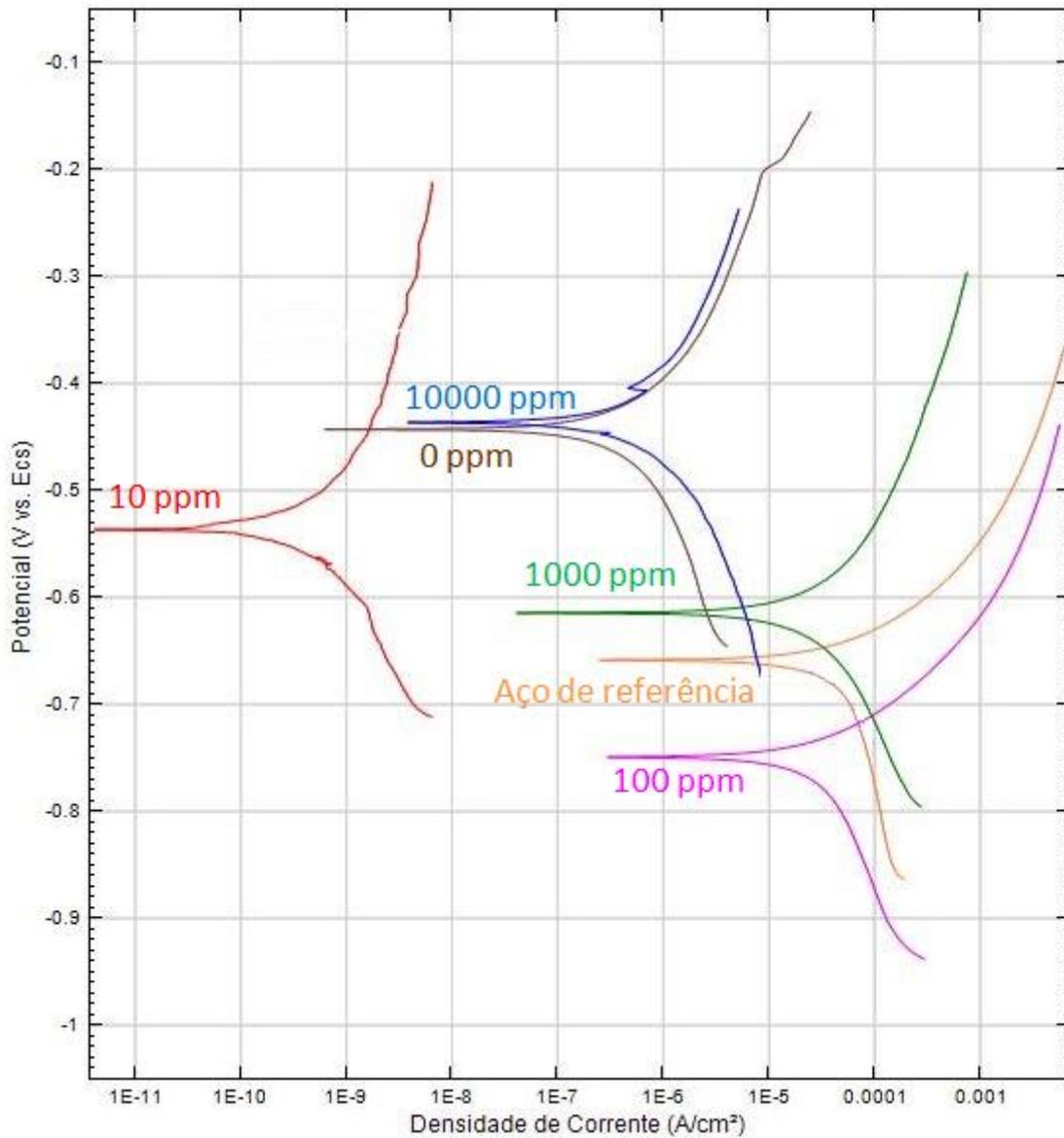


Figura 7.12. Curvas de Polarização dos filmes: de aço de referência e dos ensaios com diferentes concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$ . Fonte: o autor.

A adição de  $\text{Ca}^{2+}$  tornou mais negativo o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) para todos os casos quando comparado ao filme sem adição de cálcio (0 ppm), com exceção da concentração de 10000 ppm de cálcio cujo valor de  $E_{\text{corr}}$  foi próximo ao filme de 0 ppm (Figura 7.13).

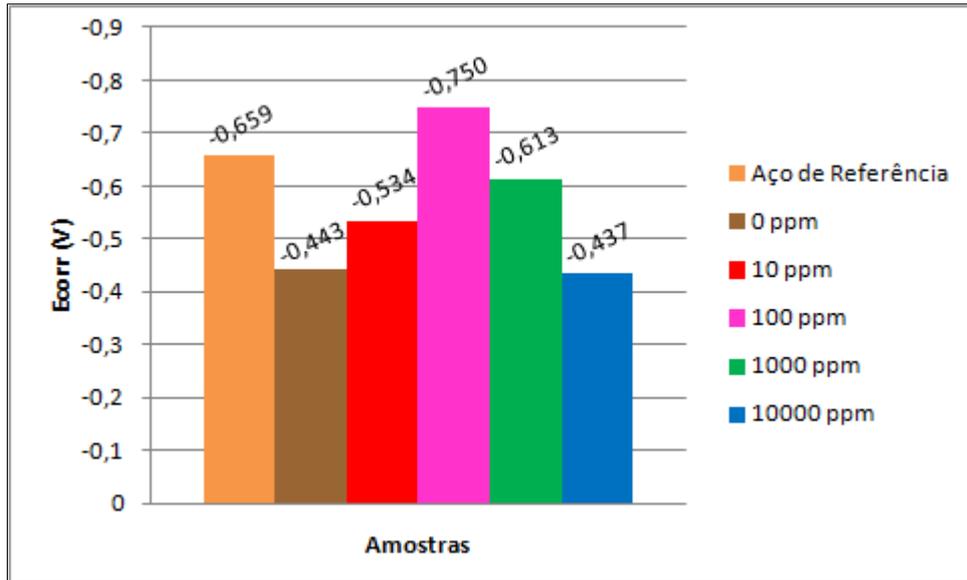


Figura 7.13. Potencial de corrosão -  $E_{corr}$  (V). Fonte: o autor.

Analisando-se a Figura 7.14 (ao qual apresenta a comparação entre os valores de  $i_{corr}$ ), verifica-se que a velocidade de dissolução é da mesma ordem de grandeza para 0 ppm, 10 ppm e 10000 ppm de  $Ca^{2+}$ , assim como, as concentrações de 100 ppm e 1000 ppm de cálcio apresentam a mesma ordem de grandeza do aço de referência.

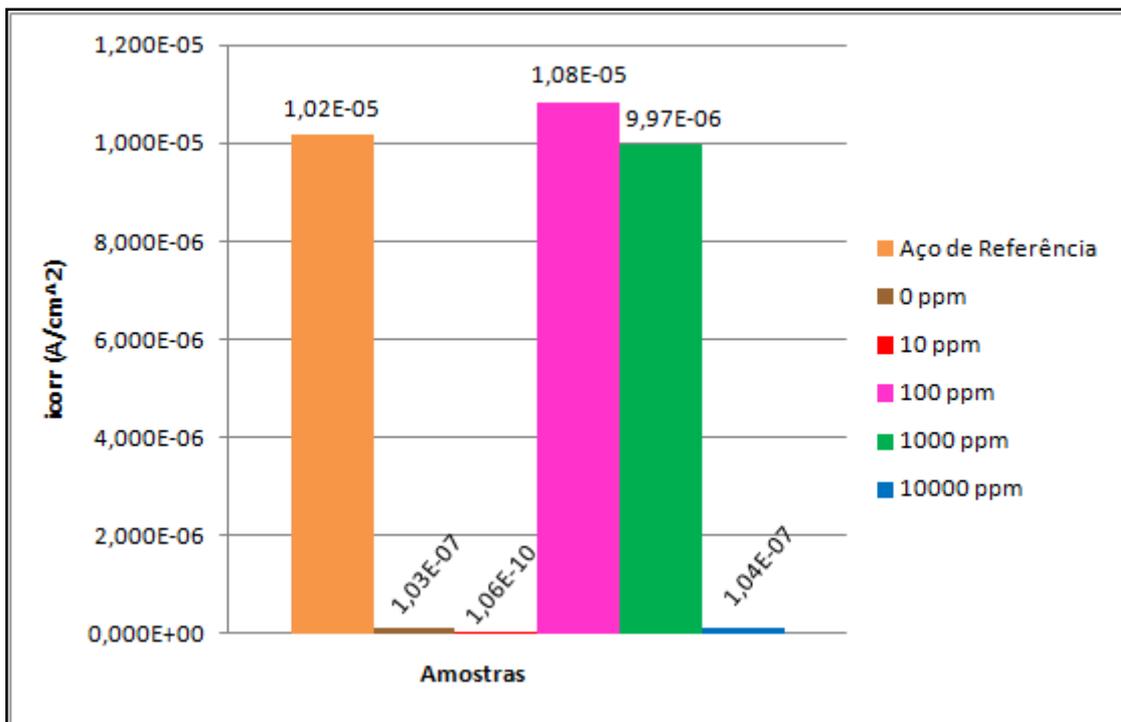


Figura 7.14. Densidade de Corrente de Corrosão -  $i_{corr}$  (A/cm<sup>2</sup>). Fonte: o autor.

As taxas de corrosão obtidas para os filmes de produtos de corrosão, via eletroquímica, podem ser observadas na Figura 7.15. Constata-se que o aço de referência é o que possui maior taxa de corrosão (0,12 mm/a), já que este não apresenta filme protetivo. Verifica-se que não houve diferenças significativas nas taxas de corrosão dos filmes de produto de corrosão sem e com adição de cálcio e em função do teor deste no filme de produto de corrosão. Todas as taxas de corrosão ficaram entre 0,0012 a 0,0014 mm/a.

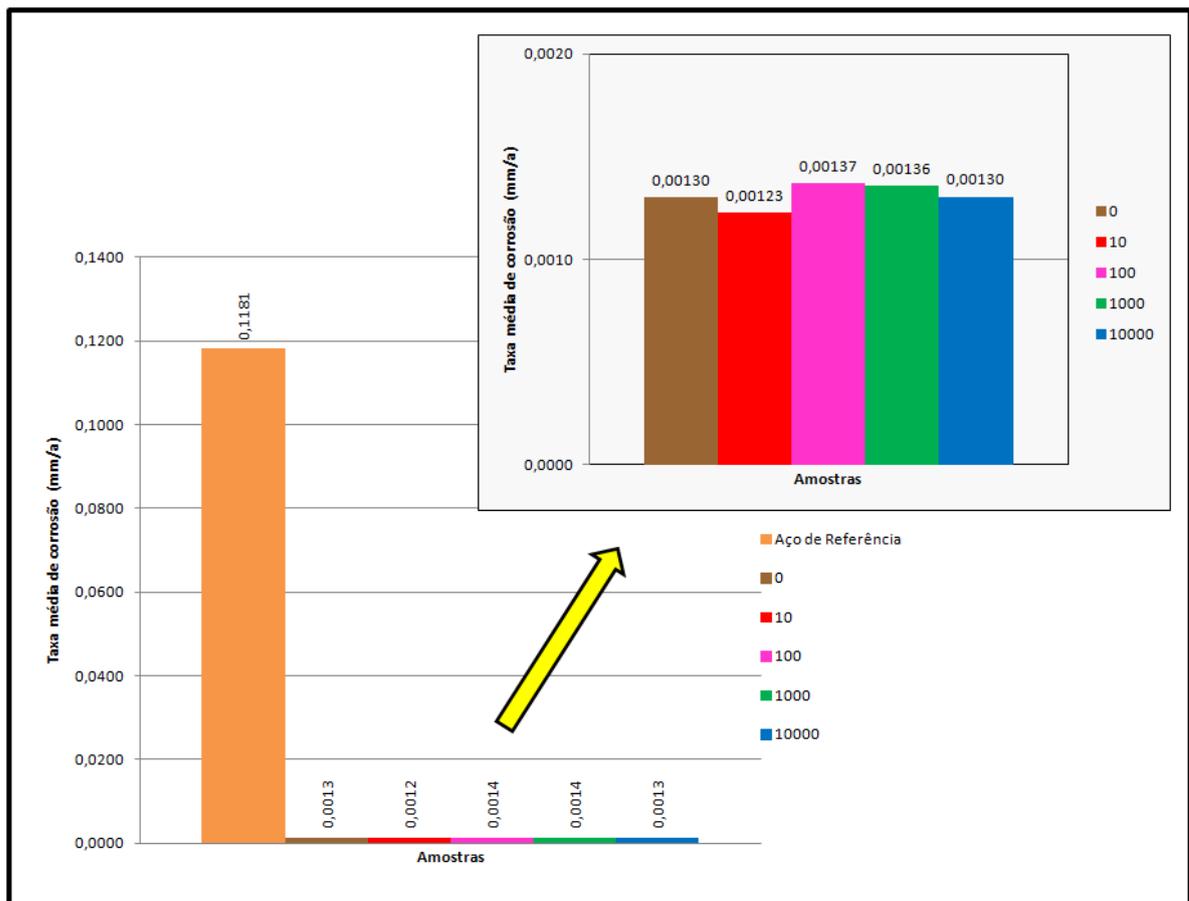


Figura 7.15. Taxas de Corrosão obtidas por Polarização Potenciodinâmica. Fonte: o autor.

Ao analisar a Figura 7.16, as medidas dos potenciais de circuito aberto (OCP - *Open Circuit Potential*) sugerem que para a concentração de 10000 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$ , valores mais nobres de potenciais são medidos ao longo do tempo, ou seja, já há indicação da formação de um filme de produto de corrosão com características protetoras. Também se observou a formação de um filme de produto de corrosão com características protetoras para a concentração de 10 ppm. No entanto, ao longo do tempo este filme se mostra permeável, pois o potencial apresenta uma queda

brusca após aproximadamente 1400 s de imersão. Apesar de ter sido observado um valor de potencial menos negativo para 0 ppm, quando comparado as demais concentrações e ao aço de referência, este se mostra instável, uma vez que há oscilações dos valores de potencial ao longo do tempo. Cabe salientar que, com exceção da concentração de 100 ppm, para todas as demais concentrações observou-se valores de potenciais menos negativos em relação ao aço de referência.

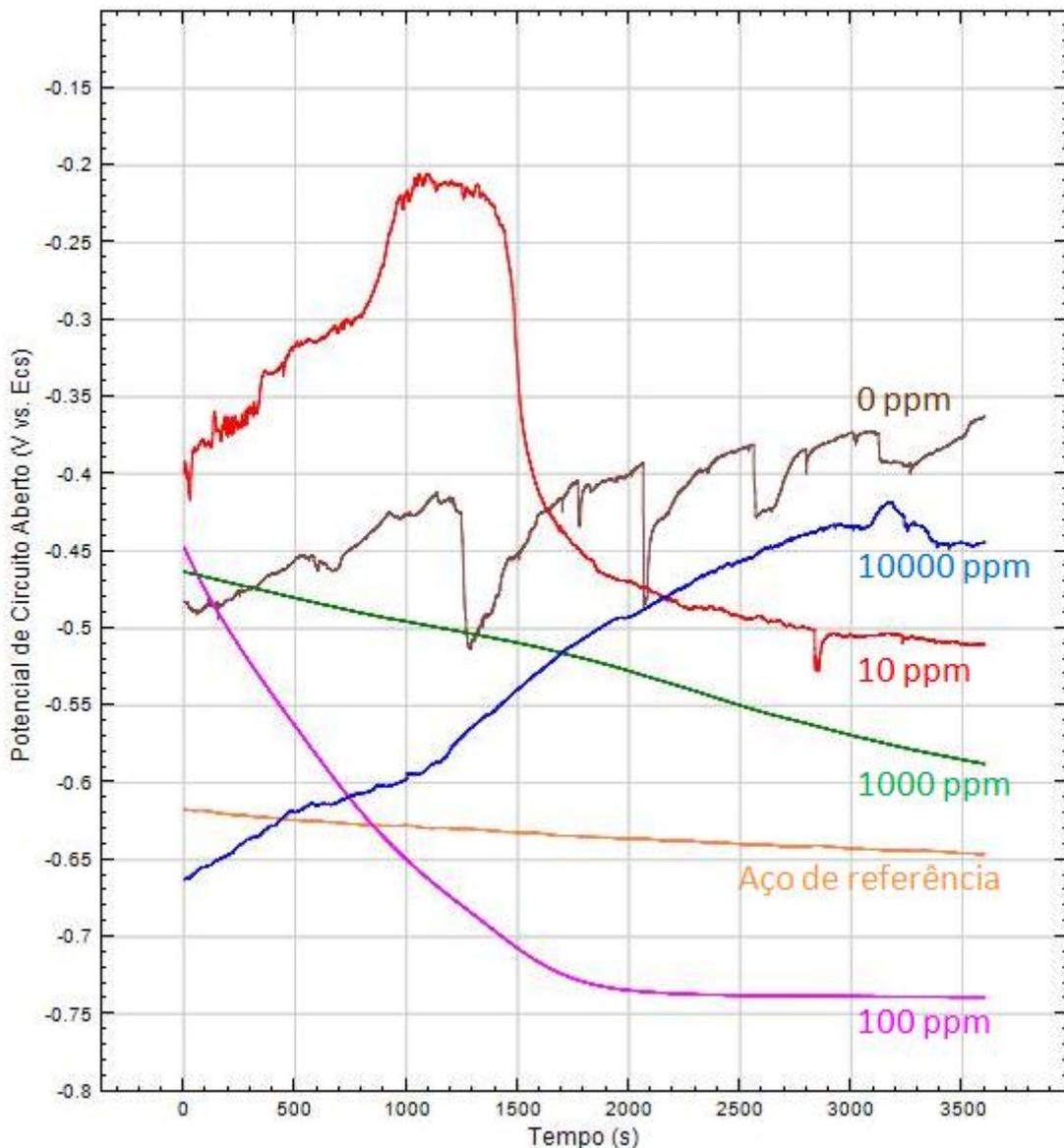


Figura 7.16. Curvas dos Potenciais de Circuito Aberto (PCA) dos filmes: de aço de referência (sem reação) e dos ensaios de corrosão. Fonte: o autor.

Pelas análises de impedância eletroquímica se observou que os filmes de produtos de corrosão que possuem maior resistência a polarização ( $R_p$ ) são os formados nas concentrações de 10 ppm, 0 ppm e 10000 ppm, respectivamente. Os filmes de produtos de corrosão formados em 100 ppm e 1000 ppm possuem  $R_p$  semelhante a resistência de polarização observada para o aço de referência (Figura 7.17).

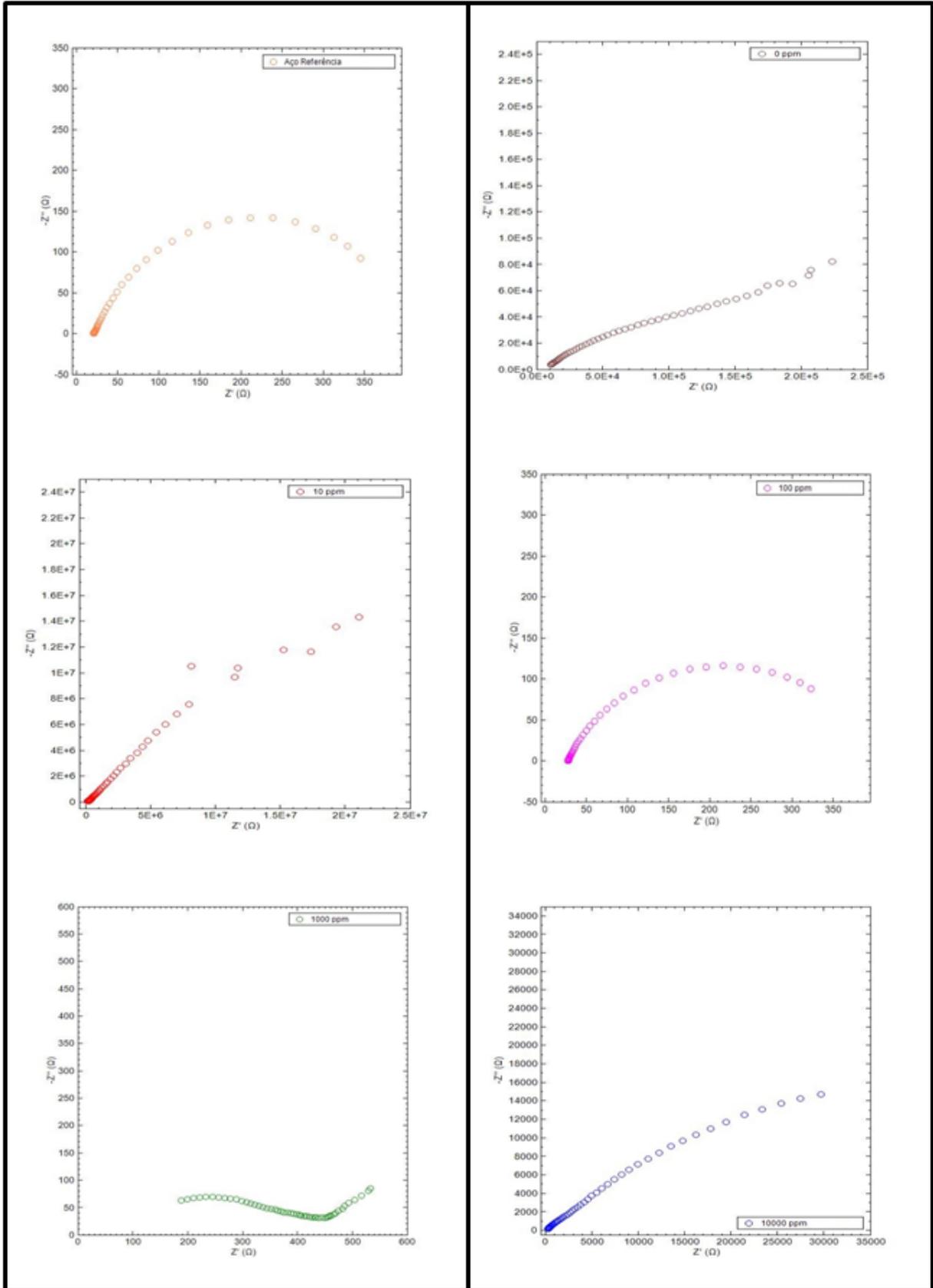


Figura 7.17. Curvas de Nyquist com as amostras de aço SAE 1045, temperado e revenido: (a) aço de referência, (b) sem adição de  $\text{Ca}^{2+}$ , (c) 10 ppm, (d) 100 ppm, (e) 1000 ppm e (f) 10000 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$ .

Fonte: o autor.

Demais medidas dos parâmetros eletroquímicos podem ser comparadas na seção 12.3 do Apêndice.

## 8. CONCLUSÕES

A partir da análise dos resultados da corrosão no aço SAE 1045 temperado e revenido em soluções saturadas com CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> sem a presença de cálcio e com diferentes concentrações de cálcio (10 ppm, 100 ppm, 1000 ppm e 10000 ppm em solução) sob condições de temperatura a 80 °C e pressão de 15 MPa, conclui-se que:

- A corrosão observada na superfície do aço foi do tipo uniforme;
- Pelas imagens de FEG/MEV não verificaram-se diferenças significativas na morfologia dos filmes de produtos de corrosão formados com e sem Ca<sup>2+</sup> em solução;
- A presença de Ca<sup>2+</sup> em solução promoveu uma redução da espessura dos filmes de produtos de corrosão;
- A análise da composição elementar de EDS dos filmes de produtos de corrosão indicou que conforme houve o aumento da concentração de cálcio em solução, observou-se um aumento na concentração em massa de Ca e uma diminuição do Fe;
- As análises de DRX indicaram a presença do FeCO<sub>3</sub>, além de óxidos e hidróxidos de ferro, como goetita - FeO(OH) e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - magnetita;
- Pela técnica de perda de massa verificou-se que a solução sem a presença de cálcio (0 ppm) proporcionou a maior taxa de corrosão, seguido das concentrações de 100 ppm e, posteriormente, de 1000 ppm. Assim, os filmes com concentrações

de 10 ppm e 10000 ppm de cálcio são os que apresentaram menor taxa de corrosão.

- Por meio do ensaio eletroquímico observou-se o filme que apresentou o potencial menos nobre ( $E_{corr}$ ) e a maior densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) foi aquele formado na presença de 100 ppm  $Ca^{2+}$ , sendo que este filme apresentou propriedades eletroquímicas muito similares ao do aço sem corrosão induzida;
- Pelas análises de impedância eletroquímica se observou que os filmes de produtos de corrosão que possuem maior resistência a polarização ( $R_p$ ) são os formados nas concentrações de 10 ppm, 0 ppm e 10000 ppm, respectivamente. .

## 9. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar a corrosão sem a presença de oxigênio e/ou na presença de fluxo;
- Determinar as propriedades mecânicas dos filmes de produtos de corrosão;
- Avaliar os efeitos na corrosão usando outras concentrações de carbonato de cálcio não estudadas neste trabalho;
- Medir o pH da solução no início e fim do período para melhor compreensão de resultados;
- Análisar a composição da solução resultante após corrosão.

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLA, A. **Maritime traffic effects on biodiversity in the Mediterranean Sea: Review of impacts, priority areas and mitigation measures.** v.1 . Spain: IUCN, 2008. 169 p.

ABID, K.; Gholami, R.; Choate, P.; Nagaratnam, B. H. A review on cement degradation under CO<sub>2</sub>-rich environment of sequestration projects. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v.27, p. 1149-1157, 2015.

AKGÜN, H. e DAEMEN, J. J. K. Influence of degree of saturation on the borehole sealing performance of an expansive cement grout. **Cement and Concrete Research**, V. 30, p. 281-289, 2000.

AL-HASSAN, S. *et al.* Effect of microstructure on corrosion os steels in aqueous solutions containing carbon dioxide. **Corrosion**, v. 54, n. 6, p. 480-491, Jun. 1998.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Boletim Anual de Preços 2014: preços do petróleo, gás natural e combustíveis nos mercados nacional e internacional.** Rio de Janeiro, 2014. 93 p.

ANTUNES, R. A. *et al.* **Characterization of Corrosion Products Formed on Steels in the First Months of Atmospheric Exposure.** v.6. São Paulo: ISSN, 2003. p. 403-408.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens.** ASTM G1 – 03 (reapproved 2010). Pennsylvania (EUA), 2010. 9p.

BACHU, S. Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. **Energy Conversion and Management**, V. 41, p. 953-970, 2000.

BARLET-GOUÉDARD, V., *et al.* A solution against well cement degradation under CO<sub>2</sub> geological storage environment. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, V. 3, p. 206-216, 2009.

BARLET-GOUÉDARD, V., *et al.* Well Technologies for CO<sub>2</sub> Geological Storage: CO<sub>2</sub>-Resistant Cement. **Oil & Gas Science and Technology**, V. 62, p. 325-334, 2007.

BARROS, A. L. **Corrosão dos aços SAE 1010, API K55 e API N80 na Presença de CO<sub>2</sub> em Condições de Armazenamento Geológico de carbono.** Porto Alegre. 2015. 145 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS, Brasil.

BERTOS, M. F., *et al.* A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO<sub>2</sub>. **Journal of Hazardous Materials**, V. 112, p. 193-205, 2004.

BONIS, M.R. e CROLET, J.L. Basics of the Prediction of the Risks of CO<sub>2</sub> Corrosion. **Corrosion, NACE international**, p. 1-17, 1989.

BONIS, M. R. Thèse de Docteur Ingénieur. Lyon : INSA, 1982.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 001 de 23 de janeiro de 1986.** Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. 1986. *Diário Oficial da União*. Brasília, 17 de fevereiro de 1986.

CAIRNS J.R. J.; BULKEMA, A.L., **Restoration of habitats impacted by oil spills.** London, Ann Arbor Science, 1984.

CÁNOVAS, M.F. **Patologia e Terapia do Concreto Armado**. São Paulo : Editora Pini, p. 522, 1988.

CAREY, J. W., *et al.* Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO<sub>2</sub> exposure from the SACROC Unit, West Texas, USA. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, V. 1, p. 75-85, 2007.

CELIA, M. A., *et al.* **Quantitative estimation of CO<sub>2</sub> leakage from geological storage: Analytical models, numerical models, and data needs**. In: E.S. Rubin, D.W. Keith e C.F. Gilboy. Cheltenham. Proceedings of 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. V. 1, 2004.

CHOI, Y. S.; NESIC, S.; YOUNG, D. Effect of impurities on the corrosion behavior of CO<sub>2</sub> transmission pipeline steel in supercritical CO<sub>2</sub> – Water environments. **Environmental Science & Technology**, v. 44, p. 9233-9238, 2010.

CORNELL, R. M. e SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides**. New York: VCH Publischers, 1996. 573 p

CORSON, W.H., **Manual Global de Ecologia**. 1 ed. São Paulo, Augustus, 1993.

COLE, I. V. S. *et al.* Corrosion of pipelines used for CO<sub>2</sub> transport in CCS: Is it a real problem? **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 5, p. 749-756, 2011.

CROLET, J. L.; THEVENOT, N.; NESIC, S. Role of conductive corrosion products in the protectiveeness of corrosion layers. **Corrosion**, v. 54, n. 3, p. 194-2-3, Mar. 1998.

CUI, Z.D., *et al.* Study on corrosion properties of pipelines in simulated produced water saturated with supercritical CO<sub>2</sub>. **Applied Surface Science**, V. 252, p. 2368-2374, 2006.

CUI, Z.D., *et al.* Corrosion behavior of oil tube steels under conditions of multiphase flow saturated with super-critical carbon dioxide. **Materials Letters**, V. 58, p. 1035-1040, 2004.

DAYALAN, E., *et al.* CO<sub>2</sub> Corrosion Prediction in Pipe Flow Under FeCO<sub>3</sub> Scale-Forming Conditions. **NACE International**, p. 1-19, 1998.

DE WAARD, C.; LOTZ, U. Prediction of CO<sub>2</sub> Corrosion of Carbon Steel. **Corrosion, NACE**, p. 1-17, 1993.

DETLEF, H. G. W. **Principais Depósitos Minerais do Brasil**. Departamento Nacional da Produção Mineral, DNPM, Brasília, DF, Cap 5, vol 2, p. 3-6.

DING, C.; GÃO, K.; CHEN, C. Effect of Ca<sup>2+</sup> on CO<sub>2</sub> corrosion properties of X65 pipeline steel. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 16, n. 6, p. 661-666, 2009.

DUAN, Z.; LI, D. Coupled phase and aqueous species equilibrium of the H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>–NaCl–CaCO<sub>3</sub> system from 0 to 250 °C, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to saturation of halite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, V. 72, p. 5128–5145, 2008.

DUGUID, A., *et al.* The effect of CO<sub>2</sub> sequestration on oil well cements. **Vancouver GHGT-7**. p. 1-4, 2004.

ECM - **Energy Conversion and Management** . Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change: road map for site selection using the transform of the geological space into the CO<sub>2</sub> phase space. V. 43, p. 87-102, 2002.

EG - **Environmental Geology**. Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change. V. 44, p. 277–289, 2003.

ERIKSRUD, E. SONTVEDT. T. Effect of flow on CO sub 2 Corrosion Rates in Real and Synthetic Formation Waters. (Retroactive Coverage). **Advances in CO sub 2 Corrosion**, v. 1, p. 20-38, 1984.

ESMAEELY<sup>a</sup>, S.N. **Effect of calcium on the formation and protectiveness of Iron carbonate layer in CO<sub>2</sub> corrosion**. Ohio. 2013. p 124. Thesis (Doctorate Degree in Corrosion). Department of Chemical and Biomolecular Engineering and Russ College of Engineering and Technology, Ohio University, EUA.

ESMAEELY<sup>b</sup>, S. N. *et al.* Effect of calcium on the formation and protectiveness of Iron carbonate layer in CO<sub>2</sub> corrosion. **Corrosion**, v. 69, n. 9, p. 912-920, Sep. 2013

EVANS, D.R. e RICE, S.P. "Effects of oil on marine ecosystems: a review for administrators and policy makers", **Fishery Bull**, v. 72, n. 3, p. 625-638, 1984.

FERREIRA, A. B. H.. **Dicionário Aurélio da Língua Portuguesa**. 5. ed. Rio de Janeiro: Editora Positivo, 2010.

FOSS, M.; SEIERSTEN, M.; NISANCIOGLU, K. Interaction Between Scale Inhibitors and FeCO<sub>3</sub> Precipitation on Carbon Steel. **SPE International Oilfield Corrosion Symposium**, p. 1-7, 2006.

FGV - FUNDAÇÃO GETÚLIO VARGAS PROJETOS. **O Mercado do Petróleo: Oferta, Refino e Preço**. Rio de Janeiro, 2012. 36 p.

GARCIA, J.E.L. **A completção no mar**. 1<sup>a</sup> ed. CEN-NOR: Petrobrás, 1997. 167 p.

GARCÍA-GONZÁLEZ, C. A., *et al.* New insights on the use of supercritical carbon dioxide for the accelerated carbonation of cement pastes. **The Journal of Supercritical Fluids**, V. 43, p. 500-509, 2008.

GASDA, S.E. e CELIA, M.A. Upscaling relative permeabilities in a structured porous medium. **Advances in Water Resources**, V. 28, p. 493-506, 2005.

GENTIL, V. **Corrosão**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara dois, 1983. 360p.

GEORGE, K., *et al.* Electrochemical investigation and modeling of CO<sub>2</sub> corrosion of mild steel in the presence of acetic acid. **Corrosion, NACE International**, paper n. 379, 2004.

GRAY, L. G. S., *et al.* Effect of pH and Temperature on the Mechanism of Carbon Steel Corrosion by Aqueous Carbon Dioxide. **Corrosion, NACE**, p. 1-26, 1990.

GREENPEACE. **Poluição**. 2010 Disponível em: <<http://www.greenpeace.org/portugal/pt/O-que-fazemos/oceanos/poluicao/>>. Acesso em: 20 Abril 2015.

HANGX, S. **Subsurface mineralisation**: Rate of CO<sub>2</sub> mineralisation and geomechanical effects on host and seal formations. Behaviour of the CO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O system and preliminary mineralisation model and experiments. 2005.

HARTMANN, T., *et al.* 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.

HEUER, J. K.; STUBBINS, J. F. An XPS characterization of FeCO<sub>3</sub> films from CO<sub>2</sub> corrosion. **Corrosion Science**, v. 41, p. 1231-1243, 1999.

HENRIQUES, C. C. D. **Desafios na seleção de Materiais na Indústria de Petróleo**. Palestra apresentada no IX Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável. 2008. Disponível em: <[http://www.nucleinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/apresent\\_petrobras\\_desafios\\_sele%C3%A7%C3%A3o\\_materiais\\_v2.pdf](http://www.nucleinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/apresent_petrobras_desafios_sele%C3%A7%C3%A3o_materiais_v2.pdf)> Acesso em: 14 Maio 2015

HUNNIK, E. V.; POTS, B. F.; HENDRIKSEN, E.L. **The formation of protective FeCO<sub>3</sub> corrosion product layers in CO<sub>2</sub> corrosion**. Condensed from Paper n.6

presented at Corrosion/96. Reproduced with permission from NACE International. 2006.

IKEDA, A; UEDA, M; MUKAI, S. Advances in CO<sub>2</sub> Corrosion. **Corrosion**, p. 39 –51, 1984.

ITOPF - International Tanker Owners Pollution Federation, **Accidental Tanker Oil Spill Statistics**. International Tanker Owners Pollution Federation Ltd., London, 2001.

JIANG, X. *et al.* Effect of calcium ions on pitting corrosion and inhibition performance in CO<sub>2</sub> corrosion of N80 steel. **Corrosion Science**, v. 48, n. 10, p. 3091-3108, 2006.

JOHNSON, M.L. e TOMSON, M.B. Ferrous Carbonate Precipitation Kinetics and Its Impact on CO<sub>2</sub> Corrosion. **Corrosion**, V. 268, 1991.

JOHNSON, J. W.; OELKERS, E. H.; HELGESON H. C. SUPCRT92: a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 °C. **Comput. Geosci.**, v. 18, n. 7, p. 899-947, 1992.

JOHNSTON, R. "Mechanisms and problems of marine pollution in relation to commercial fisheries". **Marine Pollution**, Academic Press, v. 3, n. 58, 1976.

KERMANI, M.B.; MORSHED, A. Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production - A Compendium. **Corrosion, NACE international**, V. 59, p. 1-25, 2003.

KINSELLA, B., TAN, Y.J. e BAILEY, S. Electrochemical Impedance Spectroscopy and Surface Characterization Techniques to Study Carbon Dioxide Corrosion Product Scales. **Corrosion, NACE International**, V. 54, p. 1-8, 1998.

KLEIN, C.; HURLBUT, C. S. Manual of mineralogy. New York : NY J. Wiley, p. 81, 1993.

KUTCHKO, B. G., *et al.* Rate of CO<sub>2</sub> Attack on Hydrated Class H Well Cement under Geologic Sequestration Conditions. **Environmental science & technology**, V. 42, p. 6237-6242, 2008.

KUTCHKO, B., *et al.* Degradation of Well Cement by CO<sub>2</sub> under Geologic Sequestration Conditions. **Environ. Sci. Technol**, V. 41, p. 4787-4792, 2007.

LE GUEN, Y., *et al.* CO<sub>2</sub> Storage: Managing the Risk Associated With Well Leakage Over Long Time Scales. **SPE Projects, Facilities & Construction**, V. 4, p. 87-96, 2009.

LESLIE, W.C. **The physical metallurgy of steels**. New York: McGraw - Hill Book Company, 1981.

LI, T.; *et al.* Mechanism of protective film formation during CO<sub>2</sub> corrosion of X65 pipeline steel. **Journal of University of Science and Technology Beijing**, v. 15, n. 6, p. 702-706, 2008.

LIN, G. *et al.* Effect of temperature and pressure on the morphology of carbon dioxide corrosion scales. **Corrosion**, v. 62, n. 6, p. 501-507, Jun. 2006.

LIU, Z.; *et al.* Corrosion behavior of low-alloy steel with martensite/ferrite microstructure at vapor-saturated CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>-saturated brine conditions. **Applied Surface Science**, v. 351, p. 610-623, 2015.

LLONGUERAS, J. G., *et al.* Mechanism of FeCO<sub>3</sub> Formation on API X70 Pipeline Steel in Brine Solutions Containing CO<sub>2</sub>. **Corrosion, NACE International**, p. 1-14, 2005.

LÓPEZ<sup>a</sup>, D. A.; PÉREZ, T.; SIMISON, S. N. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO<sub>2</sub> corrosion. A state-of-the art appraisal. **Materials & Design**, v. 24, p. 561-575, 2003.

LÓPEZ<sup>b</sup>, D. A.; et al. The influence of carbon steel microstructure on corrosion layers. An XPS and SEM characterization. **Applied Surface Science**, v. 207, p. 69-85, 2003.

MACAÉ OFFSHORE. **Os Danos da Corrosão**. Disponível em: <<http://www.macaeeoffshore.com.br/revista/internas.asp?acao=noticia1&edicao=12>>. Acesso em: 19 maio 2015.

MARCOLINO, J. B. **Avaliação do Potencial de Utilização do Tanino Vegetal da Acácia Negra como Inibidor do Processo de Corrosão de Aço Carbono em Presença de CO<sub>2</sub> a Alta Pressão**. Porto Alegre. 2015. 124 p. Tese (Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS, Brasil.

MARIANO, J.B. **Impactos Ambientais do Refino do Petróleo**. Rio de Janeiro. 2001. 289 p. Dissertação (Mestre em Ciências em Planejamento Energético). Programa de Pós-Graduação de Engenharia, UFRJ, Brasil.

MARINI, L. **Geological sequestration of carbon dioxide: thermodynamics, kinetics, and reaction path modeling**. Elsevier, p. 453, 2007.

METROHM, Autolab B. V. Autolab RDE User Manual. The Netherlands: 2011. 22p.

METZ, B., *et al.* **IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage**. New York : Cambridge University Press, p. 443, 2005.

MOISEEVA, L. S. e KUKSINA, O. V. On the Dependence of Steel Corrosion in Oxygen-Free Aqueous Media on pH and the Pressure of CO<sub>2</sub>. **Protection of Metals**, V. 39, p. 490-498, 2003.

MOISSEVA, L. S.; RASHEVSKAYA, N. S. Effect of pH value on corrosion behavior of steel in CO<sub>2</sub>-containing aqueous media. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 75, n. 10, p. 1626-1633, 2002.

MONTEIRO, A. G. **Metodologia de Avaliação de Custos Ambientais Provocados por Vazamento de Óleo**: o estudo de caso do complexo reduc-dtse. Rio de Janeiro. 2003. 293 pag. Tese (Doutorado em Planejamento Energético e Ambiental). Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

MORA-MENDONZA, J. L.; TURGOOSE, S. Fe<sub>3</sub>C influence on the corrosion rate of mild steel in aqueous CO<sub>2</sub> systems under turbulent flow conditions. **Corrosion Science**, v. 44, p. 1223-1246, 2002.

MORAES, M. K. **Influência da temperatura no processo de degradação da pasta de cimento classe G quando submetida às condições de armazenamento geológico de carbono**. Porto Alegre. 2012. p 55. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologias de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS, Brasil.

N-2364 PETROBRAS “Avaliação de Corrosão Interna Através de Cupom de Perda de Massa”.

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

NELSON, W.G. “Experimental studies of oil pollution on the rocky intertidal community of a Norwegian Fjord”, **Exp. Mar. Biol. Ecol.**, n. 65, p. 121-138, 1982.

NESIC, S. Key issues related to modeling of internal corrosion of oil and gas pipelines: a review. **Corrosion Science**, v. 49, n.12, p. 4308-4338, 2007.

NESIC, S.; LEE, K.-L.J. A Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate FilmsPart 3: Film Growth Model. **Corrosion, NACE International**, V. 59, p. 1-13, 2003.

NESIC, S.; POSTLETHWAITE, J.; OLSEN, S. An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions.

**Corrosion, NACE international**, V. 52, p. 1-15, 1996.

NORDBOTTEN, J. M., *et al.* Semianalytical Solution for CO<sub>2</sub> Leakage through an Abandoned Well. **Environmental Science and Technology**, p. 602-611, 2005.

PANNONI, F. D. **Princípios da Proteção de Estruturas Metálicas em Situação de Corrosão e Incêndio**. Brasil, 2007. 4 ed. 90 p.

PAOLINELLI, L. D.; PÉREZ, T.; SIMISON, S. N. The effect of pre-corrosion and steel microstructure on inhibitor performance in CO<sub>2</sub> corrosion. **Corrosion Science**, v. 50, p. 2456-2464, 2008.

PAWAR, R. J.; WATSON, T. L.; GABLE, Carl W. Numerical Simulation of CO<sub>2</sub> Leakage through Abandoned Wells: Model for an Abandoned Site with Observed Gas Migration in Alberta, Canada. **Energy Procedia**, V. 1, p. 36253632, 2009.

PICKERING, F.B. **Physical metallurgy and the design of steels**. London: Applied Science Publishers Ltd. 1978.

RAHIM, A. A.; KASSIM, J. Recent Development of Vegetal Tannis in Corrosion Protection of Iron and Steel. **Recent Patents on Materials Science**, v.1, p.223-231, 2008.

ROCHELLE, C. A.; CZERNICHOWSKI-LAURIOL, I.; MILODOWSKI, A. E. **The impact of chemical reactions on CO<sub>2</sub> storage in geological formations: a brief review**. In: S. J. Baines e R. H. Worden. [ed.] Geological Society. Geological Storage of Carbon Dioxide. London, V. 233, p. 87-106, 2004.

ROSSO, T.C.A., **Modelo Hidrodinâmico para o Transporte de Manchas de Óleo em Regiões Costeiras**. Tese de Doutorado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1997.

RPI – Research Planning Institute. **Coastal process field manual for oil spill assessment**. Preparado por Hayes, M.O. e Gundlach, E.R., 1985.

SCHERER, G. W., *et al.* **Leakage of CO<sub>2</sub> through Abandoned Wells: Role of Corrosion of Cement.** In: David C. Thomas. Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations. London : Elsevier Science, p. 827–850, 2005.

SCHULICH SCHOOL OF ENGINEERING. **Corrosion in pipeline.** University of Calgary: 2010 Disponível em: < <https://pipeline-corrosion.wikispaces.com/>>. Acesso em: 20 Fevereiro 2016.

SILVA, C. M., *et al.* **Corrida para o mar: Os desafios tecnológicos e ambientais do pré-sal.** 2<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: Dominique Ribeiro, 2013. 63p.

SILVA, C. M. *et al.* **Corrida para o mar: Os desafios tecnológicos e ambientais do pré-sal.** 1<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: Dominique Ribeiro, 2010. 52p. Disponível em: < [http://www.coppe.ufrj.br/pdf\\_revista/coppe\\_pre-sal.pdf](http://www.coppe.ufrj.br/pdf_revista/coppe_pre-sal.pdf)> Acesso em: 21 Abril 2015.

SIMARD, S., *et al.* Electrochemical behaviour of 1024 mild steel in slightly alkaline bicarbonate solutions. **Journal of Applied Electrochemistry.**, V. 27, p. 317-324, 1997.

TAVARES, L. M., *et al.* **Effect of calcium carbonate on low carbon steel corrosion behavior in saline CO<sub>2</sub> high pressure environments.** Applied Surface Science: Elsevier Science, v 359, p. 143–152, 2015.

TAVARES, L. M. **Influência da presença de CaCO<sub>3</sub> na corrosão do aço de baixo carbono em soluções ricas de CO<sub>2</sub> e NaCl a alta pressão e a alta temperatura.** Porto Alegre. 2010. p 127. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologias de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS, Brasil.

TAVARES, L., *et al.* **Avaliação das Propriedades Mecânicas da Pasta de Cimento Utilizada em Poços de Petróleo na Presença de CO<sub>2</sub> Supercrítico.** In: Marco Ziliotto. Mudanças Climáticas, Sequestro e Mercado de Carbono no Brasil.

Curitiba, 2009.

UEDA, M.; TAKABE, H. Effect of environmental factor and microstructure on morphology of corrosion products in CO<sub>2</sub> environments. **Corrosion**. 1999, NACE International: San Antonio, Tx.

VECCHIA, F. D.. **Degradação da interface aço-pasta de cimento de poços de injeção de CO<sub>2</sub> para armazenamento geológico em aquífero salino da bacia do Paraná**. Porto Alegre. 2012. p 169. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologias de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS, Brasil.

VECCHIA, F. D.. **Avaliação da degradação por CO<sub>2</sub> supercrítico da pasta de cimento empregada em poços de petróleo**. Porto Alegre. 2009. p 101. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologias de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS, Brasil.

VIDEM, K. e KOREN, A.M. Corrosion, Passivity, and Pitting of Carbon Steel in Aqueous Solutions of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>2</sub>, and Cl<sup>-</sup>. **Corrosion, NACE International**, v. 49, p. 1-9, 1993.

WANG, S.; GEORGE, K. e NESIC, S. High pressure CO<sub>2</sub> corrosion electrochemistry and the effect of acetic acid. **Corrosion, NACE International**, paper n. 375, 2004.

WATSON, T.L. e BACHU, S. Identification of Wells With High CO<sub>2</sub>-Leakage Potential in Mature Oil Fields Developed for CO<sub>2</sub>-Enhanced Oil Recovery. **Society of Petroleum Engineers**, p. 1-10, 2008.

WU<sup>a</sup>, S. L.; *et al.* EIS study of the surface film on the surface of carbon steel from supercritical carbon dioxide corrosion. **Applied Surface Science**, v. 228, p. 17-25, 2004.

WU<sup>b</sup>, S.L., *et al.* Characterization of the surface film formed from carbon dioxide corrosion on N80 steel. **Materials Letters**, V. 58, p. 1076–1081, 2004

YAHYA, S. *et al.* Phase Transformation of Rust in the Presence of Various Tannins. **Journal of Physical Science**, v. 19, n. 1, p. 31-41, 2008

YIN<sup>a</sup>, Z. F.; *et al.* Effect of temperature on CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel. **Surf. Interface Anal**, v. 41, p. 517-523, 2009.

YIN<sup>b</sup>, Z. F.; *et al.* Scaling characteristics and growth of corrosion product films in turbulent flow solution containing saturated CO<sub>2</sub>. **Materials and Corrosion**, v. 60, n. 1, p. 5-13, 2009.

ZHANG, G. A.; *et al.* Discussion of the CO<sub>2</sub> corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition. **Corrosion Science**, v. 59, p. 186-197, 2012.

ZHANG, G. A.; CHENG, Y. F. Localized corrosion of carbon steel in a CO<sub>2</sub>-saturated oilfield formation water. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 1676-1685, 2011.

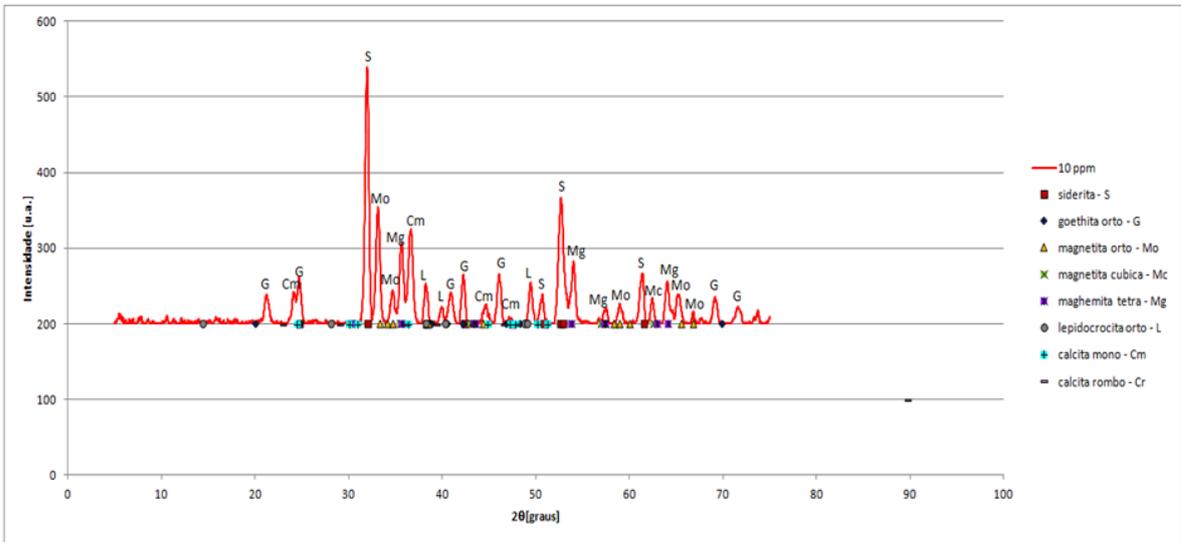
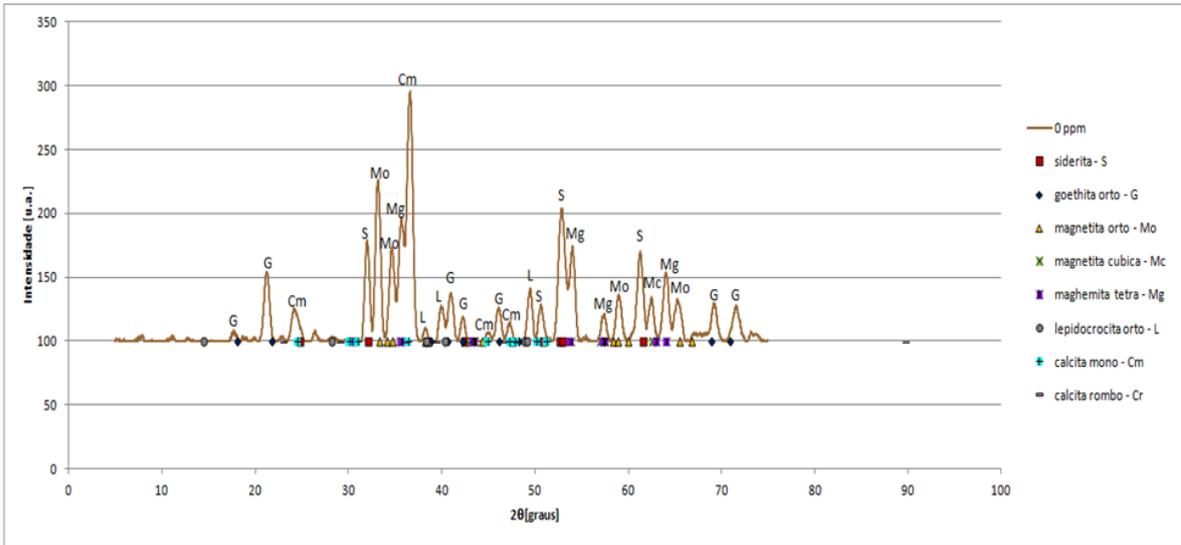
ZHANG, G., *et al.* Effect of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration on CO<sub>2</sub> corrosion in oil and gas fields. **Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material**, V. 13, p. 44-49, 2006.

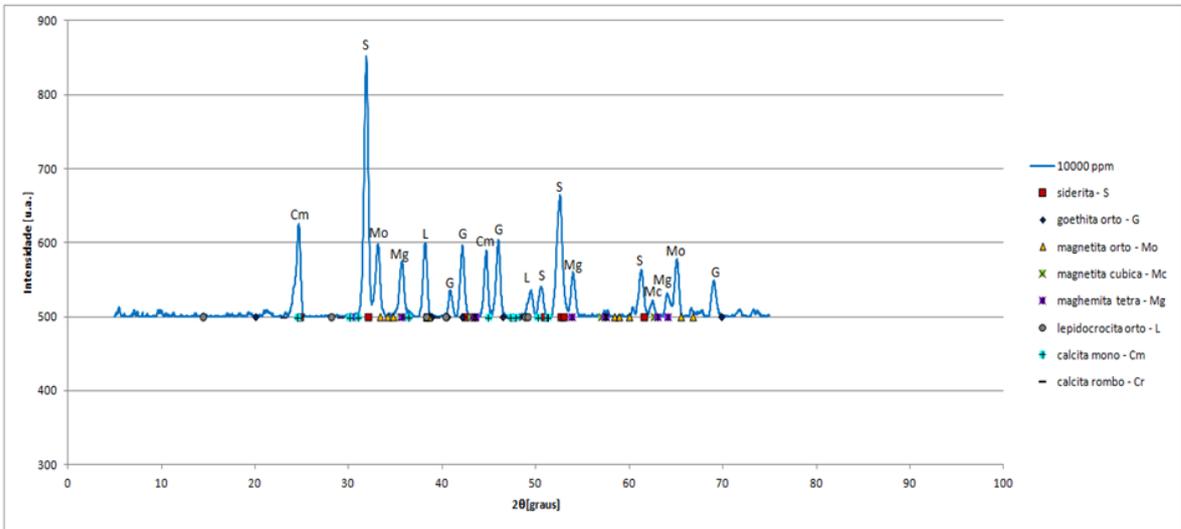
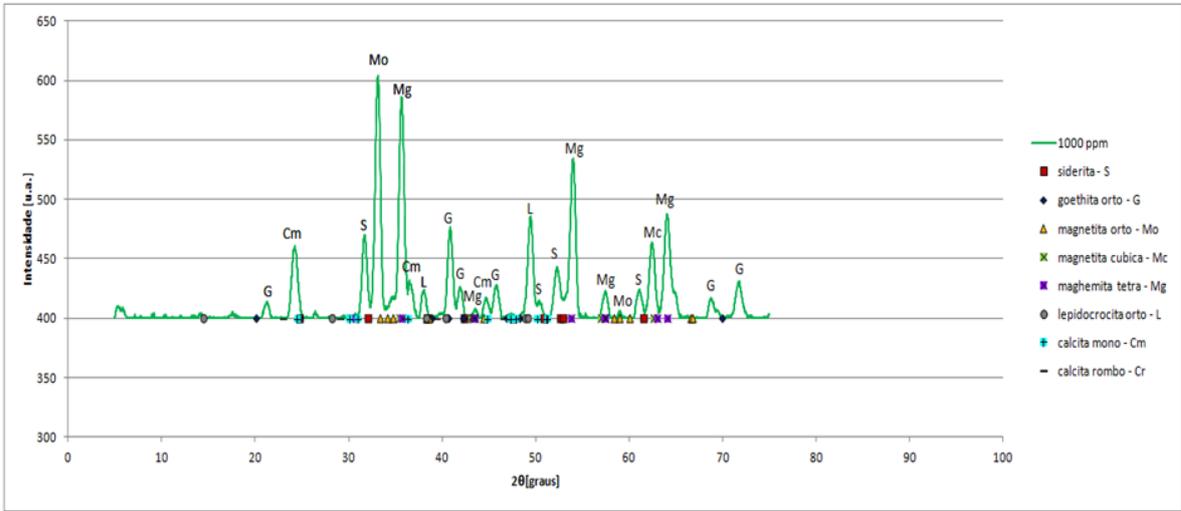
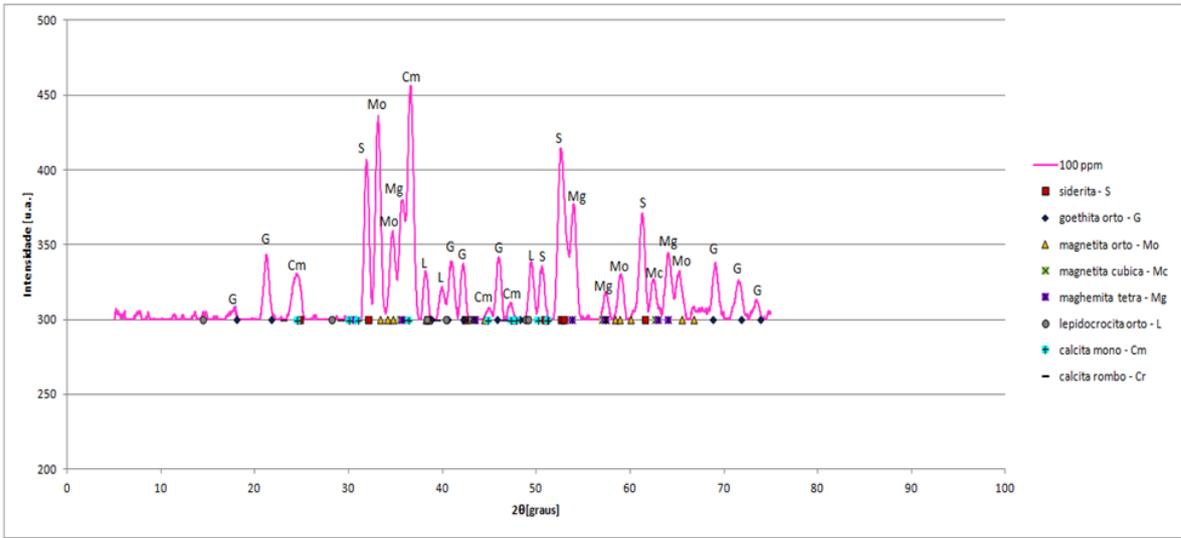
ZHAO, G.x., *et al.* Effect of Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> on CO<sub>2</sub> Corrosion Behavior of Tube Steel. **Journal of Iron and Steel Research International**, V. 12, p. 38-42, 2005.

ZHU, S. D. *et al.* Mechanical properties of CO<sub>2</sub> corrosion scale formed at different temperatures and their relationship to corrosion rate. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v.47, n. 3, p. 171-177, 2012.

# ANEXOS

## ANEXO A: ESPECTROS INDIVIDUAIS DE DRX DOS FILMES DE PRODUTOS DE CORROSÃO





## APÊNDICES

### 12.1: Procedimento de Limpeza e Conservação das Amostras após Ensaios

Quadro 12.1. Procedimentos pós ensaios.

ETAPA	PROCEDIMENTO
1	Após retirada do reator, o corpo de prova era enxaguado em água deionizada;
2	Após enxague com água, a amostra era mergulhada em acetona para secagem;
3	Após secas as amostras eram fotografadas;
4	Armazenamento em dessecador.

### 12.2: Preparação das Amostras para Análise no FEG/MEV

Quadro 12.2. Procedimento de preparo de amostras para FEG/MEV.

ETAPA	PROCEDIMENTO
1	Retirada do dessecador, o corpo de prova era lixado em uma de suas faces seguindo a sequência: lixa 1200, 4000 e politrix de até 1 $\mu$ ;
2	Após, enxaguada com água destilada e mergulhada em acetona para secagem;
3	Depois de secas as amostras eram metalizadas com ouro/platina no LabCEMM;

### 12.3: Parâmetros Eletroquímicos

Pela extrapolação de trechos das curvas anódicas e catódicas através das retas de Tafel no potencial de corrosão das curvas de polarização foram obtidos os valores de potencial aplicado ( $E_{\text{corr}}$ ) em voltz (V), densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) na unidade de  $\text{A}/\text{cm}^2$ , resistência de polarização ( $R_p$ ) em  $\Omega.\text{cm}^2$  e a taxa de corrosão, na unidade de  $\text{mm}/\text{a}$ , conforme Tabela 12.3.

Tabela 12.3. Parâmetros Eletroquímicos obtidos por extrapolação das retas de Tafel no potencial de corrosão para os ensaios realizados a 80 °C, 15 MPa em 168 horas para aço de referência, sem adição de cálcio e concentrações de 10,100, 1000 e 10000 ppm de cálcio.

Amostras	$E_{\text{corr}}$ (V)	$i_{\text{corr}}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\Omega.\text{cm}^2$ )	Taxa de Corrosão ( $\text{mm}/\text{a}$ )
Aço de Referência	-0,6591	$1,02 \times 10^{-5}$	$5,76 \times 10^2$	$1,18 \times 10^{-1}$
0 ppm	-0,4427	$1,03 \times 10^{-7}$	$7,93 \times 10^4$	$1,30 \times 10^{-3}$
10 ppm	-0,5342	$1,06 \times 10^{-10}$	$8,28 \times 10^7$	$1,23 \times 10^{-3}$
100 ppm	-0,7500	$1,08 \times 10^{-5}$	$8,93 \times 10^2$	$1,37 \times 10^{-3}$
1000 ppm	-0,6135	$9,97 \times 10^{-6}$	$1,28 \times 10^3$	$1,36 \times 10^{-3}$
10000 ppm	-0,4368	$1,04 \times 10^{-7}$	$5,61 \times 10^4$	$1,30 \times 10^{-3}$