



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**CORROSÃO DOS AÇOS SAE 1010, API K55 E API N80 NA  
PRESENÇA DE CO<sub>2</sub> EM CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO  
GEOLÓGICO DE CARBONO**

**ADRIANA LOPES BARROS**

QUÍMICA LICENCIATURA E BACHARELADO

MESTRE EM QUÍMICA

**Porto Alegre**

**Março, 2015.**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**CORROSÃO DOS AÇOS SAE 1010, API K55 E API N80 NA  
PRESENÇA DE CO<sub>2</sub> EM CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO  
GEOLÓGICO DE CARBONO**

**ADRIANA LOPES BARROS**

Química Licenciatura e Bacharelado

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

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre  
Março, 2015.**



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

## **CORROSÃO DOS AÇOS SAE 1010, API K55 E API N80 NA PRESENÇA DE CO<sub>2</sub> EM CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CARBONO**

**CANDIDATA: ADRIANA LOPES BARROS**

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

**DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - ORIENTADORA**

### **BANCA EXAMINADORA**

**DRA. CLAUDIA TRINDADE OLIVEIRA - DO PPGTMP - FEEVALE**

**DR. ROBERTO MOREIRA SCHROEDER - DO PPGEMMM - UFRGS**

**DRA. BERENICE A. DEDAVID - 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

“Todas as vitórias ocultam uma abdicação”.

(Simone de Beauvoir)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esta tese aos amores da minha vida, a minha filha Ana Carolina, ao meu esposo Rogerio, aos quais serei grata para sempre, pois muitas vezes se privaram de vários momentos para que eu pudesse continuar e com apenas um olhar, me mostraram o caminho nas horas mais difíceis.

Aos meus amados pais, Doracy (Seu Nenê) e Dalva a nossa (Dadá), que sempre fizeram o possível para que eu pudesse chegar aqui.

Obrigada Pai, Obrigada Mãe. Com Amor, tua filha Adriana.

Minha filha, Ana Carolina .. Eu te Amo!

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço de forma mais do que especial a minha Orientadora Professora Dra. Eleani Maria da Costa. Pela orientação, total dedicação, por nunca ter medido esforços para me ajudar nos momentos difíceis, de incertezas e dificuldades, não só durante a pesquisa, pelo profissionalismo que sempre demonstrou e principalmente pelos laços de amizade que se formaram entre nós, por acreditar que este trabalho seria desenvolvido e por depositar a sua confiança em mim ao longo desta pesquisa. Eleani, aqui me faltam muitas palavras.

Agradeço à CAPES/Fapergs pela Bolsa concedida.

Agradeço aos meus queridos amigos, do CEPAC-IPR, Adriane (Drica), Natalia (Nati), Marcelo (Marceleza), Fernanda (Fe), Anderson, Tiago, Roberto (Lord), Rodrigo, (um argentino colorado), pela amizade, incentivo e pela compreensão nos momentos em que tive que me ausentar das minhas atribuições.

Drica, Nati, Marcelo, Fe: Amo vocês. Muito Obrigada por tudo!!

Senhor Eng. Alcemir Costa de Souza, PETROBRAS/CENPES/PDEP. Muito Obrigada pelo seu empenho, ajuda, solidariedade, amizade e total profissionalismo.

Agradeço aos meus queridos colegas e amigos, do PGETEMA, Natalia a Nati, Leonardo o Leo, Juliane a Ju, o Marti por toda ajuda que sempre tive que compreenderam as minhas falhas, que por vez, foram reflexos das atividades relacionadas ao doutoramento.

Agradeço aos amigos e funcionários da PUCRS, Claudia, Viviane, Anderson, Tatiane, Flávio que de uma forma ou de outra sempre contribuíram com suas respectivas atitudes, palavras, ajuda e compreensão.

Um agradecimento ao nosso querido Amigo e Colega, Serginho. Muito Obrigada.

Agradeço ao CEPAC-IPR, ao Professor Dr. João Marcelo Ketzer.

Anthony Credoz, tuas palavras sempre foram: “Se cuida e muita força para o doutorado, qualquer coisa que precisar, estou aqui”. Obrigada Anthony!

Aos alunos de Iniciação Científica que sempre ajudaram quando solicitados nas análises laboratoriais.

Agradeço ao Laboratório Central de Microscopia e Microanálise da PUCRS, (LabCEMM) e ao Instituto Tecnológico em Ensaios e Segurança Funcional (iTT FUSE) da Unisinos.

A minha amiga e colega Anamaria... Muito Obrigada por tudo !!

De modo especial agradeço aos meus amados pais Doracy e Dalva, a minha amada irmã Susane Garrido, que sempre me auxiliaram, com palavras, gestos atitudes. À minha amada Fininha e a minha amada Éia, (Saudades Eternas).

Agradeço, a minha amada Elita e ao Meu amado Adalberto Libório Barros (in memoriam). Seu Libório... Eu tento seguir teus passos.

Não posso esquecer as novas amizades que encontrei ao longo das disciplinas do doutorado, em especial aos amigos Marcos, Jean e Evandro, pois sempre encontrei neles um porto seguro.

Por fim, agradeço a todos que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização desta tese.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA.....</b>	<b>3</b>
<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>4</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>5</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>6</b>
<b>LISTA DE QUADROS .....</b>	<b>16</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>17</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS .....</b>	<b>18</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>22</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>26</b>
<b>2.1. Objetivos Específicos .....</b>	<b>26</b>
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>27</b>
<b>3.1. Dióxido De Carbono (CO<sub>2</sub>) e a Indústria do Petróleo .....</b>	<b>27</b>
3.1.1. Emissões de CO <sub>2</sub> e a Indústria do Petróleo .....	27
3.1.2. CO <sub>2</sub> e Armazenamento Geológico de Carbono .....	31
3.1.3. CO <sub>2</sub> na Recuperação Avançada de Óleo (EOR).....	34
3.1.4. CO <sub>2</sub> no Pré-Sal .....	35
<b>3.2. Propriedades do CO<sub>2</sub> em Condições de Reservatório .....</b>	<b>37</b>
<b>3.3. Poços: Aspectos Gerais de Construção, Materiais e Integridade em     Presença de CO<sub>2</sub> .....</b>	<b>44</b>
3.3.1. Aspectos Gerais de Construção de Poços.....	44
3.3.2. Aços Empregados como Revestimento de Poços .....	48
3.3.3. Integridade dos Poços em Presença de CO <sub>2</sub> .....	55
<b>3.4. Corrosão do Aço por CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>58</b>
3.4.1. Eletroquímica da Corrosão por CO <sub>2</sub> .....	60
3.4.2. Produtos da Corrosão por CO <sub>2</sub> .....	62
3.4.3. Fatores que Afetam a Corrosão por CO <sub>2</sub> .....	67



3.4.3.1. Influência da Composição Química e Microestrutura dos Aços nas Taxas de Corrosão .....	68
3.4.3.2. Fatores ambientais que afetam a corrosão por CO <sub>2</sub> .....	72
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>91</b>
<b>4.1. Procedimento Experimental .....</b>	<b>91</b>
4.1.1. Aços Estudados .....	92
4.1.1.1. Aço SAE 1010 .....	93
4.1.1.2. Aço API K55 .....	94
4.1.1.3. Aço API N80 .....	95
4.1.2. Ensaios de Corrosão a Alta Pressão .....	97
4.1.3. Caracterização das Amostras de Aço Pré-Corroídas.....	100
<b>5. RESULTADOS.....</b>	<b>105</b>
<b>5.1. Aspectos Macroscópicos dos Produtos de Corrosão .....</b>	<b>105</b>
<b>5.2. Taxas de Corrosão Obtidas Por Perda de Massa.....</b>	<b>105</b>
<b>5.3. Filmes De Produtos De Corrosão: Morfologia, Espessura, Composição e Comportamento Eletroquímico .....</b>	<b>113</b>
5.3.1. Morfologia dos Filmes de Produtos de Corrosão .....	113
5.3.2. Espessura dos Filmes de Produtos de Corrosão .....	125
5.3.3. Difração de Raios-X (DRX) Dos Produtos de Corrosão.....	131
5.3.4. Curvas de Polarização dos Aços Pré-Corroídos e Dados Eletroquímicos.....	133
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>143</b>
<b>7 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>145</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1- Emissões anuais de CO <sub>2</sub> medidos e previstos até 2013 e previstos por diferentes métodos para até 2030. (Adaptado de IPCC, 2013 - Fourth Assessment Report (AR4)).....	28
Figura 3.2 - Diagrama mostrando a concentração de CO <sub>2</sub> na atmosfera desde os níveis pré-industriais (ano 1850) e a quantidade de emissões previstas para o ano de 2100. ....	29
Figura 3.3 - Ilustração das camadas, Pós-Sal, sal e Pré-Sal. ....	36
Figura 3.4 - Diagrama de fases do CO <sub>2</sub> .....	38
Figura 3.5 - Densidade do CO <sub>2</sub> em diferentes temperaturas e pressões .....	40
Figura 3.6 -Viscosidade do CO <sub>2</sub> em função da temperatura para diferentes pressões.....	41
Figura 3.7 - Dados experimentais e de modelagem da solubilidade do CO <sub>2</sub> em água em função da temperatura para diferentes pressões.....	42
Figura 3.8 - Dados experimentais e de modelagem da solubilidade do CO <sub>2</sub> em água em função da pressão para diferentes temperaturas .....	43
Figura 3.9 - Dados experimentais e de modelagem da solubilidade do CO <sub>2</sub> em função da salinidade .....	43
Figura 3.10 - Ilustração de como é realizada a cimentação de um poço de petróleo. Adaptado de Powerflex .....	45
Figura 3.11 - a) Ilustração de uma seção transversal de um poço. b) Ilustração dos diferentes tipos de revestimento.....	47
Figura 3.12 - Seção transversal de um poço retratando a cimentação ideal (a) e cimentação inadequada (b) envolvendo descentralização do tubo de revestimento.....	57
Figura 3.13 - Canalização de água ao longo do tubo de revestimento devido à cimentação inadequada, com potencial de ocorrer a corrosão na superfície do tubo de revestimento. A direção da seta indica o fluxo a partir de uma zona de alta pressão para uma baixa pressão.....	57

Figura 3.14 - Concentração das espécies iônicas em função do pH para um sistema aberto, com concentração constante de CO <sub>2</sub> , a uma pressão de 0,05 MPa.....	61
Figura 3.15 - Morfologia do FeCO <sub>3</sub> formado na superfície do aço API X65 depois de 160 h de imersão em água saturada com CO <sub>2</sub> a 50°C.....	64
Figura 3.16 - Filme de produtos de corrosão por CO <sub>2</sub> , contendo esqueletos de Fe <sub>3</sub> C, formado na superfície de um aço API 5L St 40, grau B a 80°C e a 150 MPa.....	66
Figura 3.17 - Filme de carbonato misto contendo Fe e Ca formado na superfície do aço API 5L St 40, grau B a 80°C e a 150 MPa após 672 h de exposição a uma solução de água saturada com CO <sub>2</sub> e CaCO <sub>3</sub> .....	67
Figura 3.18 - Efeito do teor de Cr na taxa corrosão. Testado com Solução com NaCl (116 g/L) saturada com CO <sub>2</sub> , pH= 2, a pressão atmosférica.....	69
Figura 3.19 - Perda de massa do aço API X52 exposto a solução salina (NaCl 3%) saturada com CO <sub>2</sub> a pressão atmosférica e a 38°C. ....	69
Figura 3.20 - Influência da composição química (teor de Cr e C) e do tratamento térmicos nas taxas de corrosão por CO <sub>2</sub> . Condições ambientais: 50°C, pH=6, P= 1 bar, velocidade de fluxo= m/s.....	71
Figura 3.21 – Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> a 80°C mostrando a região de existência do FeCO <sub>3</sub> .....	73
Figura 3.22 - Taxas de corrosão simuladas e obtidas experimentalmente em função da pressão parcial de CO <sub>2</sub> . Condições do teste: Temperatura = 60°C; pH = 5,1; velocidade de fluxo = 1 m/s.....	74
Figura 3.23 - Taxas de corrosão obtidas por perda de massa para diferentes aços em condições de pressão CO <sub>2</sub> subcrítico (6,89 MPa) e supercrítico (10,34 MPa) a 90°C.....	75
Figura 3.24 - 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-), .....	76
Figura 3.25 - Imagens de MEV da seção transversal dos filmes de produtos de corrosão formados na superfície do aço baixo carbono com diferentes tempos de exposição em solução aquosa contendo CaCl <sub>2</sub> e NaHCO <sub>3</sub> saturada com CO <sub>2</sub> a 8,274 MPa e a 90°C. (a), 24 h, (b) 96 horas, (c) a 144 horas. ....	78

Figura 3.26 - Imagens de MEV dos filmes de produtos de corrosão formados na superfície do aço baixo carbono em solução aquosa contendo $\text{CaCl}_2$ e $\text{NaHCO}_3$ saturada com $\text{CO}_2$ a 8,274 MPa para diferentes temperaturas. (a) 90°C; (b) 120°C; (c) 150°C. Tempo de exposição.....	78
Figura 3.27 - Taxas de corrosão obtidas por ensaios de perda de massa para vários tempos de exposição dos aços API P110, N80 e J55 em solução aquosa contendo $\text{CaCl}_2$ e $\text{NaHCO}_3$ saturada com $\text{CO}_2$ a 8,274 MPa e a 90°C. .	79
Figura 3.28 - Taxas de corrosão, para diferentes temperaturas, obtidas por ensaios de perda de massa para os aços API P110, N80 e J55 em solução aquosa contendo $\text{CaCl}_2$ e $\text{NaHCO}_3$ saturada com $\text{CO}_2$ a 8,274 MPa. Tempo de exposição= 96 h.....	80
Figura 3.29 - Imagens de MEV dos filmes de produtos de corrosão formados na superfície do aço API J55 em solução aquosa contendo $\text{CaCl}_2$ e $\text{NaHCO}_3$ saturada com $\text{CO}_2$ a 8,274 MPa para diferentes temperaturas. (a) 60°C; (b) 90°C; (c) 120°C; (d) 150°C. Tempo de exposição. ....	80
Figura 3.30 - Espectros de DRX do filme de produtos de corrosão formados nas superfícies das amostras dos aços P 110, N80 e J55 para um tempo de exposição de 96 h e temperatura de 90°C. ....	81
Figura 3.31 - EDS em linha realizado na secção transversal dos filmes de produtos de corrosão para o aço J55 a temperaturas diferentes: (a) 60°C, (b) 90°C, (c) 120°C, (d) 150°C. Substrato: marcado como 1; filme de produtos de corrosão: marcado como 2.....	81
Figura 3.32 - Curvas de polarização para o aço API X100. a) 20°C, sem cloreto. b) 20°C, com cloreto, .....	83
Figura 3.33 - Influência da concentração de $\text{Ca}^{2+}$ na taxa de corrosão do aço API 5L X65 em condições estáticas, a 75 °C e 1 MPa depois de 10 dias de exposição ao meio corrosivo .....	85
Figura 3.34 - Influência da concentração de $\text{Ca}^{2+}$ na taxa de corrosão do aço API 5L X65 em condições estáticas, a 75°C e 1 MPa depois de 10 dias de exposição ao meio corrosivo. ....	85
Figura 3.35 - Influência da concentração de $\text{Ca}^{2+}$ na morfologia dos filmes de produto de corrosão do aço AISI 1018, a 80 °C e $\text{PCO}_2= 0,5$ Bar, depois de 07 dias de exposição ao meio corrosivo .....	86

Figura 3.36 - Imagens de MEV e espectros de EDS de amostras de aço ao carbono (API5 L X65) exposto CO <sub>2</sub> saturado com a água com durante 24 h a 50°C com diferentes teores de O <sub>2</sub> : (a) 80 bar de CO <sub>2</sub> , sem oxigênio, (b) 80 bar CO <sub>2</sub> , 1.6 bar O <sub>2</sub> , (c) 80 bar C .....	90
Figura 4.1 - Fluxograma mostrando uma visão geral dos experimentos de corrosão realizados nesse trabalho.....	91
Figura 4.2- Imagens de MEV da microestrutura do aço SAE 1010 (seção transversal). Em (a) grãos ferríticos em maior quantidade e perlita. Em (b) detalhe da perlita mostrada em (a). Ataque: Reativo Nital 1 %.....	93
Figura 4.3 - Imagens de MEV da microestrutura do aço API K55 (seção longitudinal) em diferentes magnificações. Em (a) grãos ferríticos e perlíticos, em (b) detalhe da perlita.....	94
Figura 4.4- a) e b) Imagens de MEV da microestrutura do aço API N80 (seção longitudinal) em diferentes magnificações. Em (c) imagem obtida por microscopia óptica.....	96
Figura 4.5 - Imagem de MEV destacando os carbeto precipitados no aço API N80 e o espectro de EDS obtido no carbeto.....	96
Figura 4.6 - Reator de liga de Titânio utilizado para realização dos experimentos de corrosão a alta pressão de CO <sub>2</sub> . .....	97
Figura 4.7 - Detalhe da prateleira utilizada para divisão dos meios em solução salina saturada com CO <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> supercrítico úmido. ....	98
Figura 4.8. Curva de perda de massa em função do número de ciclos de imersão em solução ácida.. .....	101
Figura 4.9 - Célula de corrosão eletroquímica de três eletrodos utilizada nos ensaios eletroquímicos. ....	103
Figura 4.10 - Ferramentas de análise de inclinação de Tafel do software Nova – Versão 1.10.3 da Metrohm Autolab B.V. ....	104
Figura 5.1 - Aspecto da superfície do aço SAE 1010 antes e após exposição ao meio corrosivo em presença de CO <sub>2</sub> a 15 MPa e 50°C, durante 7 dias.....	105
Figura 5.2 – Taxas de corrosão obtidas por perda de massa para os aços SAE 1010, API K55 e API N80 quando expostos ao meio corrosivo em presença de CO <sub>2</sub> e NaCl a 15 MPa e 50°C, durante 7 dias.....	107

Figura 5.3 – Taxas de corrosão obtidas por perda de massa para os aços SAE 1010, API K55 e API N80 quando expostos ao meio corrosivo em presença de CO <sub>2</sub> e NaCl a 15 MPa e 90°C, durante 7 dias.....	107
Figura 5.4 – Taxas de corrosão obtidas por perda de massa para os aços SAE 1010, API K55 e API N80 quando expostos ao meio corrosivo em presença de CO <sub>2</sub> e CaCl <sub>2</sub> a 15 MPa e 50°C, durante 7 dias.....	108
Figura 5.5 – Taxas de corrosão obtidas por perda de massa para os aços SAE 1010, API K55 e API N80 quando expostos ao meio corrosivo em presença de CO <sub>2</sub> e CaCl <sub>2</sub> a 15 MPa e 90°C, durante 7 dias.....	108
Figura 5.6 – Taxas de corrosão obtidas por perda de massa para os aços SAE 1010, API K55 e API N80 quando expostos ao meio corrosivo em presença de CO <sub>2</sub> e NaCl a 15 MPa a 50°C e 90°C, durante 7 dias. ....	110
Figura 5.7 – Taxas de corrosão obtidas por perda de massa para os aços SAE 1010, API K55 e API N80 quando expostos ao meio corrosivo em presença de CO <sub>2</sub> e CaCl <sub>2</sub> a 15 MPa a 50°C e 90°C, durante 7 dias.....	110
Figura 5.8 – Taxas de corrosão obtidas por perda de massa para o aço SAE 1010, quando expostos ao meio corrosivo em presença de CO <sub>2</sub> , em NaCl e CaCl <sub>2</sub> , a 15 MPa a 50°C e 90°C, durante 7 dias. ....	111
Figura 5.9 – Taxas de corrosão obtidas por perda de massa para o aço API K55 quando exposto ao meio corrosivo em presença de CO <sub>2</sub> , em NaCl e CaCl <sub>2</sub> , a 15 MPa a 50°C e 90°C, durante 7 dias. ....	112
Figura 5.10 – Taxas de corrosão obtidas por perda de massa para o aço API N80 quando exposto ao meio corrosivo em presença de CO <sub>2</sub> , em NaCl e CaCl <sub>2</sub> , a 15 MPa a 50°C e 90°C, durante 7 dias. ....	112
Figura 5.11 - Morfologia dos filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80 no meio de solução salina de NaCl 0,5M saturada com CO <sub>2</sub> para a temperatura de 50°C. ....	115
Figura 5.12 - Morfologia dos filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80 no meio de CO <sub>2</sub> supercrítico úmido (com presença de NaCl 0,5M) para a temperatura de 50°C. ....	116
Figura 5.13 - Morfologia dos filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80, no meio de solução salina de NaCl 0,5M saturada com CO <sub>2</sub> para a temperatura de 90°C.....	117

Figura 5.14 - Morfologia dos filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80, em meio de CO <sub>2</sub> supercrítico úmido em presença de NaCl 0,5M para a temperatura de 90°C.....	118
Figura 5.15 - Morfologia dos filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80 em solução salina de CaCl <sub>2</sub> 0,5M saturada com CO <sub>2</sub> para a temperatura de 50°C.....	119
Figura 5.16 - Morfologia dos filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80 em CO <sub>2</sub> supercrítico úmido (com presença de CaCl <sub>2</sub> 0,5M) para a temperatura de 50°C.....	120
Figura 5.17 - Morfologia dos filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80 em solução salina de CaCl <sub>2</sub> 0,5M saturada com CO <sub>2</sub> e para o meio de CO <sub>2</sub> supercrítico úmido para a temperatura de 90°C. ....	121
Figura 5.18 - Morfologia dos filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80 em CO <sub>2</sub> supercrítico úmido (com presença de CaCl <sub>2</sub> 0,5M)para a temperatura de 90°C.....	122
Figura 5.19 - Espectro de EDS obtido do filme de produto de corrosão formados no aço API K55 quando exposto ao meio de solução salina de NaCl 0,5M saturada com CO <sub>2</sub> .....	123
Figura 5.20 - Espectro de EDS obtido do filme de produto de corrosão formados no aço API K55 quando exposto ao meio de solução salina de CaCl <sub>2</sub> 0,5M saturada com CO <sub>2</sub> .....	123
Figura 5.21 - Espectro de EDS obtido do filme de produto de corrosão formados no aço SAE 1010 quando exposto ao meio de solução salina de CaCl <sub>2</sub> 0,5M saturada com CO <sub>2</sub> .....	124
Figura 5.22 - Espectro de EDS obtido do filme de produto de corrosão formados no aço API N80 quando exposto ao meio de solução salina de CaCl <sub>2</sub> 0,5M saturada com CO <sub>2</sub> .....	124
Figura 5.23- Imagens de MEV da seção transversal dos filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80, em solução salina de NaCl 0,5M saturada com CO <sub>2</sub> e para o meio de CO <sub>2</sub> supercrítico úmido para a temperatura de 50°C.....	126
Figura 5.24- Imagens de MEV da seção transversal dos filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80, em solução	

salina de NaCl 0,5M saturada com CO <sub>2</sub> e para o meio de CO <sub>2</sub> supercrítico úmido para a temperatura de 90°C.....	127
Figura 5.25- Imagens de MEV da seção transversal dos filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80, em solução salina de CaCl <sub>2</sub> 0,5M saturada com CO <sub>2</sub> e para o meio de CO <sub>2</sub> supercrítico úmido para a temperatura de 50°C.....	128
Figura 5.26 - Imagens de MEV da seção transversal dos filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80 em solução salina de CaCl <sub>2</sub> 0,5M saturada com CO <sub>2</sub> e para o meio de CO <sub>2</sub> supercrítico úmido para a temperatura de 90°C.....	129
Figura 5.27 – Imagem de MEV da seção transversal do filme de produto de corrosão do aço API K55 formado em solução aquosa de CaCl <sub>2</sub> 0,5 M a 50°C.	130
Figura 5.28 - Imagens da seção transversal dos filmes de produto de corrosão do aço API K55 mostrando a presença de esqueletos de cementita no filme e do aço API N80 mostrando a presença de um filme rico em carbeto próximo à superfície do aço seguido de um filme de carbonato.....	131
Figura 5.29 - Difratoograma dos produtos de corrosão do aço API K55 exposto aos meios de solução aquosa de NaCl e CaCl <sub>2</sub> a 50°C.....	132
Figura 5.30 - Difratoograma dos produtos de corrosão do aço API N80 exposto aos meios de solução aquosa de NaCl e CaCl <sub>2</sub> a 90°C.....	133
Figura 5.31- Curvas de polarização para os aços crus, SAE 1010, API K55 e .....	135
Figura 5.32- Curvas de polarização para os filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80 após exposição ao meio de solução salina de NaCl ou CaCl <sub>2</sub> saturada com CO <sub>2</sub> a 50°C e 90°C....	136
Figura 5.33- Potencial de corrosão para os filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80 após exposição ao meio de solução salina de NaCl ou CaCl <sub>2</sub> saturada com CO <sub>2</sub> a 50°C e 90°C....	137
Figura 5.34- Taxas de corrosão para os filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80 após exposição ao meio de solução salina de NaCl ou CaCl <sub>2</sub> saturada com CO <sub>2</sub> a 50°C e 90°C....	138
Figura 5.35- Curvas de polarização para os filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80 após exposição ao meio de CO <sub>2</sub> supercrítico úmido (NaCl ou CaCl <sub>2</sub> ) a 50°C e 90°C .....	139



Figura 5.36- Potencial de corrosão para os filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80 após exposição ao meio de solução salina de NaCl ou CaCl<sub>2</sub> saturada com CO<sub>2</sub> a 50°C e 90°C. ... 140

Figura 5.37- Taxas de corrosão para os filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80 após exposição ao meio de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido (em presença de NaCl ou CaCl<sub>2</sub>) a 50°C e 90°C .....  
..... 141

## LISTA DE QUADROS

- Quadro 3.1- Projetos integrados considerados de larga escala de armazenamento geológico de carbono. Adaptado de <http://www.globalccsinstitute.com>. .33
- Quadro 3.2 -Especificação de cores para os tubos de aço segundo a norma API 5CT. ....50
- Quadro 3.3 - Principais características e aplicações dos aços API 5CT. Adaptado de Equipoutlet ([www.equipoutlet.com](http://www.equipoutlet.com)) .....54
- Quadro 3.4 -Principais reações eletroquímicas envolvidas na corrosão do aço por CO<sub>2</sub>, na ausência de Oxigênio (Cole, 2011; López, 2003).....61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Requisitos de composição química para os aços API 5CT (% em massa).....	52
Tabela 3.2 - Tensão de escoamento e resistência à tração dos aços para tubos (casing) segundo norma API 5CT .	53
Tabela 3.3 - Taxas de corrosão obtidas por ensaios de perda de massa para vários tempos de exposição do aço baixo carbono em solução aquosa contendo $\text{CaCl}_2$ e $\text{NaHCO}_3$ saturada com $\text{CO}_2$ a 8,274 MPa e a 90°C ..	77
Tabela 4.1 - Composição química em percentual em massa do aço SAE 1010 obtida por espectroscopia de emissão óptica. ....	93
Tabela 4.2 - Composição química em percentual em massa do aço API K55 obtida por espectroscopia de emissão óptica. ....	94
Tabela 4.3 - Composição química em percentual em massa do aço API N80 obtida por espectroscopia de emissão óptica. ....	95
Tabela 4.4. Grau de severidade de corrosão segundo a Norma NACE-RP-07-75.102 <b>Erro! Indicador não definido.</b>	
Tabela 5.1. Taxas de corrosão obtidas por perda de massa para os aços SAE 1010, K55 e N80 em diferentes meios. ....	106
Tabela 5.2- Dados eletroquímicos para todos os aços e condições experimentais estudados.....	134

## LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

$\mu$	Viscosidade	Pa.s
$\rho$	Massa específica	Kg m <sup>-3</sup>
A	Área	m <sup>2</sup>
AIE	Agência Internacional de Energia	
API	American Petroleum Institute	
“C”	Influência da microestrutura	
CCS	Captura e Armazenamento de Carbono	
CCS	Carbon Capture and Storage	
CEPAC/IPR	Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono / Instituto do Petróleo e Recursos Naturais	
CSC	CO <sub>2</sub> Supercrítico Úmido	
D	Difusividade	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
D	Profundidade	m
E <sub>corr</sub>	Potencial de corrosão	mV
EDS	Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersa	
EOR	Recuperação Avançada de Óleo	
E <sub>w</sub>	Resistência Elétrica	
GEE	Gases de Efeito Estufa	
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo	
HC	Hidrocarbonetos	
HS	Água Saturada com CO <sub>2</sub>	
HSLA	High Strength Low Alloy	
i <sub>corr</sub>	Densidade de corrente de corrosão	μAcm <sup>-2</sup>

I <sub>corr</sub>	Corrente de corrosão	μA
K <sub>sp</sub>	Limite de Solubilidade	
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura	
N	Normalizado	
N&T	Normalizado e Recozido	
NACE	National Association of Corrosion Engineers	
NaCl	Cloreto de Sódio	
P <sub>c</sub>	Pressão Crítica	
ppm	Parte por Milhão	
Q	Energia de ativação	
Q	Fluxo	m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>
Q&T	Temperado e Revenido	
R <sub>p</sub>	Resistência de polarização	Ω.cm <sup>2</sup>
SSC	Sulfide Stress Craking	

## RESUMO

BARROS, Adriana Lopes. **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. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A tecnologia de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> (CCS) consiste na captura, separação, transporte e injeção de CO<sub>2</sub> em reservatórios geológicos e é uma importante tecnologia de mitigação de impactos ambientais. Reservatórios de óleo e gás, aquíferos salinos e camadas de carvão profundas são opções com grande potencial de utilização para o armazenamento de CO<sub>2</sub>. Contudo, para que grandes quantidades de CO<sub>2</sub> possam ser armazenadas, o CO<sub>2</sub> deve estar no estado supercrítico. A falha por corrosão, principalmente induzida por CO<sub>2</sub>, constitui uma das preocupações para o uso desta tecnologia, uma vez que a integridade dos materiais dos poços por períodos de tempos longos é condição essencial. Os aços utilizados em revestimentos de poços possuem baixo desempenho em meios ricos em CO<sub>2</sub>. Este trabalho tem como principal objetivo investigar a corrosão dos aços SAE 1010, API K55 e API N80 em presença de CO<sub>2</sub> a alta pressão em diferentes meios corrosivos, simulando cenários presentes em poços para injeção de CO<sub>2</sub> para fins de armazenamento geológico de carbono. A corrosão foi avaliada na pressão de 15 MPa, nas temperaturas de 50°C e 90°C, em soluções aquosas saturadas com CO<sub>2</sub> contendo NaCl ou CaCl<sub>2</sub> e em CO<sub>2</sub> supercrítico úmido. A morfologia e a composição química dos filmes de produtos de corrosão variaram com o tipo de aço, o meio corrosivo, a temperatura, e o sal presente na solução. Observou-se que a espessura dos filmes de produtos de corrosão, para os diferentes aços, não tiveram uma relação direta com a taxa de corrosão. A taxa de corrosão foi mais elevada no meio aquoso quando comparada com o meio CO<sub>2</sub> supercrítico úmido. O aço API N80 apresentou a maior taxa de corrosão no meio aquoso com NaCl, enquanto na solução aquosa com CaCl<sub>2</sub> foi o aço SAE 1010. As medidas eletroquímicas indicam que as taxas de corrosão dos aços podem diminuir com o tempo de exposição ao meio corrosivo, uma vez que em algumas situações os filmes de produtos de corrosão apresentaram características de proteção. Os resultados obtidos neste trabalho mostram que a análise do processo de corrosão de diferentes aços em

condições de armazenamento geológico de carbono é complexa, uma vez que constatou-se que a maneira que cada parâmetro afeta a corrosão depende muito do aço, não só em termos de composição química, mas também da microestrutura.

Palavras Chave: Corrosão, aços, armazenamento geológico de carbono, CO<sub>2</sub> supercrítico, aços para poços de petróleo.

## ABSTRACT

BARROS, Adriana Lopes. **Corrosion of SAE 1010, API K55 and API N80 steels in the presence of CO<sub>2</sub> in the geological storage of carbon conditions.** Porto Alegre. 2015. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Technology and Engineering, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL

The technology for CO<sub>2</sub> capture and storage (CCS) consists in the CO<sub>2</sub> capture and separation, transport and injection into geological reservoirs and is an important technology to mitigate environmental impacts. Oil and gas reservoirs, saline aquifers and deep layers of coal are options with great potential for CO<sub>2</sub> storage. However, for storage of large amounts of CO<sub>2</sub>, it should be in supercritical state. Failure by corrosion, mainly induced by CO<sub>2</sub>, is a concern of using this technology once it requires integrity of materials used in the wells for long periods of time. However, many of the steels used in casings have a low performance in CO<sub>2</sub> rich environments. The corrosion rate depends on the structure and morphology of corrosion scales formed on the steel surface and the environmental conditions as chemical composition of the corrosive medium, temperature, pressure and exposure time. This work has as main objective to investigate the corrosion of SAE 1010, API K55 and N80 steels at high CO<sub>2</sub> pressure in different corrosive media, simulating scenarios present in CO<sub>2</sub> injection wells for purposes of geological storage of carbon. Corrosion was evaluated at a pressure of 15 MPa using different temperatures (50°C and 90°C) in CO<sub>2</sub> saturated aqueous solutions containing NaCl or CaCl<sub>2</sub> and wet supercritical CO<sub>2</sub>. The morphology and the chemical composition of the films of corrosion products depended on steel, temperature, corrosive environment and the type of salt present. The thickness of corrosion scales had no direct relationship with the corrosion rate. The API N80 steel exhibited the higher corrosion rate in aqueous solution containing NaCl, while the SAE 1010 steel presented higher corrosion rate in aqueous solution with CaCl<sub>2</sub>. Electrochemical measurements indicate that the corrosion rates of steels can decrease with time of exposure to the corrosive environment, once corrosion scales exhibited characteristics of protection hindering the diffusion of ionic species through the film. The analysis of the corrosion of carbon steel in different conditions of geological storage process is complex, once it was observed that the way each parameter affects corrosion depends on the steel, not only in terms of chemical composition but also the microstructure.



Key words: CO<sub>2</sub>-Corrosion, geological storage of carbon, supercritical CO<sub>2</sub>, carbon steel, low alloy steel.

## 1. INTRODUÇÃO

A preocupação em relação às concentrações dos gases que tendem a agravar o efeito estufa vem sendo discutida, desde 1992, por ocasião da Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento. Com a criação do Protocolo de Kyoto foi estabelecido que parte dos países desenvolvidos deviam atingir uma redução média de 5% nas emissões dos gases do efeito estufa durante o período de 2008 a 2012. Países em desenvolvimento, apesar de isentos dos compromissos quantificados, deviam seguir o princípio de responsabilidade comum, visto que o aquecimento global é responsabilidade de todos os países. (Bachu, 2000; Cui, 2010).

Neste cenário, a tecnologia de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub>, do inglês, *Carbon Capture and Storage (CCS)*, vem atraindo a atenção. O CCS consiste na captura e separação do CO<sub>2</sub>, transporte e injeção em reservatórios geológicos (Bachu, 2000). Sabe-se que boa parte destes reservatórios (cerca de 80%) encontra-se a profundidades maiores que 800m até aproximadamente 6.500m, condição esta, essencial para que grandes quantidades de CO<sub>2</sub> possam ser armazenadas, uma vez que o CO<sub>2</sub> encontra-se em estado supercrítico (Bachu, 2000; Cui, 2010). Além dos reservatórios de óleo e gás, aquíferos salinos e camadas de carvão profundas podem ser outras opções com grande potencial de utilização no que diz respeito à injeção e armazenamento de CO<sub>2</sub> (Cunha; Santarosa, 2006; Gozalpour; Ren; Tohidi, 2005).

Há de se salientar também, que na indústria de petróleo e gás, o CO<sub>2</sub> pode também estar presente naturalmente na geologia local, como é o caso do Pré-Sal, podendo conter até 60% de CO<sub>2</sub>, dependendo do poço e de sua localização (Gomes, 2005). Devido a este grande acúmulo natural de CO<sub>2</sub> é potencialmente interessante para realizar a recuperação avançada de petróleo por meio da reinjeção do CO<sub>2</sub> retirado. A extração de óleo e gás atualmente é realizada em poços cada vez mais profundos, a alta pressão e diferentes temperaturas, o que leva a

condições de operação cada vez mais extremas. Diante deste panorama, alguns desafios começam a aparecer, tais como o papel da corrosão nos tubos de revestimento de poços usados para armazenamento de CO<sub>2</sub> e tubulações utilizadas no transporte de CO<sub>2</sub> (Beltrão, 2009; Formigli, 2009).

A falha por corrosão, principalmente induzida por CO<sub>2</sub>, é uma das principais preocupações relacionadas com a segurança do uso desta tecnologia, e que se mal administrada, pode gerar danos significativos ao meio ambiente, além de elevados prejuízos financeiros. Compostos como o CO<sub>2</sub>, água (H<sub>2</sub>O), sulfetos (S<sup>-2</sup>) e cloretos (Cl<sup>-</sup>) estão muitas vezes presentes naturalmente nas camadas geológicas de campos de petróleo e podem constituir ambientes agressivos. Apesar de sua baixa resistência à corrosão, os aços ao carbono ainda são amplamente utilizados para a indústria de óleo e gás, sendo por muitas vezes, a opção mais conveniente, principalmente por causa de seu baixo custo e ampla disponibilidade. Entretanto, possuem baixo desempenho em relação à corrosão generalizada e em relação à corrosão por CO<sub>2</sub> (Gomes, 2005; Vecchia, 2012; Tavares, 2010).

As propriedades dos filmes de produto de corrosão formados na superfície do aço, os quais são geralmente constituídos por carbonato de ferro, FeCO<sub>3</sub>, também denominado Siderita, ou de carbonatos mistos, são determinantes na taxa de corrosão, uma vez que podem limitar ou não o transporte de espécies químicas envolvidas nas reações eletroquímicas (Tavares, 2010).

Embora muitos estudos sobre o mecanismo, fatores de influência, bem como as propriedades mecânicas dos filmes de produtos de corrosão por CO<sub>2</sub> já tenham sido realizados, a maioria das pesquisas foram focadas em pressões mais baixas de CO<sub>2</sub>, e poucos estudaram a corrosão dos aços sob condições de CO<sub>2</sub> supercrítico, em que a temperatura e a pressão são superiores a 31,1°C e 7,38 MPa, respectivamente, condições estas que estão presentes nas atividades e operações relacionadas com o armazenamento geológico de carbono. Além disso, não há ainda um consenso em relação a como o meio corrosivo, a pressão do CO<sub>2</sub>, a temperatura e a microestrutura do aço podem influenciar na formação e estabilidade do filme de produtos de corrosão. Por exemplo, observa-se grande variação nos valores obtidos de resistência à corrosão, por diferentes autores em aços ao carbono que tem composição e supostamente microestrutura similares, testados em condições corrosivas semelhantes (Gray, 1990; Remita, 1990). Raramente a

microestrutura do aço é referenciada nos trabalhos, pelos autores, que dão ênfase principalmente à composição química. Contudo, sabe-se que a microestrutura dos aços é dependente não só da composição química, mas também dos processos de fabricação utilizados, podendo-se assim se obter a mesma microestrutura a partir de diferentes composições químicas e vice-versa (Lopez, 2003).

A temperatura em um reservatório pode atingir em média 175°C, sendo que a temperatura máxima registrada em poços foi cerca de 280°C a uma profundidade de 7800m (Van Der Meer, 2005). A solubilidade do CO<sub>2</sub> na água diminui com o aumento da temperatura, considerando valores de temperaturas próximas de 100 a 150°C, mas após atingir este mínimo a solubilidade aumenta com a elevação da temperatura. Ou seja, sob este ponto de vista, até temperaturas de 100 a 150°C um aumento na temperatura levaria a uma diminuição na taxa de corrosão. Por outro lado, a temperatura acelera todos os processos envolvidos na corrosão: eletroquímicos, químicos, de transporte, entre outros. Portanto, na ausência de filmes de produtos de corrosão protetores, se esperaria, sob esta ótica, que a velocidade de corrosão aumentasse continuamente com a temperatura. Contudo, um aumento da temperatura pode proporcionar uma redução na taxa de corrosão se o filme formado for protetor. A temperatura que proporciona a formação de um filme protetor depende também da pressão. (Van Der Meer, 2005).

A pressão, da mesma forma que a temperatura, aumenta com a profundidade do reservatório e do poço, cujo gradiente hidrostático é de aproximadamente 10 MPa/km. A pressão em um reservatório pode atingir 70 MPa, sendo que a pressão máxima registrada em campo foi cerca de 140 MPa (Van Der Meer, 2005). Um aumento na pressão parcial do CO<sub>2</sub> leva a uma diminuição do pH, uma vez que influi na quantidade de CO<sub>2</sub> dissolvido na solução ou no meio corrosivo, aumentando a quantidade de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e acelerando a reação catódica, promovendo assim um aumento na taxa de corrosão. O ácido carbônico é um ácido fraco, o que significa que ele pode parcialmente se dissociar a íons de hidrogênio e bicarbonato, e o bicarbonato, pode se dissociar e formar um íon hidrogênio e um íon carbonato (Kahyarina, 2014). Lin et al (2006) observaram que as taxas de corrosão do aço ao carbono em pressões abaixo da pressão do ponto crítico (subcrítica) apresentaram valores mais elevados do que as taxas medidas em condições de pressões acima do ponto crítico (supercríticas) e atribuíram a este comportamento a formação de um filme de produto de corrosão sobre o aço mais denso a altas pressões, que conferiu

um bom recobrimento da superfície do aço protegendo-o, resultando em uma diminuição da espessura do filme e uma maior resistência à corrosão.

A composição química das águas de formação depende do reservatório e da localização do poço e contém diferentes tipos de sais, tais como: Cloreto de Sódio, (NaCl), Cloreto de Cálcio, (CaCl<sub>2</sub>), Cloreto de Magnésio, (MgCl<sub>2</sub>), Carbonato de Cálcio, (CaCO<sub>3</sub>), entre outros. O aumento da salinidade leva a uma diminuição da solubilidade do CO<sub>2</sub>, sendo que o sal monovalente, NaCl inibe mais a dissolução de CO<sub>2</sub> mais do que sal divalente. Ainda, dependendo do tipo de sal presente pode-se formar filmes de produtos de corrosão de propriedades diferentes, e compreender o papel de cada sal, na taxa de corrosão é igualmente importante. A presença de alta salinidade pode ainda proporcionar corrosão por pite que é mais crítica que corrosão uniforme produzida por meios ricos em CO<sub>2</sub>. Além da fase aquosa, quando injetado CO<sub>2</sub>, há a presença de uma segunda fase, que é a fase de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido (Hangx, 2005).

É neste contexto que se insere o presente trabalho, que visa contribuir para a compreensão do processo corrosivo e para a seleção de aços para revestimento de poços, em condições de armazenamento geológico de carbono, ou seja, em pressão acima da pressão crítica do CO<sub>2</sub> e em presença de duas fases (solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> supercrítico úmido).

## 2. OBJETIVOS

O objetivo principal do presente trabalho é investigar a resistência à corrosão dos aços SAE 1010, API K55 e API N80 em solução aquosa e em presença de CO<sub>2</sub> supercrítico, simulando meios corrosivos similares aos encontrados em poços de armazenamento de CO<sub>2</sub>.

### 2.1. Objetivos Específicos

- Investigar a corrosão por CO<sub>2</sub> dos aços SAE 1010, aço API K55, aço API N80, a alta pressão de CO<sub>2</sub> e em diferentes condições;
- Avaliar o comportamento corrosivo dos aços quando em contato com CO<sub>2</sub> supercrítico úmido e em soluções salinas saturadas com CO<sub>2</sub> empregando sais monovalente (NaCl 0,5 M) e divalente (CaCl<sub>2</sub>, 0,5 M), em 50°C e 90°C;
- Determinar a taxa de corrosão por medidas de perda de massa dos aços;
- Analisar os produtos de corrosão formados nas diferentes condições em termos de espessura, morfologia, estrutura e composição química;
- Avaliar por meio de técnicas eletroquímicas as propriedades dos filmes de produto de corrosão formados.

### **3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### **3.1. Dióxido De Carbono (CO<sub>2</sub>) e a Indústria do Petróleo**

O petróleo faz parte de diversos produtos do dia a dia. Nas refinarias, o óleo bruto passa por uma série de processos até a obtenção dos produtos derivados, como gasolina, diesel, lubrificantes, nafta, querosene de aviação. Outros produtos obtidos a partir do petróleo são os petroquímicos. Esse óleo de origem fóssil levou milhões de anos para ser formado nas rochas sedimentares, e se tornou a principal fonte de energia do mundo moderno. O consumo e a consequente queima de combustíveis fósseis são os maiores contribuintes para as emissões de gases do efeito estufa, sendo o CO<sub>2</sub> considerado o principal gás uma vez que apresenta o maior volume de emissão. Há de se salientar também que o processo de extração, transporte e processamento de petróleo e gás, gera também uma grande quantidade de CO<sub>2</sub>. O CO<sub>2</sub> também pode ser encontrado na forma natural em reservatórios que contém petróleo, como é o caso do Pré-Sal que contém elevados teores de CO<sub>2</sub>, ou ser intencionalmente injetado, como no caso do uso das tecnologias de Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) e de armazenamento geológico de carbono (CCS - *Carbon Capture and Storage*) (IPCC, 2007; Kermani 2003).

Alguns dados e informações resumidas sobre emissões de CO<sub>2</sub>, armazenamento geológico de carbono, EOR e Pré Sal são fornecidos nos itens a seguir.

##### **3.1.1. Emissões de CO<sub>2</sub> e a Indústria do Petróleo**

O CO<sub>2</sub> está presente na atmosfera e tem papel vital no meio ambiente como um componente necessário para o ciclo de vida de plantas e animais. Entretanto, devido às atividades industriais e queima de combustíveis fósseis, uma grande

quantidade de CO<sub>2</sub> é emitida de maneira artificial. A Figura 3.1 ilustra o aumento em escala global das emissões de CO<sub>2</sub>. Devido a essa crescente demanda global por energia, a concentração atmosférica de CO<sub>2</sub> já está em 397,80 ppm, com tendência de aumento (NOAA, 2014).

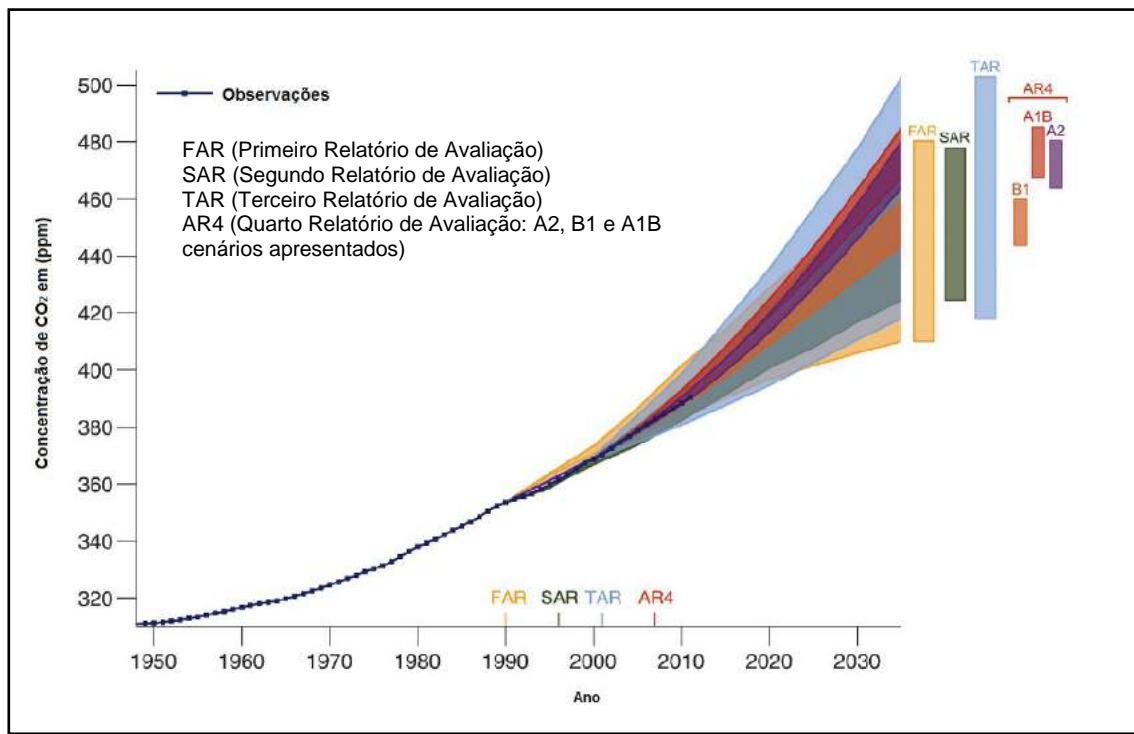


Figura 3.1- Emissões anuais de CO<sub>2</sub> medidos e previstos até 2013 e previstos por diferentes métodos para até 2030. (Adaptado de IPCC, 2013- Fourth Assessment Report (AR4)).

As projeções feitas, como ilustra a Figura 3.2, indicam que em 2030 esse aumento nas emissões de CO<sub>2</sub> pode chegar a 55% das emissões do ano de 2004 (Schaeffer, 2008; Costa, 2009). Caso as emissões de CO<sub>2</sub> continuem neste ritmo, a média de temperatura da Terra poderá aumentar de 1,5 a 4,5°C nos próximos cem anos (NOA, 2014). Assim, as mudanças climáticas promovidas pelo aquecimento global, devido ao aumento da concentração de gases de efeito estufa, especialmente o CO<sub>2</sub>, são uma das preocupações mais importantes que existem hoje em nível mundial, pois é sabido que suas consequências vão além dos limites das empresas e fronteiras dos países, afetando a economia global, o meio ambiente e a saúde da população.



Para tentar minimizar o impacto causado na atmosfera e alcançar níveis aceitáveis de CO<sub>2</sub>, pesquisadores concordam na necessidade de implementar de forma conjunta, três ações estratégicas de mitigação do CO<sub>2</sub>: (1) melhorar a eficiência na geração de energia; (2) implantar fontes de energia com menores níveis de emissão de CO<sub>2</sub>; e (3) capturar e armazenar o carbono (*Carbon Capture and Storage* – CCS). Não há dúvida que o sucesso depende da implementação coordenada dessas três opções (Bachu 2000; Figueroa, 2008).

Na Figura 3.2 se observa que as curvas históricas e previstas de gás natural (cor vermelha) e carvão (cor preta) se encontrarão próximas ao seu pico de produção no ano de 2050, o que torna indispensável a adoção em escala global de tecnologias capazes de viabilizar a utilização destas fontes de energia de maneira limpa.



Figura 3.2 - Diagrama mostrando a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera desde os níveis pré-industriais (ano 1850) e a quantidade de emissões previstas para o ano de 2100 (Houghton *et al.*, 1997 *apud* Ketzer, 2006).

Para manter as emissões em níveis atuais e assumindo um aumento de 100% nas emissões futuras até a metade deste século, será necessário impedir que 20 – 25 bilhões toneladas de CO<sub>2</sub> sejam emitidas a cada ano (Ketzer, 2006). Muitas alternativas têm sido propostas para reduzir e estabilizar as emissões de GEEs e, portanto, mitigar as mudanças climáticas. Entre estas alternativas destacam-se:

- Tecnologias mais eficientes para conversão e utilização de energia em todos os setores de uso final (transporte, indústria, edificações, agricultura);
- Tecnologias novas ou melhoradas para a utilização de fontes alternativas de energia com emissões mais baixas, ou mesmo nulas, de GEEs;
- Tecnologias para processos industriais de larga-escala para captura (separação, purificação e compressão) e armazenamento de CO<sub>2</sub> (CCS, do inglês *Carbon Capture and Storage*) (Schaeffer, 2007).

No que diz respeito ao sistema CCS, o armazenamento oceânico e geológico de CO<sub>2</sub> são os mais importantes em termos de capacidade. Ambas opções estão relacionadas com a captura de CO<sub>2</sub> de fontes estacionárias e seu armazenamento, evitando que o mesmo retorne para a atmosfera por milhares de anos (Ketzer, 2006). A curva de evolução da concentração atmosférica de CO<sub>2</sub> (cor azul) da Figura 3.2, mostra que o CO<sub>2</sub> alcançará uma concentração próxima de 550 ppm no ano de 2050 (Ketzer, 2006).

De acordo com o Ministério de Minas e Energia do Brasil (Resenha Energética Brasileira: exercício de 2009, p. 7), a expressiva participação da energia baseada em sistemas hídricos e o uso representativo de biomassa na matriz energética brasileira proporcionam indicadores de emissões de CO<sub>2</sub> bem menores do que a média mundial e dos países desenvolvidos. Além disso, o Brasil ainda apresenta relativo baixo consumo *per capita* de energia elétrica, se comparado aos países desenvolvidos, o que resulta, em parte, do nível de renda no país ser um terço mais baixo que a renda média destes países. Contudo, o desmatamento e as queimadas têm colocado o Brasil na condição de liderança entre os países em desenvolvimento que mais emitem gases de efeito estufa (CDES, 2010, p. 12). Além disso, o Brasil na última década vem aumentando a exploração e produção de petróleo e gás natural, especialmente se consideradas as novas reservas de petróleo das recentes descobertas nas camadas de Pré-Sal. Com essas reservas o Brasil tem potencial para estar entre os maiores produtores de petróleo no mundo e uma das consequências é o aumento das emissões de CO<sub>2</sub> derivado desta produção (Valle, 2011).

### 3.1.2. CO<sub>2</sub> e Armazenamento Geológico de Carbono

De forma sucinta, a tecnologia de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> consiste de três etapas básicas: (a) captura de CO<sub>2</sub> desde diferentes fontes de emissão (por exemplo, plantas geradoras de eletricidade a base de carvão, gás ou petróleo; empresas produtoras de cimento, de aço ou de ferro; refinarias, entre outras fontes); (b) comprimir e transportar o CO<sub>2</sub> capturado; e (c) finalmente injetar e armazenar o CO<sub>2</sub> em diferentes reservatórios geológicos (por exemplo, em aquíferos salinos localizados a grandes profundidades na terra, poços de petróleo ou de gás esgotados, poços no oceano a grandes profundidades) (Bachu, 2002), (Imperial College London, 2013).

A Agência Internacional de Energia (IEA) considera a captura e armazenamento de carbono (CCS) uma parte crucial dos esforços mundiais para limitar o aquecimento global reduzindo os gases de efeito estufa (GEE). A IEA estima que as emissões possam ser reduzidas a um nível adequado através da ampla utilização de tecnologias energéticas de baixo carbono, como o CCS, que poderá contribuir com cerca de um quinto das reduções de emissões neste cenário. Alcançar esse objetivo, no entanto, exige que cerca de 100 projetos de CCS possam ser implementados até 2020, e mais de 3000 projetos até 2050 (OECD/IEA, 2014).

O armazenamento de CO<sub>2</sub> em reservatórios de óleo maduros (em fase final de exploração) tem sido considerado como uma das opções mais econômicas, apesar dos aquíferos salinos profundos terem maior potencial de armazenamento de CO<sub>2</sub>, entre os meios existentes. Isto ocorre porque a infraestrutura subterrânea e de superfície como poços, equipamentos e gasodutos existentes nestes reservatórios constitui-se em benefícios econômicos, pois os mesmos estão disponíveis no local de injeção de CO<sub>2</sub> e podem ser usados com pequenas modificações dos equipamentos (Li et al., 2006).

O armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> eficiente depende de uma combinação de mecanismos de aprisionamentos físicos e geoquímicos, os quais controlam a migração do CO<sub>2</sub> injetado (Li et al., 2006). O conhecimento da interação do CO<sub>2</sub> com a rocha do reservatório e com os materiais dos poços (aço e cimento) é de fundamental importância para que se garanta que o CO<sub>2</sub> possa ficar armazenado com segurança por tempos relativamente longos (Bachu, 2000). É importante

mencionar que existem tecnologias para realizar esse tipo de operação e também existem vários projetos de armazenamento geológico – em diferentes escalas – já operando em todo o mundo com diferentes graus de avanço. Por exemplo, os projetos dos Estados Unidos, Holanda, Noruega, entre outros. Globalmente, existem 12 projetos de CCS em operação integrada em larga escala, com mais dez em construção. Os 22 projetos em operação ou em construção em 2014, representam um aumento de mais de 50% desde 2011. A capacidade total de captura de CO<sub>2</sub> desses 22 projetos deverá ser de cerca de 40 milhões de toneladas por ano. Há outros 34 projetos integrados, em grande escala, em vários estágios de planejamento e de desenvolvimento, dos quais seis podem tomar uma decisão final de investimento ao longo de 2014 (<http://www.globalccsinstitute.com>).

O Quadro 3.1 fornece uma visão de 12 projetos integrados considerados de larga escala, identificados pelo Instituto Global CCS (<http://www.globalccsinstitute.com>) em todo o mundo. Projetos integrados em grande escala são definidos como aqueles que envolvem a captura, transporte e armazenamento de CO<sub>2</sub> em uma escala de: pelo menos 800 mil toneladas de CO<sub>2</sub> por ano para uma usina de energia à base de carvão, ou pelo menos 400 mil toneladas de CO<sub>2</sub> por ano para outras instalações industriais que tem emissões expressivas (incluindo a geração de energia à base de gás natural).

O armazenamento geológico de carbono pode ser feito conjuntamente com a recuperação avançada de óleo (OECD/IEA, 2014), conforme apresentado no item 3.1.3 (IEA - *International Energy Agency*, 2014, p. 6).

Quadro 3.1- Projetos integrados considerados de larga escala de armazenamento geológico de carbono. Adaptado de <http://www.globalccsinstitute.com>.

Nome do Projeto	Local	Tipo de Captura	Tipo de Transporte	Informações relativas ao transporte	Tipo de Armazenamento	Detalhes de Armazenamento	Indústria
Planta Val Verde de Gás Natural	Estados Unidos	Captura pré-combustão (processamento de gás natural)	Dutos	Onshore to onshore Dutos 101 - 150km	Recuperação Avançada de Hidrocarbonetos	Utilização de CO <sub>2</sub> na Recuperação Avançada de Petróleo	Processamento De Gás Natural
Projeto Snøhvit de Armazenamento de CO <sub>2</sub>	Noruega	Captura pré-combustão (processamento de gás natural)	Dutos	Onshore to offshore Dutos 151-200km	Armazenamento Geológico Específico	Formações Offshore aquíferos salinos profundos	Processamento de Gás Natural
Projeto Sleipner-Armazenamento de CO <sub>2</sub>	Noruega	Captura pré-combustão (processamento de gás natural)	Sem transporte necessário (i.e. injeção direta)	Injeção Direta	Armazenamento Geológico Específico	Formações Offshore aquíferos salinos profundos	Processamento De Gás Natural
Planta de Gás Shute Creek	Estados Unidos	Captura pré-combustão (processamento de gás natural)	Dutos	Onshore to onshore Dutos >400 km	Recuperação Avançada de Hidrocarbonetos	Utilização de CO <sub>2</sub> na Recuperação Avançada de Petróleo	Processamento de Gás Natural
Projeto Petrobras CCS/EOR Campo de Petróleo de Lula	Brasil	Captura pré-combustão (processamento de gás natural)	Sem transporte necessário (i.e. injeção direta)	Injeção Direta	Recuperação Avançada de Hidrocarbonetos	Utilização de CO <sub>2</sub> na Recuperação Avançada de Petróleo	Processamento de Gás Natural
Planta de Gás de Lost Cabin	Estados Unidos	Captura pré-combustão (processamento de gás natural)	Dutos	Onshore to onshore Dutos	Recuperação Avançada de Hidrocarbonetos	Utilização de CO <sub>2</sub> na Recuperação Avançada de Petróleo	Processamento de Gás Natural
In Salah Armazenamento de CO <sub>2</sub>	África	Captura pré-combustão (processamento de gás natural)	Dutos	Onshore to onshore Dutos	Armazenamento Geológico Específico	Formações Offshore salinos profundos	Processamento de Gás Natural
Grandes Planícies SynFuel Planta e Weyburn-Midale Projeto	Canadá	Captura de pré-combustão (gaseificação)	Dutos	Onshore to onshore Dutos 301 - 350km	Recuperação Avançada de Hidrocarbonetos	Utilização de CO <sub>2</sub> na Recuperação Avançada de Petróleo	Gás Natural Sintético
Projeto Enid fertilizantes CO <sub>2</sub> -EOR	Estados Unidos	Separação industrial	Dutos	Onshore to onshore Dutos 201-250km	Recuperação Avançada de Hidrocarbonetos	Utilização de CO <sub>2</sub> na Recuperação Avançada de Petróleo	Produção de Fertilizantes
Coffeyville Usina de Gaseificação	Estados Unidos	Separação industrial	Dutos	Onshore to onshore Dutos 101-150km	Recuperação Avançada de Hidrocarbonetos	Utilização de CO <sub>2</sub> na Recuperação Avançada de Petróleo	Produção de Fertilizantes
Planta de século	Estados Unidos	Captura pré-combustão (processamento de gás natural)	Dutos	Onshore to onshore Dutos 251 - 300km	Recuperação Avançada de Hidrocarbonetos	Utilização de CO <sub>2</sub> na Recuperação Avançada de Petróleo	Processamento de Gás Natural
Da Air Products de vapor Projeto de metano Reformadores EOR	Estados Unidos	Separação industrial	Dutos	Onshore to onshore Dutos 101-150km	Recuperação Avançada de Hidrocarbonetos	Utilização de CO <sub>2</sub> na Recuperação Avançada de Petróleo	Produção de Hidrogênio

### 3.1.3. CO<sub>2</sub> na Recuperação Avançada de Óleo (EOR)

Para a extração de hidrocarbonetos é necessária a utilização de uma série de métodos artificiais ou não (geralmente chamados de métodos de recuperação) para que o fluido se desloque através do meio poroso e suba pelo poço até a superfície. Esses métodos são classificados em métodos de recuperação primária, secundária ou terciária (também chamados de recuperação avançada), conforme o tipo de interação necessária para o deslocamento do fluido, sendo que mais de um método pode ser aplicado ao longo da vida de um poço/reservatório. A recuperação primária utiliza métodos naturais e artificiais que utilizam bombeio para trazer o fluido até a superfície, enquanto a recuperação secundária utiliza técnicas que aumentam a pressão do reservatório envolvendo interação puramente mecânica (Thomas, 2004).

Como uma percentagem considerável de Hidrocarbonetos (HC) não é recuperável por métodos primários e secundários, devido à alta viscosidade do fluido e às elevadas interações interfaciais, utiliza-se a recuperação avançada, que faz uso de métodos térmicos, métodos miscíveis ou de métodos químicos. Nos métodos térmicos se reduz a viscosidade dos óleos mais pesados aumentando a mobilidade dos mesmos. A injeção de vapor de água é o mais comum. Os métodos miscíveis atuam na redução das tensões interfaciais por meio da injeção de fluidos miscíveis ao óleo como o CO<sub>2</sub>, o GLP (gás liquefeito de petróleo), álcool, etc. Como muitas vezes o fluido injetado é muito caro usa-se a alternância da injeção de água, por exemplo. A injeção alternada de CO<sub>2</sub> e água tem se mostrado um método com um bom fator de recuperação, sendo recomendável a sua aplicação em reservatórios com óleo de grau 25° API. O CO<sub>2</sub> tem sido usado nas operações de EOR na indústria de petróleo há mais de 40 anos (Bachu, 2000).

A recuperação avançada de petróleo por meio de injeção de CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>-EOR) tem recebido maior atenção nos últimos anos, pois tem sido visto como veículo para implantação antecipada de CCS se o CO<sub>2</sub> utilizado for capturado de fontes antropogênicas, podendo assim ajudar a reduzir as emissões de gases de efeito estufa na atmosfera. Isto poderia constituir um meio também importante para compensar em parte o custo de captura de CO<sub>2</sub> e a unidade de transporte de CO<sub>2</sub>, facilitando o desenvolvimento da infraestrutura e uma maior compreensão a respeito

do armazenamento geológico. Assim a recuperação avançada de óleo pode combinar, em algumas situações, objetivos econômicos e ambientais (Bachu, 2000).

No entanto, questões importantes precisam ser abordadas para garantir que o armazenamento de CO<sub>2</sub> através de EOR possa ser eficaz na retenção de CO<sub>2</sub> injetado e resultar em reduções de emissões globais, como por exemplo, o conhecimento dos efeitos do CO<sub>2</sub> no reservatório e nos materiais utilizados na construção de poços (aço e cimento) em longo prazo (Bachu, 2000). O CO<sub>2</sub> na recuperação avançada de óleo (EOR) é usado no estado supercrítico para extrair o máximo possível de óleo dos reservatórios. Um exemplo de projeto de CO<sub>2</sub>-EOR em grande escala é o que está sendo desenvolvido em Weyburn em Saskatchewan, no Canadá, desde 2000 (ver Quadro 3.1). Neste projeto, o CO<sub>2</sub> utilizado provém uma planta de gaseificação de carvão o qual é transportado por meio de um gasoduto (*pipeline*) por uma distância de mais de 300 km. A primeira fase teve início no final de 2000 com a injeção de 5.000 toneladas por dia de CO<sub>2</sub> (95% de pureza) (Global CCS; IEA, 2012).

Por fim, os métodos químicos de EOR envolvem certa interação química entre o fluido injetado e o fluido do reservatório. A injeção de polímeros, soluções alcalinas e soluções com tensoativos são alguns exemplos de fluido que são injetados (Thomas, 2004).

#### **3.1.4. CO<sub>2</sub> no Pré-Sal**

O Pré-Sal é uma sequência de rochas sedimentares formadas há mais de 100 milhões de anos no espaço geográfico criado pela separação do antigo continente Gondwana. Mais especificamente, pela separação dos atuais continentes, Americano e Africano, que começou há cerca de 150 milhões de anos. Entre os dois continentes formaram-se, inicialmente, grandes depressões que deram origem a grandes lagos. Ali foram depositadas, ao longo de milhões de anos, as rochas geradoras de petróleo do Pré-Sal. Como todos os rios dos continentes que se separavam corriam para as regiões mais baixas, grandes volumes de matéria orgânica foram ali se depositando. À medida que os continentes se distanciavam, os materiais orgânicos, então acumulados nesse novo espaço, foram sendo cobertos pelas águas do Oceano Atlântico, que então se formava. Dava-se início à formação de uma camada de sal que atualmente chega até 2 mil metros de espessura. Essa

camada de sal depositou-se sobre a matéria orgânica acumulada, retendo-a por milhões de anos, até que processos termoquímicos a transformassem em HC, (petróleo e gás natural) (PETROBRAS).

O termo Pré-Sal então se refere a um conjunto de rochas localizadas em águas ultra profundas, com potencial para a geração e acúmulo de petróleo. Convencionou-se chamar de Pré-Sal, porque forma um intervalo de rochas que se estende por baixo de uma extensa camada de sal, como ilustra a Figura 3.3, que em certas áreas da costa atinge espessuras de até 2.000 m. O termo Pré é utilizado porque, ao longo do tempo, essas rochas foram sendo depositadas antes da camada de sal. A profundidade total dessas rochas, que é a distância entre a superfície do mar e os reservatórios de petróleo abaixo da camada de sal, pode chegar a mais de 7 mil metros (PETROBRAS).

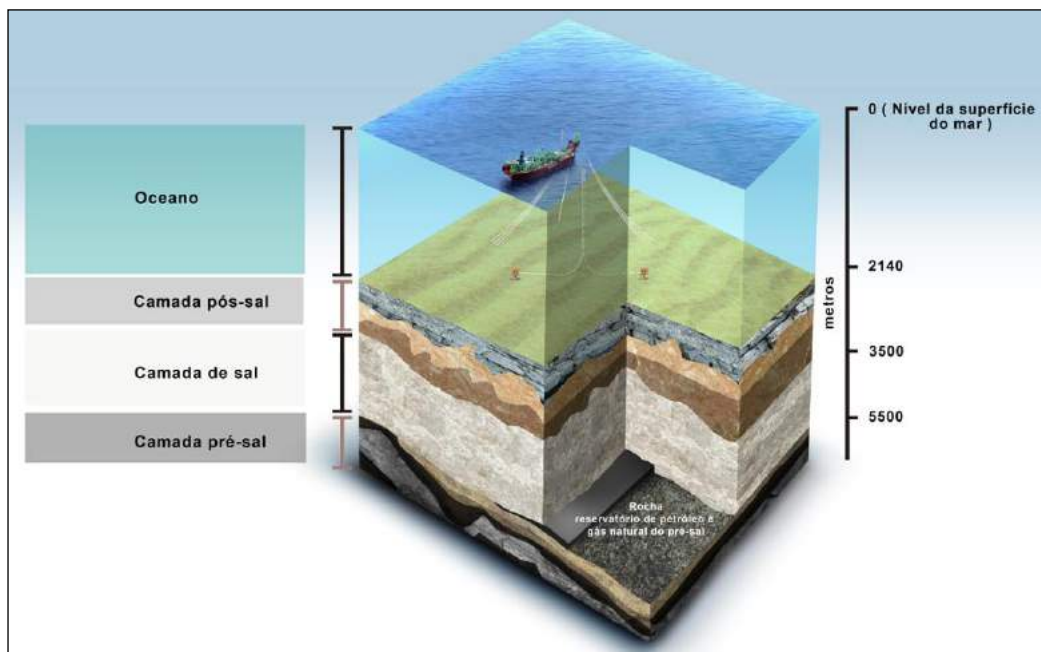


Figura 3.3 - Ilustração das camadas, Pós-Sal, sal e Pré-Sal. (<http://diariodopresal.wordpress.com/>).

As maiores descobertas de petróleo, no Brasil, foram feitas pela Petrobras na camada Pré-Sal, localizada entre os estados de Santa Catarina e Espírito Santo, onde se encontram grandes volumes de óleo leve. Na Bacia de Santos, por exemplo, o óleo identificado no Pré-Sal tem uma densidade de 28,5<sup>o</sup> API, baixa acidez e baixo teor de Enxofre, (S). São características de um petróleo de alta qualidade e maior valor de mercado. O Brasil começou a produzir o Pré-Sal em



2008, superando a expectativa de 100 milhões de barris de petróleo, e em 2017, a Petrobras estima alcançar um milhão de barris por dia (PETROBRAS).

Dependendo da localização do poço, o conteúdo de CO<sub>2</sub> presente nas correntes de gás natural, no Pré-Sal é elevado, podendo ser superior a outros campos petrolíferos, cuja concentração média de CO<sub>2</sub> é de 5%. Para evitar que todo esse gás seja emitido para a atmosfera, uma solução é a reinjeção do CO<sub>2</sub> nos próprios reservatórios. Porém, para isso é necessário primeiramente realizar a separação do CO<sub>2</sub>. A técnica de reinjeção alternada do CO<sub>2</sub> e água trazem também benefícios econômicos uma vez que aumenta o fator de recuperação do óleo pelo aumento da pressão dos poços (de todo o petróleo incrustado nas rochas, somente cerca de 30%, em média, pode ser retirado por métodos convencionais). A reinjeção de CO<sub>2</sub> já está sendo aplicada no campo de Lula, na bacia de Santos. O volume recuperável apenas com os Campos de Lula e Sapinhoá equivale a todo o volume de petróleo e gás já produzido pela Petrobras, desde a sua fundação até 2011 (PETROBRAS).

A corrosão é também um obstáculo a ser enfrentado para a perfuração dos poços no pré-sal. Os tubos e as válvulas instaladas no fundo do mar terão de resistir à alta concentração de CO<sub>2</sub> e enxofre de alguns poços, e à agressividade química do sal. A resistência do aço contra possíveis trincas, no ambiente do pré-sal, deverá ser aumentada, com a introdução no mercado, de novas tecnologias. Outro importante desafio é compreender melhor a formação geológica do petróleo e do gás do pré-sal. O sucesso da exploração dos novos campos depende de uma maior familiaridade com as tão particulares características das rochas carbonáticas microbianas brasileiras, as únicas no mundo que alojam hidrocarbonetos. É preciso investigar mais sobre essas rochas e as três camadas rochosas onde estão o petróleo e o gás do pré-sal: rocha geradora, rocha reservatório e rocha selante (camada de sal) (Gouveia, 2010).

### **3.2. Propriedades do CO<sub>2</sub> em Condições de Reservatório**

A profundidade dos reservatórios de Hidrocarbonetos (HC) pode ir até cerca de 6000-7000 m. No entanto, Van der Meer (2005) cita que a profundidade média de 12.018 reservatórios de petróleo no mundo é aproximadamente de 1500 m, independente da idade e localidade, sendo que 80% desses reservatórios estão a

uma profundidade abaixo de 800 m. A pressão e a temperatura aumentam com a profundidade do reservatório. Supondo um gradiente geotérmico médio de 30°C/km e um gradiente hidrostático de 10 MPa/km, a temperatura e a pressão em um reservatório podem atingir 175°C e 70 MPa, respectivamente. No entanto, a temperatura máxima registrada em poços foi cerca de 280°C, a uma profundidade de 7800 m, e a pressão máxima foi cerca de 140 MPa (Van Der Meer, 2005).

Há também um aumento da salinidade da água com a profundidade do reservatório. Os gradientes de salinidade variam entre 0,07 e 0,25 g/L.m, embora em muitos casos, a salinidade não é linearmente relacionada com a profundidade. A salinidade da água contida nos poros da rocha varia desde a faixa de água doce para salmouras com concentrações próximas a 300 g/L. No entanto, como a água salgada é mais pesada do que a água doce, o gradiente hidrostático é normalmente maior que 10 MPa/km (Van Der Meer, 2005).

O estado físico do CO<sub>2</sub> varia com a temperatura e com a pressão do reservatório ou do poço, que por sua vez dependem da profundidade do mesmo, como mostra o diagrama de fases da Figura 3.4.

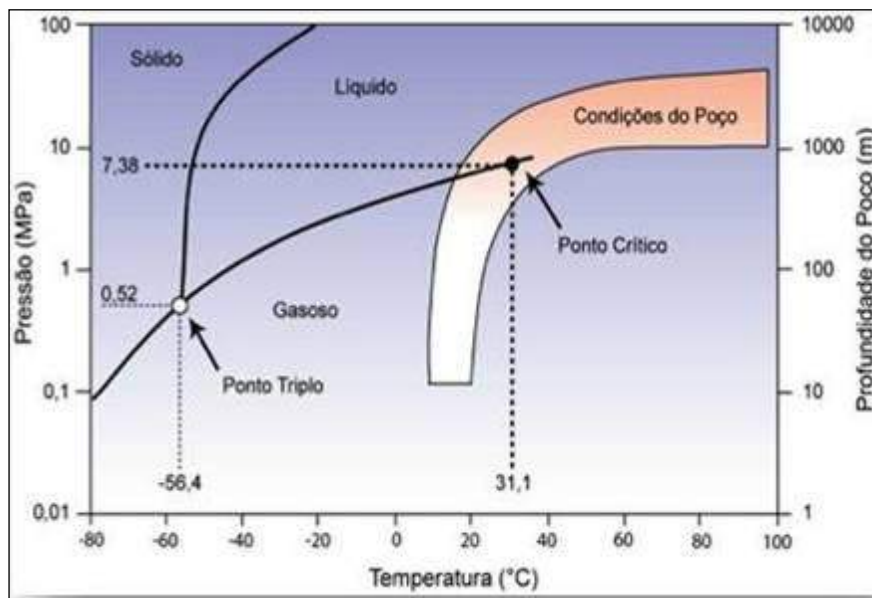


Figura 3.4 - Diagrama de fases do CO<sub>2</sub>(Van Der Meer et al. (2005), adaptado por Dalla Vecchia (2009).

Para armazenamento geológico de carbono em grandes quantidades é interessante que o CO<sub>2</sub> esteja no estado supercrítico, cuja temperatura crítica é 31,1°C e a pressão crítica é 7,38 MPa. O estado supercrítico foi descoberto em 1822

pelo Barão Gagniard de la Tour. Mais tarde, Hannay e Hogarth demonstraram que os fluidos supercríticos apresentam certas propriedades de solventes líquidos regulares (Bachu, 2002).

Por definição, um fluido supercrítico refere-se ao estado da matéria acima de certa temperatura crítica ( $T_c$ ) e pressão crítica ( $P_c$ ). Acima deste ponto, qualquer diferença entre as fases líquida e gasosa, desaparece. O fluido supercrítico não pode ser liquefeito através do aumento de pressão, nem pode ser transformado a gás por aumento da temperatura. Assim, em um fluido supercrítico, propriedades fundamentais, tais como difusividade, densidade e constante dielétrica podem ser modificadas alterando-se a pressão e/ou a temperatura, sem cruzar quaisquer limites de fase. Em termos simples, o  $\text{CO}_2$  como fluido supercrítico exibe propriedades semelhantes a um líquido, sendo que a temperatura crítica para o  $\text{CO}_2$  é próxima da temperatura ambiente ( $31,1^\circ\text{C}$ ). Alterações na densidade do  $\text{CO}_2$  como fluido supercrítico permitem controlar reações químicas ajustando propriedades físicas, tais como a capacidade do solvente, a difusividade, e a viscosidade. Embora este solvente apresente muitas propriedades desejáveis, é um solvente muito "fraco". Isto é, a polaridade, a constante dielétrica e o momento de dipolo são menores do que a maioria dos solventes orgânicos convencionais apresenta. Consequentemente, muitos compostos orgânicos são apenas levemente solúveis ou mesmo insolúveis em  $\text{CO}_2$  supercrítico (Cailly, 2005).

Como comentado anteriormente, a temperatura crítica de  $\text{CO}_2$  é de  $31,1^\circ\text{C}$  e a sua pressão crítica é  $7,38\text{ MPa}$ . A uma profundidade, a cerca de  $800\text{-}850\text{ m}$  a temperatura no subsolo e a pressão, são tais que, o  $\text{CO}_2$  encontra-se no estado supercrítico, possuindo uma compressibilidade semelhante à de um gás e densidade maior que a da água líquida. A densidade deste fluido, em condições normais, é de  $1,87\text{ kg m}^{-3}$ , enquanto que nas condições da maioria dos locais empregados para o armazenamento geológico de  $\text{CO}_2$ , fica na faixa de  $600\text{ a }800\text{ kg m}^{-3}$ . A Figura 3.5 mostra as variações da densidade do  $\text{CO}_2$  em função da temperatura e da pressão. A viscosidade do fluido supercrítico diminui com o aumento da temperatura e da pressão e devido também ao aumento da profundidade do reservatório, como mostrado na Figura 3.6. Um fluido menos viscoso migra mais facilmente pelos poros da rocha, facilitando assim o seu deslocamento pelo reservatório (Bachu, 2009; Ketzer, 2006).

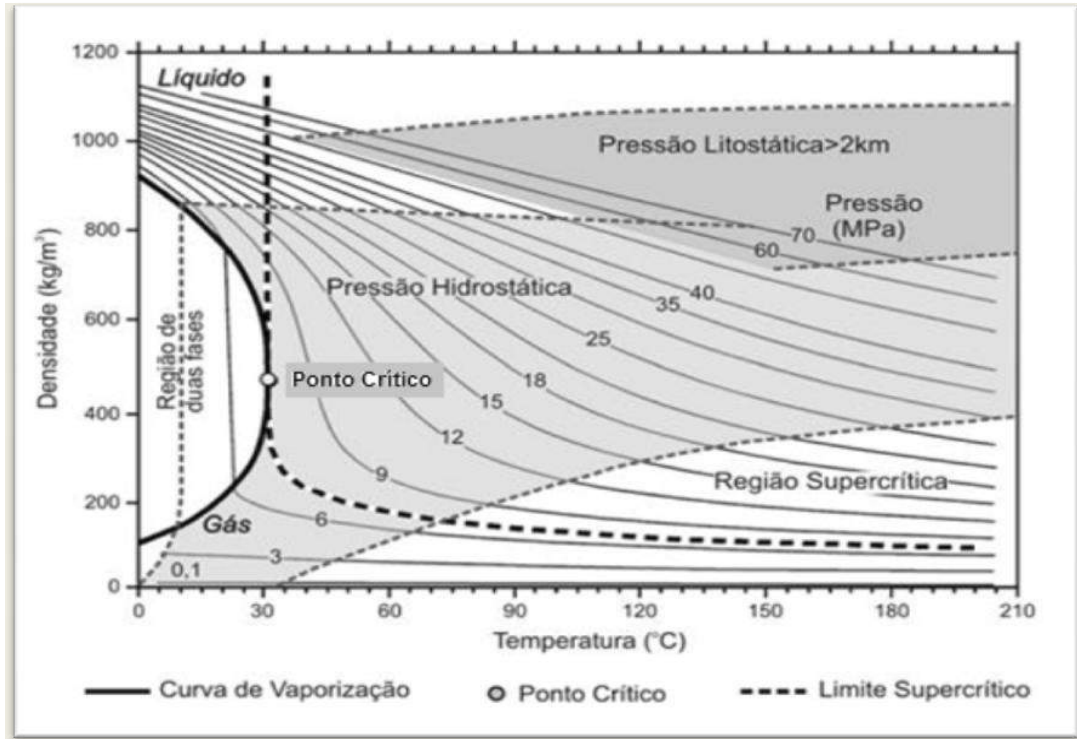


Figura 3.5 - Densidade do CO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas e pressões ( $\rho$ ; Corresponde ao ponto crítico). (Van Der Meer, 2005- Adaptado por Tavares, 2010).

Para fins de aprisionamento geológico, quanto maior a densidade do CO<sub>2</sub> mais difícil será a migração do gás para a superfície, e mais eficiente será o processo de armazenamento. Contudo, nas formações rochosas não se encontra apenas rochas e minerais, há também a presença de água e agentes biológicos que influenciam as propriedades e consequentemente o comportamento do CO<sub>2</sub> (Bachu, 2009).

Nas formações geológicas, a água (salina ou não) está submetida a elevadas temperaturas, muitas vezes superiores a 100°C. Entretanto, a água permanece no estado líquido devido às condições de pressão hidrostática em profundidades elevadas. Em condições de reservatório, H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> são dois fluidos imiscíveis, o que significa geralmente que o CO<sub>2</sub> irá ficar em cima, devido à diferença de densidade entre o CO<sub>2</sub> e a H<sub>2</sub>O. No entanto, na interface de contato entre esses dois fluidos ocorre a dissolução do CO<sub>2</sub> para dentro da água, e também da água para o CO<sub>2</sub> pode acontecer. Portanto, em condições de armazenamento geológico, usualmente duas fases coexistem, CO<sub>2</sub> supercrítico úmido e solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub>. Entretanto, na fase rica em água, a água exibe um

comportamento de mistura não ideal, não obedecendo a Lei de Henry (Spycher, 2003; King, 1992).

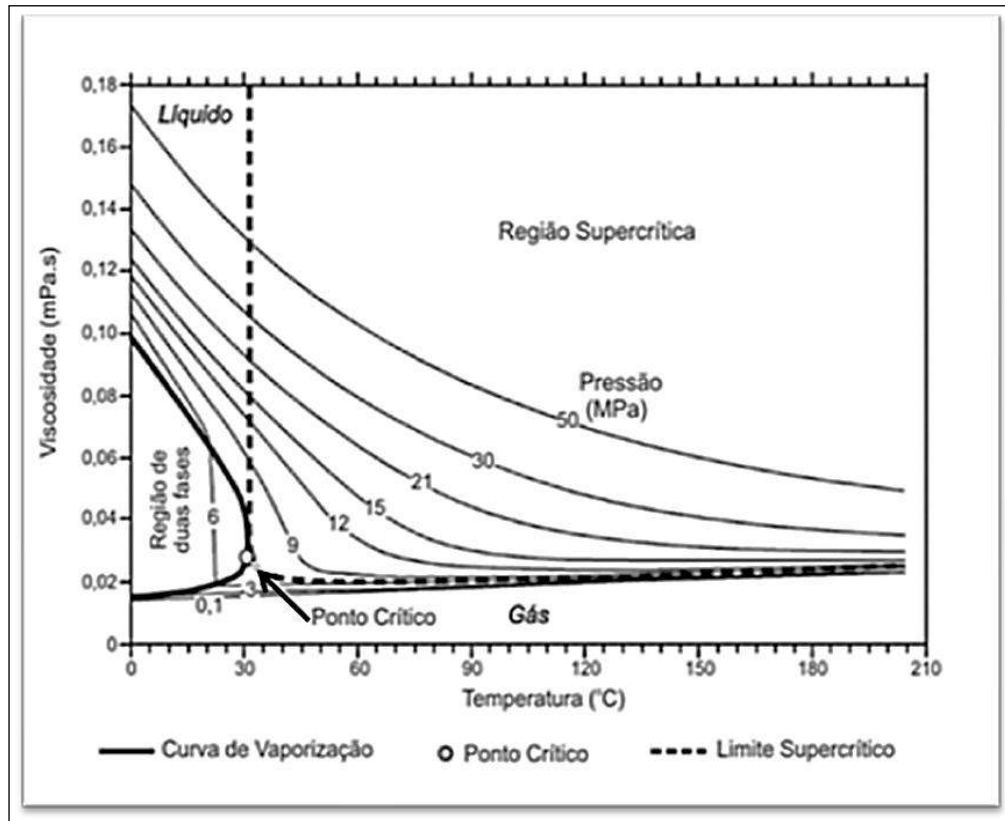


Figura 3.6 - Viscosidade do CO<sub>2</sub> em função da temperatura para diferentes pressões. (o; Corresponde ao ponto crítico). (Van Der Meer, 2005- Adaptado por Tavares, 2010).

As propriedades destas misturas (H<sub>2</sub>O CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl, H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl-CaCO<sub>3</sub>) tem sido modeladas utilizando equações de estado, sendo que os modelos de Duan e Sun, 2003 tem sido amplamente utilizados para este fim.

A dependência da solubilidade do CO<sub>2</sub> em água pura com a temperatura e a pressão é mostrada na Figura 3.7 e na Figura 3.8, respectivamente. Para pressões acima da pressão crítica, a solubilidade do CO<sub>2</sub> na água diminui com o aumento da temperatura, considerando valores de temperaturas próximas de até 100 a 150°C, mas após atingir este mínimo de solubilidade, a solubilidade aumenta com a elevação da temperatura. A solubilidade do CO<sub>2</sub> aumenta significativamente com o aumento da pressão. Como comentado anteriormente, as águas de formação são salinas, contendo diferentes tipos de sais, tais como: NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, entre outros. O aumento da salinidade da solução aquosa leva a uma diminuição da

solubilidade do  $\text{CO}_2$ , como ilustra a Figura 3.9, aumentando com a elevação da temperatura e pressão (Hangx, 2005; Duan, 2002). A magnitude deste efeito é determinada pela natureza e concentração do sal. Soluções de sais monovalentes, por exemplo,  $\text{NaCl}$  ou Cloreto de Potássio,  $\text{KCl}$ , inibem a dissolução de  $\text{CO}_2$  mais do que as soluções de sais divalentes, por exemplo,  $\text{CaCl}_2$  ou  $\text{MgCl}_2$ . Nota-se também, que entre os sais monovalentes, o  $\text{NaCl}$  pode inibir mais a solubilidade de  $\text{CO}_2$  do que  $\text{KCl}$ . Esta discrepância não é observada entre os diferentes sais de cloretos bivalentes e sais de sulfatos,  $(\text{SO}_4^{-2})$  (Hangx, 2005).

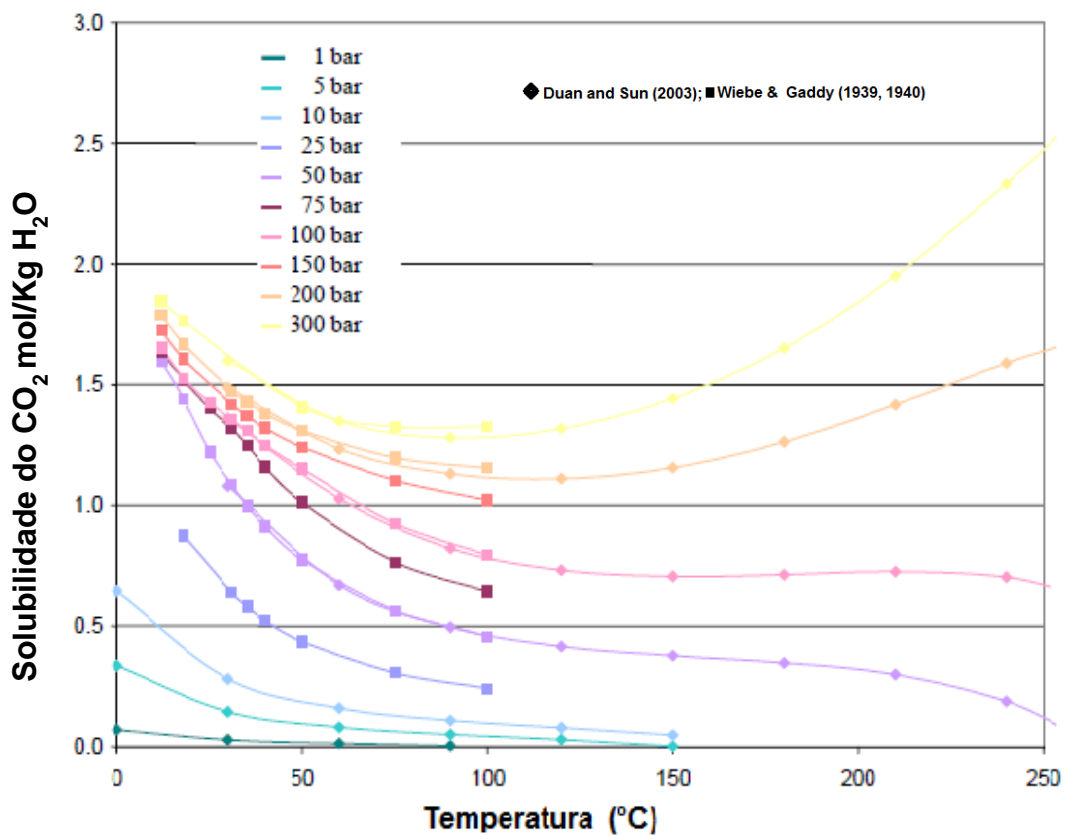


Figura 3.7 - Dados experimentais e de modelagem da solubilidade do  $\text{CO}_2$  em água em função da temperatura para diferentes pressões (Hangx, 2005).

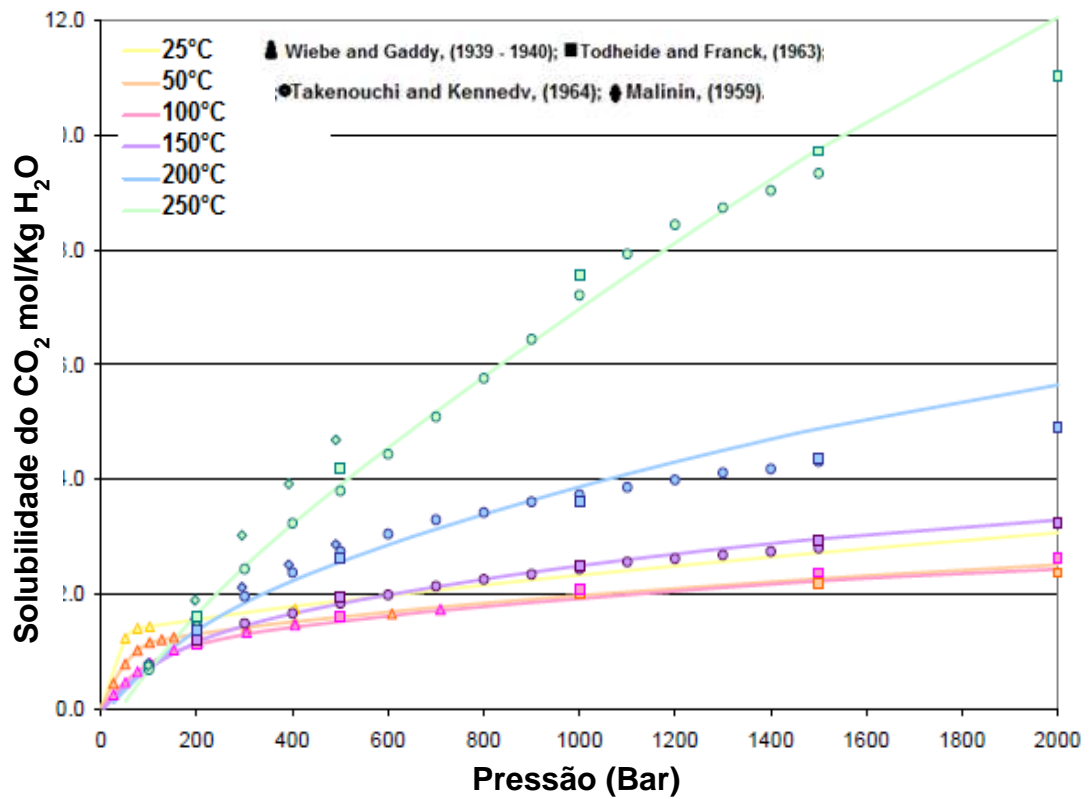


Figura 3.8 - Dados experimentais e de modelagem da solubilidade do CO<sub>2</sub> em água em função da pressão para diferentes temperaturas (Hangx, 2005).

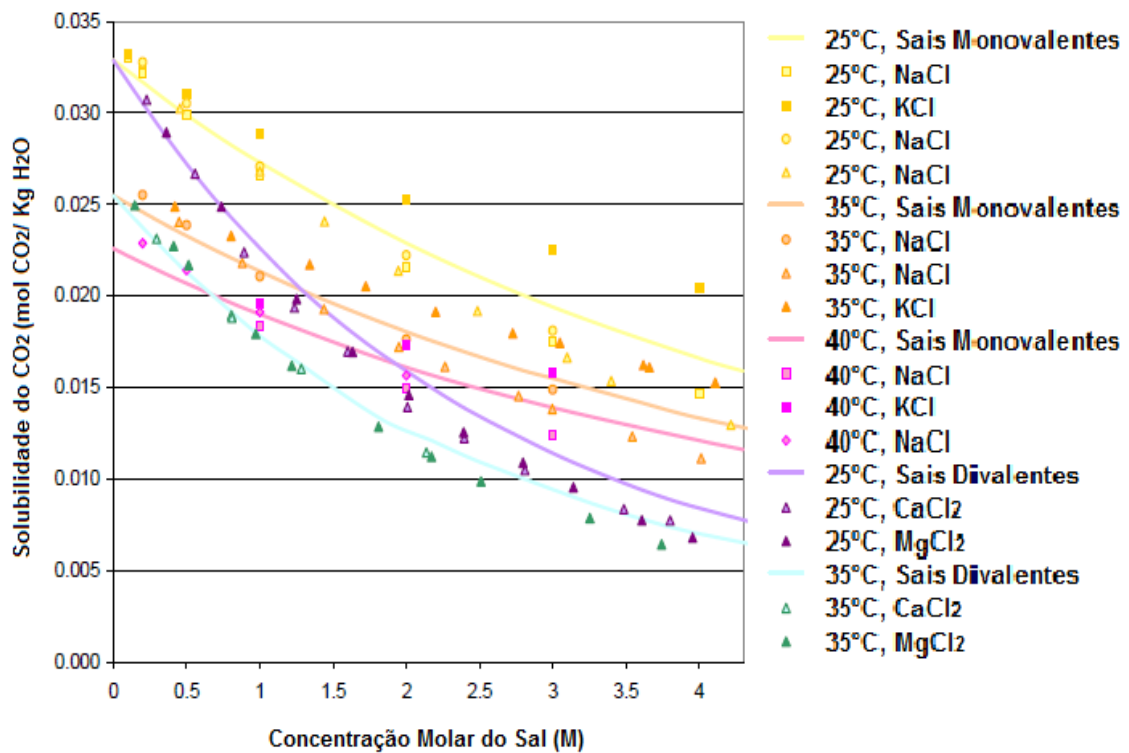


Figura 3.9 - Dados experimentais e de modelagem da solubilidade do CO<sub>2</sub> em função da salinidade (Hangx, 2005).

### 3.3. Poços: Aspectos Gerais de Construção, Materiais e Integridade em Presença de CO<sub>2</sub>

#### 3.3.1. Aspectos Gerais de Construção de Poços

As duas principais etapas envolvidas na construção de poços na indústria de petróleo são a perfuração das formações geológicas e a completação, as quais são realizadas em fases dependendo da profundidade do poço. A perfuração das formações é realizada com brocas rotativas usando fluido de perfuração conhecido como lama (como por exemplo, bentonita) a qual remove a rocha cortada (cascahos), trazendo-a para a superfície. Após a perfuração de uma dada seção do poço, a broca é removida, mas a lama de perfuração não, pois a mesma dá sustentação para que as formações perfuradas não desmoronem (Oliveira, 2004; Thomas, 2001; Bensted, 1995; Nelson, 1990; Lécolier 2007).

A etapa de completação dos poços consiste na inserção do tubo ou coluna de revestimento de aço (*casing*), que podem ter diferentes dimensões e propriedades, seguida da cimentação, do espaço anular entre a formação rochosa e o tubo de revestimento. A cimentação é realizada por meio do bombeamento de uma pasta de cimento fresca, (cimento especial para poços, água e aditivos), por dentro do tubo de revestimento, de tal modo que a pasta de cimento fluida, sobe por diferença de pressão por meio do espaço anular, entre a parede externa do tubo e a parede da perfuração, como ilustra a Figura 3.10 (Oliveira, 2004; Thomas, 2001; Nelson, 1990; Cailly, 2005 e Lécolie, 2007).

O revestimento é o principal componente estrutural do poço e tem várias funções importantes, entre elas, impede o desabamento das paredes da formação rochosa para dentro do poço e isola as diferentes formações para impedir o fluxo de fluido. A coluna de revestimento ainda constitui um meio de garantir o acesso e funcionalidade de equipamentos de controle de pressão de superfície e equipamentos de produção para o fundo do poço. Os tubos de aço para revestimento de poços estão disponíveis em uma variedade de tamanhos e de materiais, conforme será discutido posteriormente (Thomas, 2001; Lécolier 2007).



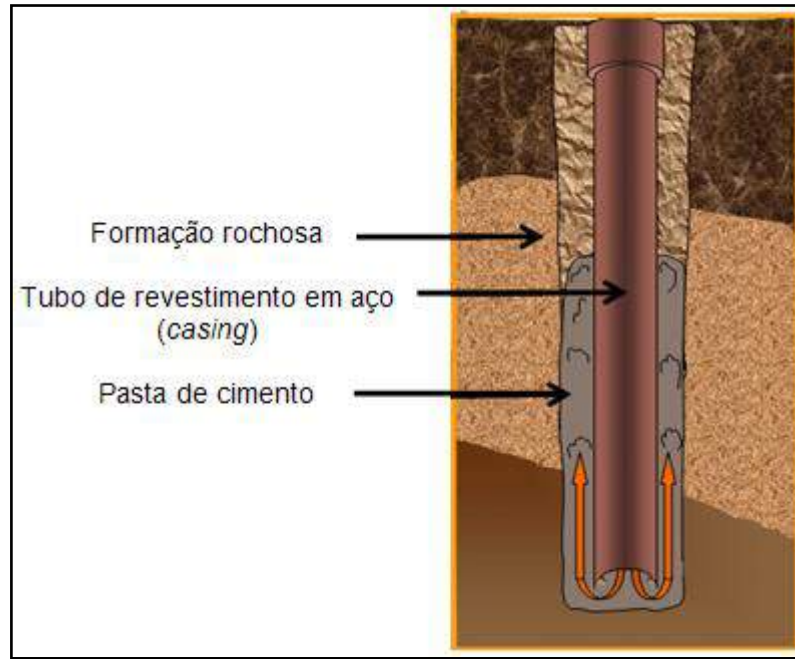


Figura 3.10 - Ilustração de como é realizada a cimentação de um poço de petróleo. Adaptado de Powerflex ([www.powerflexcementers.com/services](http://www.powerflexcementers.com/services)).

A etapa de cimentação tem como função realizar o isolamento do poço com a superfície, entre o tubo de revestimento e as formações rochosas que foram perfuradas. Esta etapa é considerada a mais importante, pois o isolamento produzido pelo anel de cimento deve assegurar a integridade do poço, impedindo vazamentos e resistindo às solicitações mecânicas e das formações, durante os períodos de exploração dos HC, e/ou injeção do CO<sub>2</sub>. No caso de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> a integridade do poço deve ser assegurada por um longo período de tempo. Isto significa que o anel de cimento deve evitar a circulação de fluidos (gás, óleo, água e CO<sub>2</sub>), entre diferentes camadas de rochas (Cailly, 2005; Lécolier, 2007).

Além do isolamento, a pasta de cimento tem os seguintes objetivos:

- Suportar o revestimento;
- Selar zonas com perda de circulação e evitar movimentação de fluidos entre zonas diferentes;
- Proteger o tubo de revestimento da corrosão causado pela água e/ou gás da formação;

- Proteger a sapata do revestimento contra impacto durante a perfuração da próxima fase;
- Selar definitivamente poços abandonados (tamponamento).

A perfuração completa de um poço é realizada em várias etapas, como ilustrada na Figura 3.11a. Cada nova etapa é composta por uma perfuração de menor diâmetro que a anterior, colocação de um tubo de menor diâmetro desde a superfície até o final da perfuração, e finalizada com a cimentação deste segmento. Estas etapas se repetem até ser atingida a profundidade desejada do poço (Lécolier, 2007).

Existem quatro tipos diferentes de tubulação de revestimento (Figura 3.11b): revestimento condutor, revestimento superfície, revestimento intermediário e o revestimento de produção (Thomas, 2001).

Um planejamento cuidadoso é necessário para instalação do revestimento apropriado para cada poço. Características geológicas, diâmetro do poço, pressões e temperaturas devem ser levadas em consideração para a escolha das diversas colunas de revestimento. O revestimento condutor é o primeiro a ser instalado. O furo para o revestimento condutor é geralmente perfurado com uma pequena broca. O comprimento do revestimento condutor está em torno de 6 a 15 metros enquanto o diâmetro pode variar entre 16 a 20 centímetros para instalações em terra (Lécolier, 2007; Thomas, 2001).

O revestimento de superfície é mais longo e tem diâmetro menor do que o revestimento condutor. O objetivo principal do revestimento de superfície é evitar que os depósitos de água doce, perto da superfície do poço, sejam contaminados por vazamento de HC, ou de água salgada do subsolo profundo. Também serve para auxiliar o retorno da lama de perfuração, à superfície (Lécolier, 2007).

O revestimento intermediário geralmente corresponde a maior seção de tubo encontrado em um poço. O objetivo principal do revestimento intermediário é minimizar os riscos que advém das formações subterrâneas que podem afetar o poço. Estes incluem zonas anormais de pressão, xisto no subsolo e formações que poderiam contaminar o poço, como os depósitos de sal. O revestimento de produção é instalado por último e é a seção mais profunda do revestimento em um poço. Este é o revestimento que proporciona o acesso a partir da superfície do poço para a

formação de produção de petróleo. As dimensões deste tubo, para este revestimento, dependem de uma série de considerações, incluindo os tipos de equipamento usados e a profundidade do poço (Lécolier, 2007; Thomas 2001).

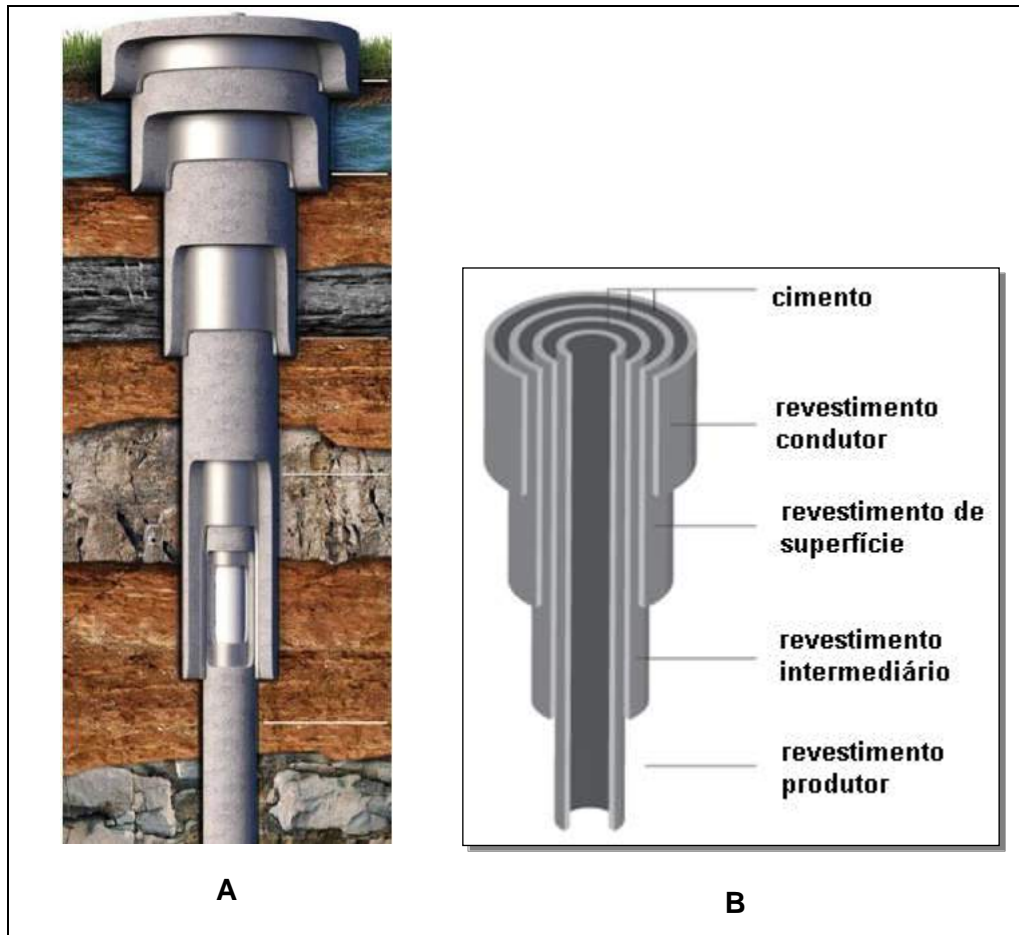


Figura 3.11 - a) Ilustração de uma seção transversal de um poço. b) Ilustração dos diferentes tipos de revestimento. Adaptado de [www.marcelluscoalition.org](http://www.marcelluscoalition.org) e [www.encana.com](http://www.encana.com).

O revestimento de um poço é muito importante, pois além conferir resistência ao poço, ele constitui um canal para permitir a extração de hidrocarbonetos, ou no caso de CCS, permitir a injeção de  $\text{CO}_2$ , sem que haja a contaminação com outros fluidos presentes nas formações. O revestimento constitui cerca de 50% do custo da perfuração em terra (*on shore*) e pode variar de 15 a 20% para a perfuração em mar (*off shore*) (Thomas, 2001).

Após o período de exploração de hidrocarbonetos ou de injeção de  $\text{CO}_2$ , o poço é tamponado com plugues de cimento para prevenir vazamento de fluidos da formação para a superfície. No caso de armazenamento do  $\text{CO}_2$ , a qualidade do tamponamento é também de grande importância, pois deve evitar que o  $\text{CO}_2$  armazenado escape através do poço para a atmosfera (Lécolier, 2007; Duguid,

2009). Poços perfurados para injeção de CO<sub>2</sub> devem ter controles mais rigorosos dos métodos de completação e materiais utilizados, bem como nos procedimentos de abandono dos poços, devem ser adequados e instalados processos de monitoramento para garantir a segurança do armazenamento de CO<sub>2</sub> por tempos longos (Aiken, 2009).

### 3.3.2. Aços Empregados como Revestimento de Poços

Segundo a norma API 5CT- *Specification for Casing and Tubing* do Instituto Americano do Petróleo (API- *American Petroleum Institute*), pode-se classificar os aços para revestimento de poços em aços ao carbono, aços microligados, aços baixa liga e aços alta liga. O custo do aço depende da composição química, por exemplo, um aço com alto teor de Cromo, (Cr) pode ter seu custo dobrado em relação a um aço carbono comum.

Os aços microligados são amplamente utilizados para tubos de revestimentos, sendo que estes aços têm baixo teor de carbono e conteúdos de Manganês, (Mn) de até 2%, além de pequenas quantidades de Cromo, Níquel, (Ni) Molibdênio, (Mo), Cobre, (Cu), Nitrogênio, (N), Vanádio, (V), Titânio, (Ti), Boro, (B) e Zircônio, (Zr). Os aços microligados são aços de alta resistência e baixa liga, conhecidos pela sigla ARBL (ou HSLA no idioma inglês, significando: *High Strength Low Alloy*). São aços específicos com composição química especialmente desenvolvida, para proporcionar valores mais altos de propriedades mecânicas, e em alguns casos, melhor resistência à corrosão atmosférica do que aquelas obtidas em aços carbono convencionais. São produzidos com maior ênfase nas propriedades mecânicas do que na composição química. Os teores de elementos de liga adicionados aos aços ARBL são muito mais baixos do que em aços de outras categorias, como aços inoxidáveis, aços ferramenta, entre outros. Por causa de seu baixo teor de carbono apresentam excelente soldabilidade. O desenvolvimento destes aços foi impulsionado pela demanda por aços resistentes, tenazes e soldáveis para tubulações de transporte de óleo e gás, navios e plataformas de perfuração “*off-shore*”. Também são usados na indústria automotiva para reduzir o peso (massa), e assim o consumo de combustível. Os graus de classificação de

aços ARBL são definidos pelos níveis de resistência ao escoamento e não pela composição química. (ASM,1993; Norma API 5CT, 2005).

Os mecanismos de endurecimento utilizados nos aços microligados incluem: a) refino de grão; b) precipitação; c) subestrutura de discordâncias; d) endurecimento por solução sólida; e) envelhecimento com deformação.

Estes aços geralmente são fornecidos na condição laminado, laminação controlada, normalizado ou temperado. Quanto à microestrutura, os aços microligados frequentemente utilizados incluem aços de ferrita acicular, aços de perlita reduzida, aços *dual phase*, entre outros. Nos aços perlíticos-ferríticos, o tamanho de grão da ferrita exerce a mais importante influência no controle das propriedades desses aços, tanto em termos de resistência ao escoamento, quanto à temperatura de transição dúctil-frágil. Portanto, a taxa de resfriamento é importante porque afeta a temperatura de transformação, e assim o tamanho de grão da ferrita (ASM,1993).

A microestrutura de ferrita acicular é uma microestrutura, na qual os grãos de ferrita apresentam um formato muito irregular, com alta densidade de discordâncias, da ordem de  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , formando-se, tanto por transformação bainítica quanto por transformação massiva de austenita em ferrita. Esta transformação pode ser realizada por têmpera ou pela adição de elementos de liga, de modo que durante o resfriamento ao ar a transformação é retardada. A segunda opção é a mais usual. O Mn é o elemento de liga, menos caro, que pode ser adicionado com esta função, e pode ser suplementado com Mo.

Quando este tipo de aço é laminado, a microestrutura produzida é de ferrita acicular contendo algumas ilhas de martensita. A ferrita acicular proporciona uma grande quantidade de discordâncias móveis e as ilhas de martensita acarretam tensões residuais. Esta combinação resulta em escoamento contínuo e alta taxa de encruamento. Se a deformação plástica for seguida por envelhecimento, aumenta muito a resistência ao escoamento e o escoamento passa a ser descontínuo. A resistência ao escoamento, (para 0,2 % de deformação residual), de um aço com 0,08 % de carbono na condição como laminado a quente é de 487 MPa. Após deformar 2,5 % e envelhecer a 620°C, o limite de escoamento inferior chega a 590 MPa. As características de escoamento dos aços com ferrita acicular são desejáveis para a conformação mecânica de tubos.

Devido à transformação da austenita em baixa temperatura, a precipitação de Nióbio, (Nb), carbeto e nitreto, nesses aços com ferrita acicular não é completa, então o reaquecimento pode levar a um endurecimento por precipitação adicional. A API padronizou os vários tipos de aço que apresentam diferentes composições químicas, bem como diferentes processos de fabricação e tratamentos térmicos e, portanto, propriedades mecânicas distintas. A API organizou esta classe de tubos (*casings*) em três grupos. O grupo 1 é para todos os tubos das classes H40, J55, K55 e N80. Grupo 2 é para as classes de escoamento restrito L80, C90 e T95 (*restricted-yield tubing grades*). O Grupo 3 é para tubos sem costura e de alta resistência (P110). A designação do grau API pela letra foi escolhida arbitrariamente para fornecer um nome único para vários aços. Já os números na designação, grau, indicam o limite de escoamento mínimo do aço em mil psi. Como exemplo, pode-se citar o aço API 5CT N80, que apresenta tensão de escoamento mínima de 80.000 psi (~552 MPa) (Norma API 5CT, 2005).

A API recomenda o uso em um padrão de cores, para a identificação destes tubos, como ilustrado no Quadro 3.2.

Quadro 3.2 - Especificação de cores para os tubos de aço segundo a norma API 5CT.

GRAU	ESPECIFICAÇÃO 5CT	ESPECIFICAÇÃO DA COR
H-40	GRUPO UM	SEM PINTURA OU PRETO
J-55, K-55	GRUPO UM	VERDE
N-80	GRUPO UM	VERMELHO
L-80	GRUPO DOIS	VERMELHO COM UMA BANDA MARROM
C-90	GRUPO DOIS	ROXO
C-95	GRUPO DOIS	MARROM
P110	GRUPO TRÊS	BRANCO
Q-125	GRUPO QUATRO	LARANJA



Fonte: <http://www.sunpiping.com/products/api-5ct-tubing.html>.

A Tabela 3.1 apresenta os principais aços empregados como revestimento de poços e os intervalos de composição química para cada grau. Como se pode observar, os aços do Grupo 1, não possuem especificação em termos de

composição química, apenas especificação dos limites de Fósforo, (P) e Enxofre, (S), os quais são impurezas para os aços. Como comentado anteriormente, para o requisito de classificação e controle dos aços é utilizada a tensão de escoamento. (Norma API 5CT, 2005). Portanto, a composição química de cada aço fica a critério do fabricante, o qual a ajusta para atender a maior quantidade de requisitos mecânicos e químicos possíveis.

Na Tabela 3.2 são apresentados os requisitos mecânicos de tensão de escoamento e resistência à tração mínima dos aços que compõem a norma API 5CT. O Quadro 3.3 resume as principais propriedades e aplicações dos aços para tubos de revestimento. Os aços para tubos API utilizados neste trabalho foram os aços K55 e o N80. Como mencionado anteriormente, a microestrutura final de aços carbono, baixa liga e microligados é determinada não só pela composição química, mas também por tratamentos termomecânicos utilizados durante os processos de fabricação.

Tabela 3.1- Requisitos de composição química para os aços API 5CT (% em massa) Fonte: API 5CT (8ª edição, 2005).

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

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

<sup>a</sup> O conteúdo de carbono para o L80 deve ser aumentado para 0,50% máximo se o produto é temperado em óleo

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

<sup>c</sup> O conteúdo de carbono para o grau C95 pode ser aumentado para 0,55% máximo se o produto é temperado em óleo

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

<sup>e</sup> O fósforo é 0,020% máx. e o enxofre é 0,010% máx. para grau P110 soldados.



Tabela 3.2- Tensão de escoamento e resistência à tração dos aços para tubos (casing) segundo norma API 5CT. Fonte: API 5CT (2005).

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

Quadro 3.3 - Principais características e aplicações dos aços API 5CT. Adaptado de Equipoutlet (www.equipoutlet.com).

GRAU	PROPRIEDADES
<b>J55</b>	É um aço de relativo baixo grau (baixa resistência) e, portanto, é amplamente aplicado para extração de óleo e gás especialmente em baixas profundidades. Devido ao seu baixo custo em relação aos demais aços, o seu uso é muito comum na indústria de petróleo e gás. Pode ser encontrado na forma de tubo sem costura (s) ou tubo soldado por resistência elétrica (ew). A critério do fabricante pode ser encontrado nos estados: como fabricado, normalizado (N), normalizado e recozido (N&T), ou temperado e revenido (Q&T).
<b>K55</b>	Assim como os aços J55, os aços K55 são considerados aços de uso comum para revestimento de poços utilizados para realizar a exploração de hidrocarbonetos em profundidades relativamente baixas. A critério do fabricante pode ser encontrado nos estados como fabricado, normalizado (N), normalizado e recozido (N&T), ou temperado e revenido (Q&T), Bachu e Bennion (2009).
<b>N80</b>	É uma classe relativamente antiga com as exigências químicas somente nos teores de P e S, assim como os J55 e K55, mas com resistência mecânica superior, o que o torna apropriado para aplicações em poços de maiores profundidades (profundidade média). É suscetível a SSC- <i>Sulfide Stress Cracking</i> induzida pelo H <sub>2</sub> S (trincamento induzido por sulfeto). Pode ser encontrado nos estados normalizado (N80-1), normalizado e recozido (N&T) e temperado e revenido (N80 Q). A condição de temperado e revenido é preferida devido a mais alta resistência. O grau N80 é normalmente mais barato do que o grau L80.
<b>L80</b>	Aços L80 aliam boa resistência mecânica com boa resistência à corrosão. O L80 é disponível em três tipos: tipo 1, 9Cr e 13Cr, sendo o tipo 1 o mais barato mas o mais suscetível à corrosão. Com o passar do tempo o L80 tipo 9 Cr foi substituído pelo 13 Cr. Estes aços tornaram-se populares para uso em poços que contém CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S. L80 13 Cr apresenta boa resistência à corrosão em ambientes que contém CO <sub>2</sub> , contudo para uso seguro a pressão parcial do H <sub>2</sub> S deve ser menor que 1,5 psi (10KPa) ( <i>National Association of Corrosion Engineers (NACE) MR-01-75</i> ).
<b>T95</b>	Tem alta resistência mecânica e são disponibilizados em dos tipos: Tipo 1 e Tipo 2. Tipo 1 é recomendado para uso em ambientes com H <sub>2</sub> S.
<b>P110</b>	São aços de mais alta resistência mecânica que podem ser normalizados e temperados. São usados em poços de elevadas profundidades com altas pressões envolvidas. São suscetíveis à falha por SSC, a não ser que as temperaturas sejam relativamente altas (> 79,44°C). Os aços P110 são um pouco mais caros que os aços L80 Tipo 1, mas usualmente mais baratos que os aços C90 e T95.
<b>Q125</b>	Aço para elevadas profundidades devido sua alta resistência. Geralmente não é usado em ambiente com H <sub>2</sub> S.

### 3.3.3. Integridade dos Poços em Presença de CO<sub>2</sub>

Uma das principais preocupações associadas com a segurança, especialmente no uso da tecnologia de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>, é a garantia da integridade dos materiais por longos períodos de tempo para evitar a fuga de gases ou de fluidos para a atmosfera. As principais possíveis formas de vazamentos que podem ocorrer em um poço são nas interfaces entre o tubo de revestimento e o cimento, entre o plugue de cimento e o tubo de revestimento e entre o cimento e a formação rochosa. Além de poder ocorrer vazamentos através das interfaces, pode também ocorrer vazamento através dos poros do cimento como resultado da degradação do cimento, através do revestimento devido à corrosão (especialmente por pites) e através de fraturas no cimento (Duguid, 2009).

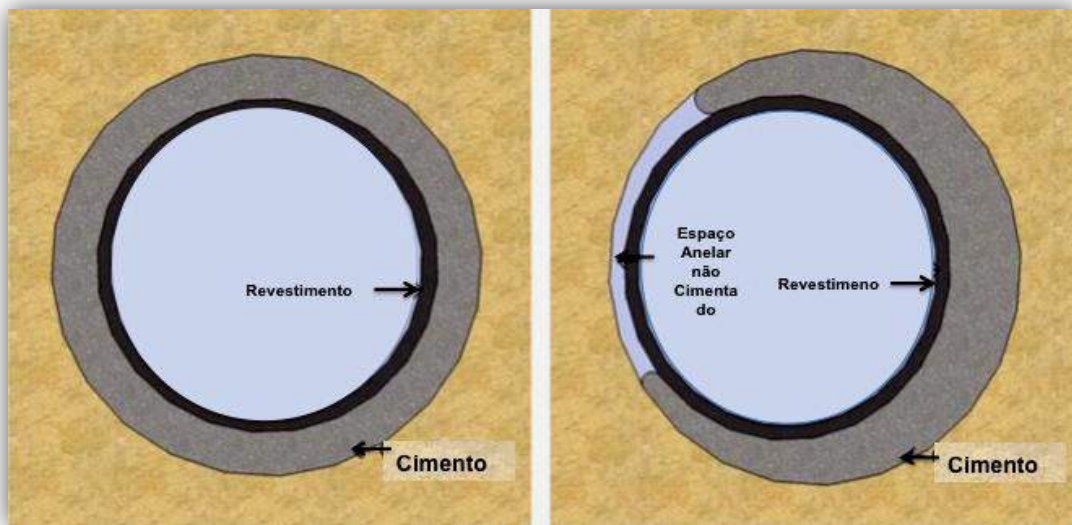
Choi et al. (2013) realizaram um levantamento da literatura sobre a integridade do poços e corrosão do aço carbono por CO<sub>2</sub> em ambientes de armazenamento geológico. Estes autores concluíram que em condições de cimentação adequada o contato do CO<sub>2</sub> com o aço do tubo de revestimento é governado pela permeabilidade do cimento e pelos efeitos de interface. No entanto, no caso de haver uma falha na cimentação é possível um contato direto injetando CO<sub>2</sub> (que está úmido) e o tubo de revestimento. Conseqüentemente, isso vai levar à corrosão do aço e poderá constituir uma rota em potencial de fuga de CO<sub>2</sub>. A taxa de corrosão do aço carbono sob alta pressão de CO<sub>2</sub> sem a formação do filme protetor de FeCO<sub>3</sub> é muito elevada (~ 20 mm/ano). Em certas condições, a taxa de corrosão pode diminuir para valores baixos (~ 0,2 mm/ano), no caso de exposição em longo prazo, devido à formação de uma camada protetora de FeCO<sub>3</sub>. No entanto, de acordo com experiências de laboratório e campo, há a possibilidade de corrosão localizada, tipo mesa ou por pites, para aço carbono mesmo com inibidores de corrosão, que pode reduzir drasticamente a vida do tubo de revestimento (Choi, 2013, ASM,1993).

Carey et al (2007) realizaram um estudo em testemunhos de cimento, aço e rocha retirados de um poço de 2.131 m de profundidade na Unidade de Sacroc no Texas – EUA. Este poço foi perfurado em 1950 para a exploração de petróleo e desde 1972 está sendo exposto ao CO<sub>2</sub> para a realização de recuperação avançada de óleo (EOR). Os testemunhos, retirados na região da rocha selo, mostraram que o cimento sofreu degradação nas regiões das interfaces pasta de cimento/tubo de revestimento e

pasta de cimento/rocha. Na interface pasta de cimento/tubo de revestimento a degradação na pasta de cimento foi menos acentuada que na interface cimento/rocha. Estas observações indicam que o CO<sub>2</sub> migrou através das interfaces, uma distância considerável durante estes 30 anos, inclusive especularam que poderia ser por pontos de corrosão do tubo de revestimento ou pelas conexões das junções dos tubos (Carey, 2007)

Crow et al. (2010) estudaram também a integridade de um poço de exploração de CO<sub>2</sub> natural de 30 anos de idade na formação de Dakota-EUA. Estes autores igualmente observaram alteração química no cimento (carbonatação) devido o contato com o CO<sub>2</sub> em diferentes graus. Apesar do cimento ter aumentado sua porosidade e a permeabilidade, este conseguiu manter o isolamento hidráulico, impedindo assim a fuga de CO<sub>2</sub>. O tubo de revestimento de aço estava em relativo bom estado. Mas, observaram infiltração no cimento de produtos, causada pela corrosão do ferro. No modelo de corrosão por eles desenvolvido, esperavam um máximo de taxas de corrosão de 440-1050  $\mu\text{m}$  por ano. O processo de degradação envolvido no cimento dos testemunhos dos poços de Sacroc e de Dakota é semelhante ao que tem sido observado em ensaios realizados em laboratório, mas em geral a cinética da degradação obtida nos ensaios de degradação em laboratório tem sido bem maior que a observada em campo (Carey, 2007).

Scherer et al. (2011) caracterizaram os testemunhos retirados também de um poço do campo de petróleo Teapot Dome-EUA. Contudo, o principal objetivo deste trabalho foi obter informação sobre o estado do cimento nas suas interfaces, tanto com a rocha capeadora, quanto com o tubo de revestimento (feito de aço K55), aproximadamente 20 anos após a conclusão do poço, mas antes de qualquer injeção de CO<sub>2</sub>. Amostras do tubo de revestimento foram retiradas de 932,7 m e de 1675,2 m de profundidade. Os autores reportaram que a quantidade de corrosão observada da amostra retirada da profundidade de 932,7 m foi surpreendente, e a hipótese por eles levantada foi de que pode ter ocorrido problemas durante a perfuração do poço. O deslocamento de lama durante a cimentação foi destacado como sendo uma das principais causas da perda da integridade do anel de cimento e consequente perda de isolamento zonal, como ilustrado na Figura 3.12. A migração de gás quando o cimento ainda não está curado pode causar um defeito similar. Falhas na cimentação podem levar à migração de gás e água ao longo do tubo de revestimento (Figura 3.13) e assim causar corrosão severa e consequente falha do poço (Choi, 2010; Scherer, 2011).



(a) (b)  
 Figura 3.12 - Seção transversal de um poço retratando a cimentação ideal (a) e cimentação inadequada (b) envolvendo descentralização do tubo de revestimento (Choi et al., 2013). Adaptado pelo autor.

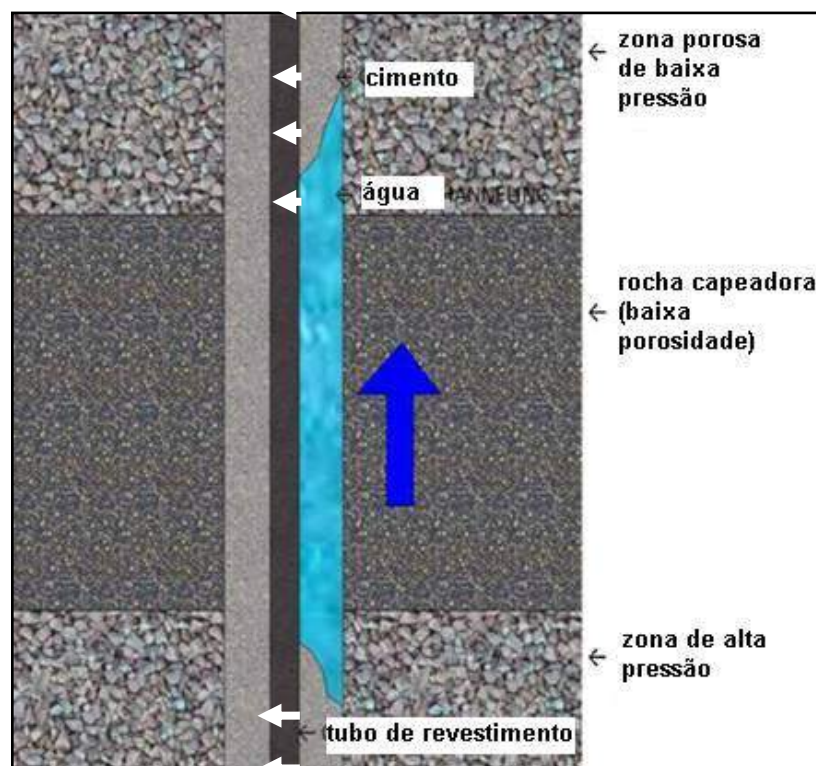


Figura 3.13 - Canalização de água ao longo do tubo de revestimento devido à cimentação inadequada, com potencial de ocorrer a corrosão na superfície do tubo de revestimento. A direção da seta indica o fluxo a partir de uma zona de alta pressão para uma baixa pressão (Choi 2010).

Neste contexto, o estudo da corrosão em presença de  $\text{CO}_2$  tem um grande interesse tecnológico para a indústria do petróleo devido não somente aos aspectos de

segurança de operação, mas também devido ao elevado custo relacionado com as perdas de equipamentos, produtos, etc. Cada metal, ou liga, apresenta uma resistência maior ou menor à corrosão, o que é diretamente função do meio no qual o material se encontra. Embora a corrosão seja associada à destruição ou perda de propriedades dos materiais, deve-se considerar que, a formação de uma camada de óxido ou de outro produto de corrosão sobre um metal nem sempre é desfavorável, pois pode ter ação protetora agindo como uma barreira que impede o contato entre o metal e o ambiente que o cerca. O aço carbono é frequentemente usado em fabricação de linhas de dutos, revestimentos de poços e demais equipamentos para o uso na indústria do petróleo, e a presença de eletrólitos e gases dissolvidos na água de formação, torna o meio bastante corrosivo para este material (Choi 2010, Lopez, 2003). A corrosão do aço em presença de CO<sub>2</sub>, que é objeto deste estudo, é abordada nos itens a seguir.

### **3.4. Corrosão do Aço por CO<sub>2</sub>**

Como mencionado anteriormente, a indústria do petróleo e gás tem grandes problemas com o fenômeno da corrosão. Adicionalmente, as atividades operacionais relacionadas à busca de petróleo e gás, envolvem prospecção em terra e em águas cada vez mais profundas, o qual expõe os materiais à alta pressão e alta temperatura. Nestas condições, o controle da corrosão torna-se mais crítico ainda para garantir a segurança das operações e diminuição dos custos de produção. As falhas por corrosão, muitas vezes relacionadas à corrosão por CO<sub>2</sub>, são responsáveis por incidentes relativos à segurança, aumento do capital gasto, perda de produção e no aumento dos gastos com a extração (Leslie, 1981; Pickering, 1978).

Este setor industrial usa com frequência aços carbono de baixa liga, os quais estão disponíveis em grandes volumes e satisfazem os requerimentos mecânicos, estruturais, de fabricação e de custos. A tecnologia destes aços está bem desenvolvida, representando uma escolha econômica para muitas aplicações. Entretanto, estes aços possuem baixo desempenho em relação à corrosão generalizada e por CO<sub>2</sub> (Kermani, 2003).

A corrosão por CO<sub>2</sub> é também um obstáculo enfrentado na perfuração dos poços no Pré-Sal. Os tubos e as válvulas instaladas no fundo do mar devem resistir à alta concentração de CO<sub>2</sub> e Enxofre, e à agressividade química do sal em um ambiente que envolve pressões muito elevadas. No caso do uso da tecnologia de Captura e

Armazenamento de Carbono, que tem como principal objetivo reduzir as emissões de CO<sub>2</sub>, a corrosão por CO<sub>2</sub> representa também um problema sério, uma vez que requer que a integridade dos materiais seja mantida por períodos muito mais longos, que os tempos usuais de exploração de petróleo (Nesic, 2007; Bachu, 2000).

A corrosão por CO<sub>2</sub> de aços carbono e aços de baixa liga, também chamada de corrosão doce, não é um problema novo. Ela já foi registrada na indústria petrolífera dos EUA, na década de 40, sendo seguida de diversos estudos a partir de então. De acordo com a literatura, o gás CO<sub>2</sub> seco, sozinho não é corrosivo, sendo que este precisa estar dissolvido numa fase aquosa para formar ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), que é agressivo ao aço (Nesic, 2007).

O CO<sub>2</sub> causa corrosão generalizada, ou corrosão uniforme, podendo ocorrer também na forma de corrosão localizada aparecendo na forma de pites de corrosão ou corrosão tipo mesa. O pite é uma das mais prejudiciais formas de corrosão, embora afete somente pequenas partes da superfície metálica, pode causar rápida perda de espessura do material metálico e originar pontos de concentração de tensões com início de fratura, ocasionando a diminuição de resistência mecânica do material.

Áreas de estagnação do meio corrosivo possibilitam o ataque por pite, pois favorecem a presença de depósitos e permanência de solução em frestas. Muitas vezes o aumento da velocidade do fluido faz decrescer o ataque por pite, pois diminui a possibilidade da existência de áreas de estagnação. A composição química do meio corrosivo ou do material metálico pode influenciar bastante no ataque por pite. Por exemplo, a presença de cloretos no meio corrosivo, acelera a formação de pites no aço inoxidável, e as inclusões de sulfetos são responsáveis pelo início do ataque por pite em aço carbono e aço inoxidável (Gentil, 1983).

Embora grande esforços tenham sido dedicados ao estudo do mecanismo de corrosão por CO<sub>2</sub> poucos trabalhos abordam o comportamento relativo à taxa de corrosão de aços utilizados em poços de perfuração na presença de CO<sub>2</sub> supercrítico (SC-CO<sub>2</sub>) (Kermani, 2003, Lopez, 2003).

Vários são os métodos utilizados na indústria, para minimizar o processo de corrosão, entre os métodos de prevenção pode-se citar a reposição das tubulações de aço carbono por ligas resistentes à corrosão e o uso de inibidores e revestimentos não metálicos (Lopez, 2003).

### 3.4.1. Eletroquímica da Corrosão por CO<sub>2</sub>

De acordo com o meio corrosivo e o material, podem ser apresentados diferentes mecanismos para os processos corrosivos (Gentil, 1983).

- a) Mecanismo eletroquímico: onde ocorrem reações químicas que envolvem transferência de carga ou elétrons através de uma interface ou eletrólito;
- b) Mecanismo químico: onde ocorrem reações químicas diretas entre o material metálico, ou não-metálico, com o meio corrosivo, não havendo geração de corrente elétrica.

A corrosão do aço carbono por 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<sub>2</sub>). As reações eletroquímicas, são às vezes acompanhadas da formação de filmes de FeCO<sub>3</sub> (e/ou Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> no caso particular de altas temperaturas e em presença de Oxigênio), que podem ser protetores ou não protetores, dependendo das condições sob as quais eles são formados (Něsic, 2007).

Na corrosão uniforme do aço carbono pelo CO<sub>2</sub>, um grande número de processos químicos, eletroquímicos e de transporte pode ocorrer. Esse processo também depende do pH da solução, uma vez que ocorre a reação catódica  $O_2 \leftrightarrow H_2O$ . Porém em poços o teor de O<sub>2</sub> é baixo, pois as fontes de O<sub>2</sub> são a H<sub>2</sub>O e inibidores, quando utilizados (Něsic, 2007; Lopez, 2003).

As principais reações eletroquímicas envolvidas na corrosão do aço por CO<sub>2</sub>, na ausência de oxigênio, são resumidas no Quadro 3.4 (Cole, 2011; López; Pérez; Simison, 2003).

Os produtos de corrosão, Fe(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e FeCO<sub>3</sub>, podem aumentar com o tempo, passivando parcialmente a superfície do aço exposta à corrosão. Os íons HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> aumentam a cinética da reação anódica em soluções saturadas com CO<sub>2</sub>, tanto pela presença dos mesmos, quanto pelo aumento da concentração de OH<sup>-</sup>. A reação envolvendo o CO<sub>2</sub> dissolvido com a superfície do aço pode apresentar mecanismos diferenciados, em relação à etapa determinante da reação. Schwenk *apud* Nėsic (2007) propôs que o H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é simplesmente uma fonte de íons H<sup>+</sup> levando à reação catódica normal de evolução de hidrogênio. Já, de Waard e Milliams *apud* Nėsic (2007), propuseram que o H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é diretamente reduzido na superfície do aço, enquanto que Ogundele e White *apud* Nėsic (2007) indicaram que o íon HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> é reduzido diretamente.



Quadro 3.4 - Principais reações eletroquímicas envolvidas na corrosão do aço por CO<sub>2</sub>, na ausência de Oxigênio (Cole, 2011; López, 2003).

<b>Dissolução do CO<sub>2</sub> em água</b>	
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	Reação (1)
$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	Reação (2)
$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	Reação (3)
<b>Reação anódica: oxidação do ferro</b>	
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	Reação (4)
<b>Reações catódicas: podem ocorrer pela redução direta dos íons hidrogênio ou via carbonatos</b>	
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	Reação (5)
$2\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{HCO}_3^-$	Reação (6)
$2\text{HCO}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-}$	Reação (7)
<b>Formação do Carbonato de Ferro (siderita)</b>	
$\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{FeCO}_3$	Reação (8)
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$	Reação (9)
$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{FeCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Reação (10)

A Figura 3.14 mostra a concentração das espécies iônicas em função do pH para um sistema aberto com pCO<sub>2</sub> constante de 0,05 MPa (Esmaeely, 2013).

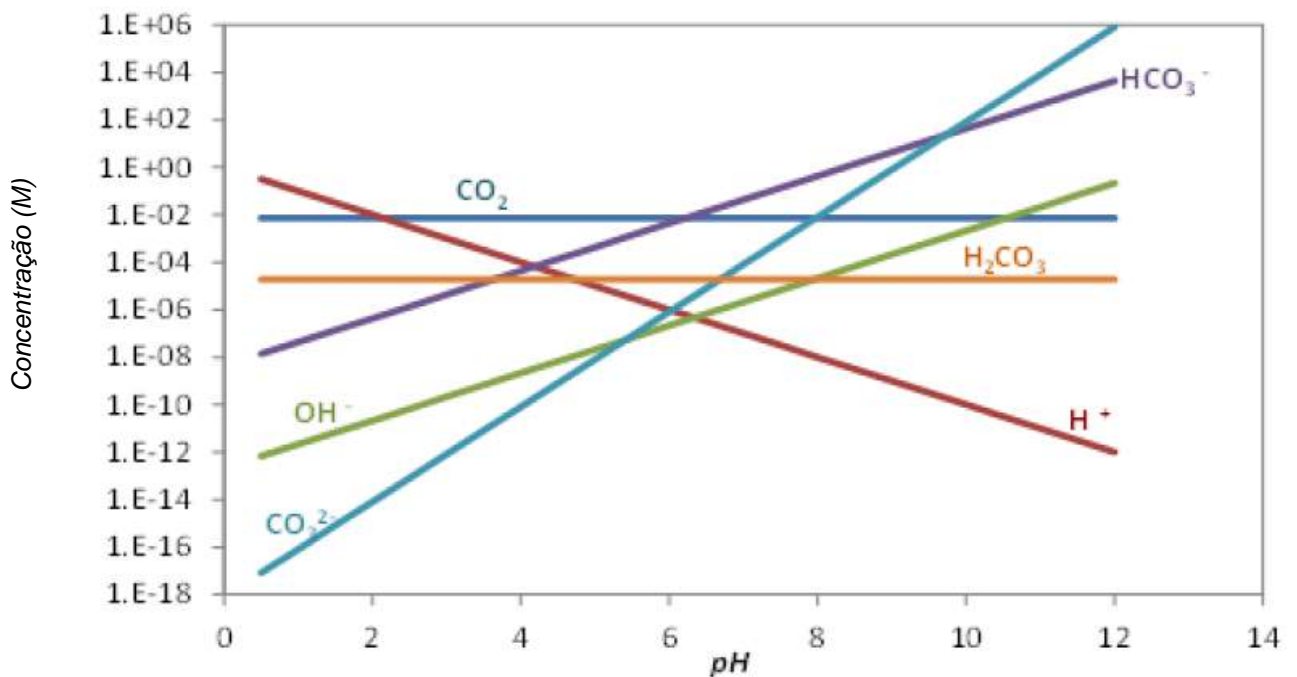


Figura 3.14 - Concentração das espécies iônicas em função do pH para um sistema aberto, com concentração constante de CO<sub>2</sub>, a uma pressão de 0,05 MPa (Esmaeely, 2013).

### 3.4.2. Produtos da Corrosão por CO<sub>2</sub>

De acordo com a literatura, se sabe que a camada ou filme de produto de corrosão tem papel fundamental no mecanismo, na cinética, e no tipo de corrosão por CO<sub>2</sub> uma vez que pode limitar ou não o transporte de espécies químicas envolvidas nas reações eletroquímicas. Geralmente, não é a espessura do filme e sim a estrutura e a morfologia do filme é que determinam a proteção do material. A formação irregular da camada de corrosão e a sua destruição localizada, são os principais fatores que contribuem para a corrosão localizada por CO<sub>2</sub>. (Zhu, 2012).

Em geral, as características de proteção do filme de corrosão dependem, tanto das características do aço (microestrutura, tratamento térmico, elementos de liga), quanto das variáveis ambientais (pH da solução, temperatura, composição da solução, pressão, etc.), conforme será discutido no item 3.4.3. As propriedades mecânicas dos filmes de produtos de corrosão, formados na presença de CO<sub>2</sub>, especialmente a tenacidade à fratura, podem afetar de forma significativa o processo de corrosão por CO<sub>2</sub>. É evidente que, quanto menor for a resistência à fratura do filme de produto de corrosão, mais facilmente o filme fratura ou quebra. Rachaduras ou quebra local, do filme de corrosão, aumentam a taxa de corrosão do aço (Zhu, 2012).

Embora muitos estudos sobre o mecanismo, fatores de influência, bem como as propriedades mecânicas dos filmes de produtos de corrosão por CO<sub>2</sub> já foram realizados, a maioria das pesquisas foram focadas em pressões mais baixas de CO<sub>2</sub>, geralmente inferiores a 1 MPa, e poucos estudaram a corrosão dos aços sob condições de CO<sub>2</sub> no estado supercrítico, em que a temperatura e a pressão são mais elevadas que 31,1 °C e 7,38 MPa, respectivamente (Zhu, 2012).

Como mostrado anteriormente no Quadro 3.4, o principal produto de corrosão por CO<sub>2</sub> é o FeCO<sub>3</sub>. No entanto, dependendo do aço e do meio a que ele é exposto, outros produtos de corrosão podem ser formados. Os principais filmes de corrosão formados em água ou soluções salinas (*brines*) contendo CO<sub>2</sub> podem ser:

- Filmes transparentes;
- Filmes de Carbonato de Ferro (FeCO<sub>3</sub>);
- Filmes de Carbeto de Ferro (Fe<sub>3</sub>C-cementita) e/ou filmes de Carbonato de Ferro com Carbeto de Ferro (FeCO<sub>3</sub> + Fe<sub>3</sub>C);
- Filmes complexos (Fe-Ca-CO<sub>3</sub>).

### **a) Filmes transparentes**

Uma película transparente, com espessura inferior a 1  $\mu\text{m}$ , pode ser formada à temperatura ambiente na superfície do aço em presença de  $\text{CO}_2$  e água. Em presença de baixa concentração de íons  $\text{Fe}^{+2}$  este filme é termodinamicamente instável. Este filme consiste basicamente de Ferro e Oxigênio na proporção de 1:2, (conforme análise de espectroscopia Auger), e a proteção conferida por este filme é aumentada através do aumento da concentração dos íons ferrosos em solução. No entanto, esta camada é normalmente ignorada na maioria dos estudos envolvendo a corrosão dos aços por  $\text{CO}_2$ . Consequentemente, ainda não está claro se essa película afeta ou não, a formação de outros tipos de filmes de corrosão (Kermani, 2003).

### **b) Carbonato de Ferro – Siderita ( $\text{FeCO}_3$ )**

O  $\text{FeCO}_3$ , ou Siderita como já mencionado anteriormente é o mais importante produto da corrosão por  $\text{CO}_2$ , que pode se formar na superfície do aço carbono, podendo ou não proteger o aço conforme suas propriedades. A formação do filme é fortemente dependente da termodinâmica e da cinética de precipitação do  $\text{FeCO}_3$ . A princípio, o processo de precipitação possui duas etapas: a nucleação e o crescimento. A morfologia do filme dependerá da etapa que for determinante. A Figura 3.15, mostra a morfologia (vista de topo), de um filme de produto de corrosão constituído de  $\text{FeCO}_3$ . (Esmaeely, 2013; Zhang, 2012).

A proteção ao aço geralmente se dá pela restrição à difusão das espécies iônicas envolvidas através do filme formado, sendo a densidade e a aderência do filme, à superfície do aço, os fatores mais importantes. A aderência e a espessura da camada de  $\text{FeCO}_3$ , dependem não só da microestrutura do aço, mas também das espécies iônicas presentes no meio, do pH, da temperatura, da pressão, etc. Tem sido observado em alguns estudos que os filmes formados em altas temperaturas e altas pressões fornecem melhor proteção. O nível de proteção aumenta com o tempo de exposição, o qual depende do processo (Esmaeely, 2013; Lin, 2006; Zhang, 2012).

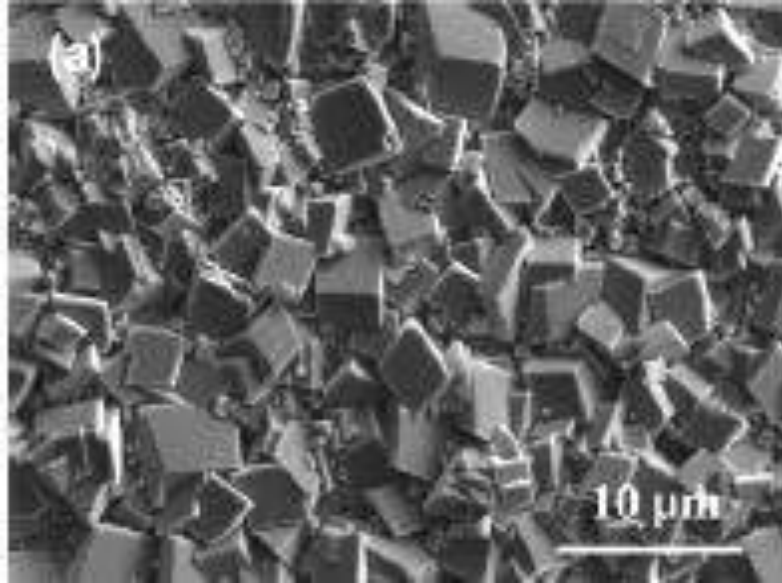


Figura 3.15 - Morfologia do  $\text{FeCO}_3$  formado na superfície do aço API X65 depois de 160 h de imersão em água saturada com  $\text{CO}_2$  a  $50^\circ\text{C}$  (Zhang, 2012).

Para ocorrer a precipitação do  $\text{FeCO}_3$  é necessário que as concentrações de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e decorrentes da corrosão do aço e de íons  $\text{CO}_3^{2-}$  presentes na solução excedam o limite da solubilidade. A tendência da formação do  $\text{FeCO}_3$  está relacionada com o fator de saturação, definida na Equação 3.1 (Esmaeely, 2013; Zhang, 2012).

$$S = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}} C_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_{sp}} \quad \text{Equação 3.1}$$

onde,  $K_{sp}$  é o limite de solubilidade de  $\text{FeCO}_3$ ,  $C_{\text{Fe}^{2+}}$  é a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $C_{\text{CO}_3^{2-}}$  é a concentração de  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Segundo Johnson, Oelkers e Helgeson (1992) o crescimento do filme de  $\text{FeCO}_3$ , depende da taxa de precipitação ( $R_{\text{FeCO}_3}$ ), descrito na Equação 3.2. Quanto maior é a precipitação de  $\text{FeCO}_3$ , maior é a densidade e a espessura do filme.

$$R_{\text{FeCO}_3(s)} = \frac{A}{V} f(T) K_{sp} f(S) \quad \text{Equação 3.2}$$

Nesta equação,  $R_{\text{FeCO}_3}$  é a taxa de precipitação,  $S$  é a supersaturação da solução,  $K_{sp}$  é o limite de solubilidade do  $\text{FeCO}_3$ ,  $T$  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 de  $\text{FeCO}_3$  for igual ou maior que a taxa de corrosão, o filme tende a ser compacto, aderente e protetor sobre a superfície do aço. Caso contrário, o filme

formado tende a ser poroso, e não oferece proteção a superfície do aço. Nesic et al (2003) propuseram a Equação 3.3 que descreve a cinética de crescimento do filme e a conservação de massa do  $\text{FeCO}_3$ .

$$\frac{\partial c_{\text{FeCO}_3(s)}}{\partial t} = R_{\text{FeCO}_3(s)} - \text{Taxa de corrosão} \frac{\partial c_{\text{FeCO}_3(s)}}{\partial x} \quad \text{Equação 2.3}$$

onde,  $c_{\text{FeCO}_3(s)}$  é a concentração de  $\text{FeCO}_3$  ( $\text{kmol/m}^3$ ),  $t$  é o tempo (segundos),  $x$  é a distância (metros) e  $R_{\text{FeCO}_3(s)}$  é a taxa de precipitação do  $\text{FeCO}_3$ .

### c) Carbeto de Ferro – Cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) e/ou Carbonato de Ferro mais Carbeto de Ferro ( $\text{FeCO}_3 + \text{Fe}_3\text{C}$ )

Carbeto de Ferro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), também conhecido como cementita, contém 6,67 % de C (em peso). Assim como a austenita, ferrita e perlita, a cementita é um dos microconstituintes dos aços, podendo estar na forma de lamelas ou na forma globular. No processo de corrosão do aço, ocorre a dissolução anódica da ferrita, deixando para trás a cementita não corroída, que vai se acumulando na superfície. Portanto, embora a cementita esteja presente nos filmes de produtos de corrosão ela não é um produto de corrosão. Este filme de  $\text{Fe}_3\text{C}$  pode ser frágil e poroso ou pode formar uma rede que ancora os demais produtos de corrosão (Crolet, 1998; Kermani, 2003; Mora-Mendoza, 2002; Tavares, 2010). Aços que contém  $\text{Fe}_3\text{C}$  globular e dispersa apresentam taxa de corrosão mais alta que os aços que tem  $\text{Fe}_3\text{C}$  lamelar. Filme contendo  $\text{Fe}_3\text{C}$  e  $\text{FeCO}_3$  é o mais comumente encontrado em superfícies de aços carbono e de baixa liga em meios com  $\text{CO}_2$  (Figura 3.16) (Ueda, 1999).

O papel da cementita nos filmes de produtos de corrosão ainda não está bem entendido e tem recebido certa atenção nos últimos anos. Como o  $\text{Fe}_3\text{C}$  é condutor ele pode afetar a corrosão do aço de muitas maneiras (Crolet, 1998; Kermani, 2003). Na fase inicial do processo de corrosão, a ferrita, (tanto a ferrita pró eutetóide quanto a ferrita eutetóide), dissolve-se preferencialmente e deixa o  $\text{Fe}_3\text{C}$  atrás. Esta dissolução preferencial da ferrita promove alta concentração de íons  $\text{Fe}^{2+}$  especialmente nas cavidades entre as lamelas de  $\text{Fe}_3\text{C}$ , o que facilita a formação de ( $\text{FeCO}_3$ ) entre estas lamelas. Neste caso as lamelas ancoram o  $\text{FeCO}_3$ , o que pode melhorar a resistência à corrosão especialmente em elevadas velocidades de fluxos. Com o progresso do

processo da corrosão a concentração de íons  $\text{Fe}^{+2}$ , aumenta ainda mais, em toda a superfície levando a precipitação de carbonato sobre toda a superfície do aço. Por outro lado, a corrosão pode ser acelerada pela formação de par galvânico, uma vez que o  $\text{Fe}_3\text{C}$  tem um sobrepotencial menor que o do Ferro, o contato galvânico entre os dois pode acelerar a dissolução do Ferro pela aceleração da reação catódica (Crolet, 1998; Kermani, 2003).

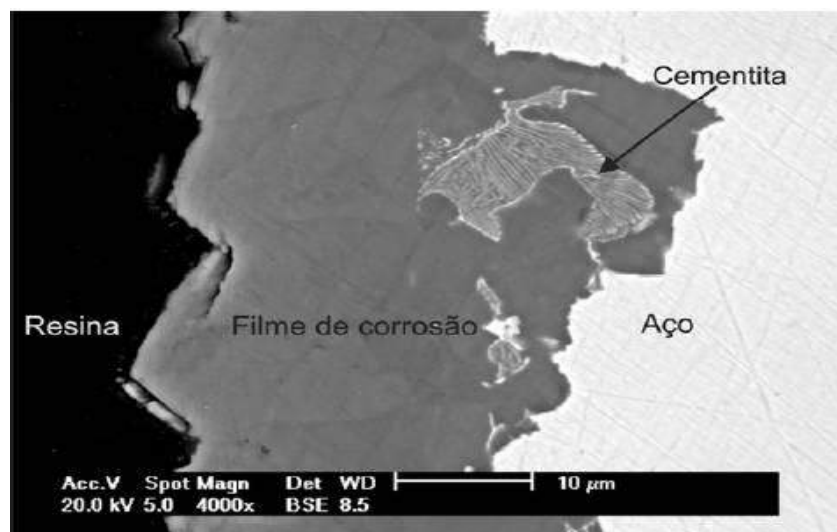
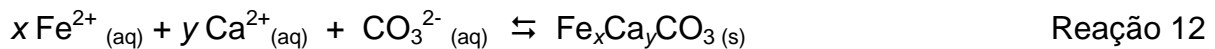


Figura 3.16 - Filme de produtos de corrosão por  $\text{CO}_2$ , contendo esqueletos de  $\text{Fe}_3\text{C}$ , formado na superfície de um aço API 5L St 40, grau B a  $80^\circ\text{C}$  e a 150 MPa. (Tavares, 2010).

A estrutura do filme e a proteção conferida por este dependem de onde e quando a precipitação de  $\text{FeCO}_3$  ocorre. Se o carbonato integra-se com a cementita forma-se um filme estável e protetor. Por outro lado, a formação inicial de uma camada de cementita na superfície do aço, seguida de uma camada de  $\text{FeCO}_3$ , pode conferir ao filme características não protetoras. Mas, se a fase cementita cobrir a camada de siderita formada em contato com a superfície metálica, um selamento incompleto ou uma redissolução parcial de  $\text{FeCO}_3$  não será prejudicial e o filme de corrosão permanece protetor (Crolet, 1998).

#### d) Filmes complexos ( $\text{Fe-Ca-CO}_3$ )

Num ambiente com altas concentrações de íons de  $\text{Ca}^{+2}$  a formação do  $\text{FeCO}_3$  é dificultada pela formação do  $\text{CaCO}_3$  e de carbonatos mistos contendo Fe e Ca, conforme reações abaixo (Reações 11 e 12) (Esmaeely, 2013).



A Figura 3.17 mostra um filme de carbonato misto contendo Fe e Ca formado na superfície do aço API 5L St 40, grau B a 80°C e a 150 MPa após 672 h de exposição a uma solução de água saturada com CO<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub> (Tavares, 2010). O efeito da presença deste tipo de filme na proteção do aço ainda não está claro. Tavares (2010) observou que filmes constituídos de carbonatos mistos de Fe e Ca são mais porosos e menos resistentes ao ataque químico. Esmaeely et al. (2013) também observaram que filmes de CaCO<sub>3</sub> são menos protetores que os de FeCO<sub>3</sub>, quando adicionado CaCO<sub>3</sub> na solução.

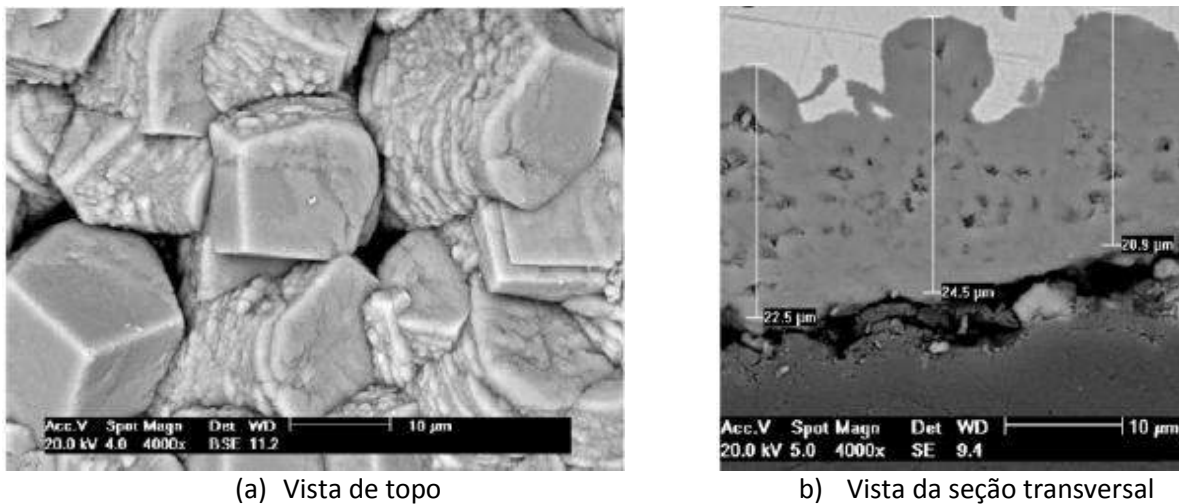


Figura 3.17 - Filme de carbonato misto contendo Fe e Ca formado na superfície do aço API 5L St 40, grau B a 80°C e a 150 MPa após 672 h de exposição a uma solução de água saturada com CO<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub> (Tavares, 2010).

### 3.4.3. Fatores que Afetam a Corrosão por CO<sub>2</sub>

Os principais fatores que afetam a corrosão do aço na presença de CO<sub>2</sub> são as características e propriedades dos materiais e fatores ambientais, tais como: pH, temperatura, composição química da solução (no caso de poços de petróleo, a composição química das águas de formação), pressão parcial do CO<sub>2</sub>, entre outros. (Al-Hassan, 1998; Kermani, 2003; López, 2003; Paolinelli, 2008).

### 3.4.3.1. Influência da Composição Química e Microestrutura dos Aços nas Taxas de Corrosão

Tem sido relatado na literatura que a composição química e a microestrutura dos aços influenciam na taxa de corrosão por CO<sub>2</sub>. A microestrutura de aços carbono é dependente não só da composição química, mas também dos tratamentos térmicos ou termomecânicos utilizados durante os processos de fabricação. Portanto, é importante salientar que uma mesma microestrutura pode ser obtida com diferentes composições químicas (Al-Hassan, 1998; Kermani, 2003; López, 2003; Paolinelli, 2008).

Alguns elementos químicos são conhecidos por melhorar a resistência à corrosão do aço, o Cromo, Níquel, Cobre, Molibdênio, e também elementos microligantes, como o Titânio e o Vanádio. Em geral, esses elementos melhoram a resistência à corrosão através da promoção da formação de uma película fina de óxido impermeável na superfície, ou material semelhante, que protege o metal. Além dos elementos de liga, salienta-se que o teor de Carbono presente no aço também tem influência na taxa de corrosão (Al-Hassan, 1998; López, 2003; Ikeda; 1985). Ikeda, Ueda e Mukai (1985) mostraram que adição de Cromo mesmo em pequenos teores diminuiu as taxas de corrosão por CO<sub>2</sub>. Os autores mostraram que os produtos de corrosão formados foram aderentes, rígidos e resistentes. O mesmo foi observado por Carvalho et. al. (2005), como ilustra a Figura 3.18.

Al-Hassan et al. (1998) estudaram a corrosão, à pressão atmosférica, de diferentes tipos de aços (API X52, SAE 1080, aço ligado com 2,25% Cr e 1% Mo) em soluções aquosas contendo CO<sub>2</sub> com diferentes microestruturas decorrentes de tratamentos térmicos (normalizado, recozido, temperado e revenido) e Ferro puro. Observaram a maior taxa de corrosão para o Ferro puro e a menor taxa de corrosão para o aço ligado com Cr e Mo. O tratamento térmico influenciou na taxa de corrosão, como ilustra a Figura 3.19.



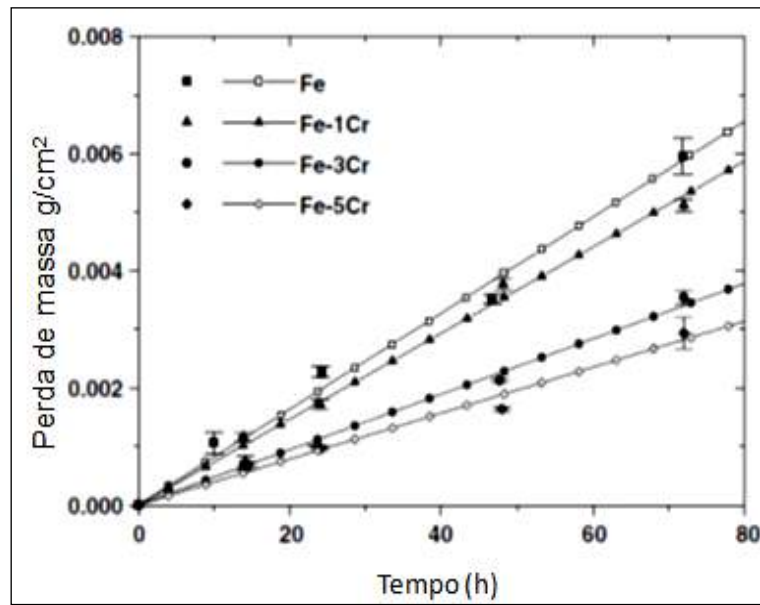


Figura 3.18 - Efeito do teor de Cr na taxa corrosão. Testado com Solução com NaCl (116 g/L) saturada com CO<sub>2</sub>, pH= 2, a pressão atmosférica. (Carvalho, 2005).

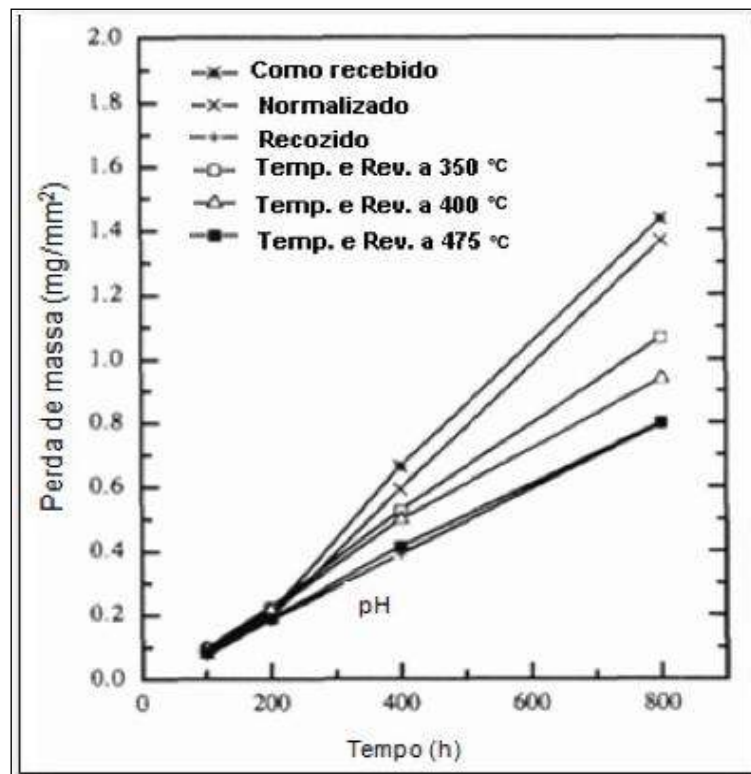


Figura 3.19 - Perda de massa do aço API X52 exposto a solução salina (NaCl 3%) saturada com CO<sub>2</sub> a pressão atmosférica e a 38°C. (Al Hassan, 1998).

Al-Hassan et al. (1998) desenvolveram uma equação empírica que correlaciona a taxa de corrosão ( $r$ ) com a microestrutura:

## Equação 3.4

$$r = C \cdot pH^{-1,33} \cdot (pCO_2)^{0,67} \cdot e^{-Q/KT}$$

Em que:

C= influência da microestrutura

Q= Energia de ativação

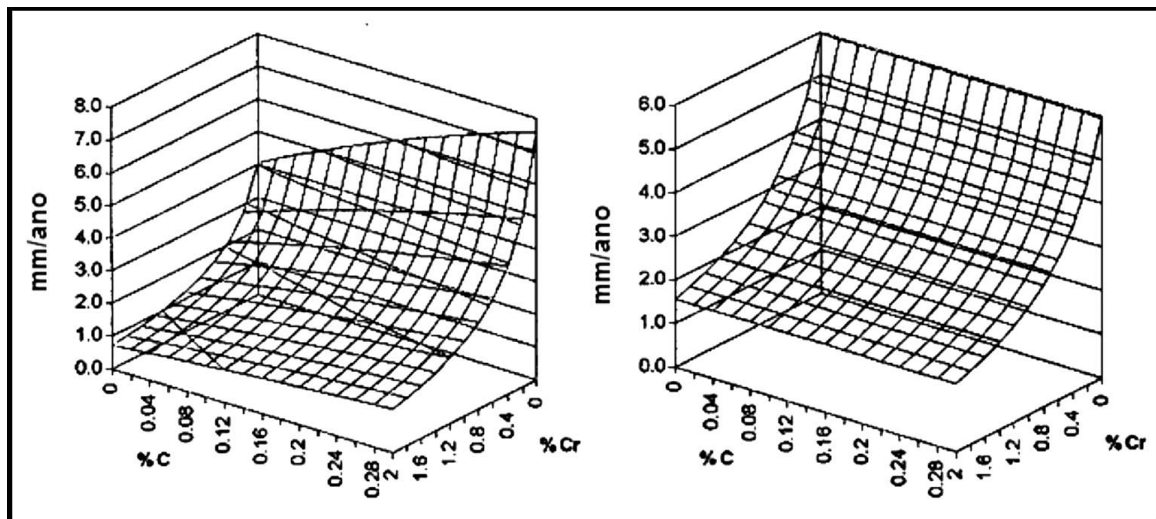
K= Constante de Boltzmann

Esta equação só pode ser aplicada até onde a corrosão é governada por difusão, como resultado da formação de filmes de produtos de corrosão estáveis. Os valores de “C”, obtidos para cada uma das composições e microestrutura, foram obtidos por uma média do intervalo de temperaturas testadas. Estes autores demonstraram que “C” é função da microestrutura e composição do aço. Para os materiais testados, as taxas de corrosão aumentaram com o teor de Carbono e diminuíram com o aumento do teor Cromo. Para o aço ao Carbono, as diferenças nas taxas de corrosão foram atribuídas à forma e distribuição de Ferrita e Fe<sub>3</sub>C, resultantes dos diferentes tratamentos térmicos. No caso do aço Cr-Mo, o efeito da microestrutura foi menos marcado e os autores propuseram que os elementos de liga poderiam reduzir a taxa de corrosão, através do aumento da resistência eletroquímica da Ferrita e/ou impedindo a formação de Fe<sub>3</sub>C. Apesar de atribuírem um papel muito importante ao Fe<sub>3</sub>C na corrosão, os autores não demonstraram evidência de sua incorporação aos produtos de corrosão. Os autores também, não deram uma explicação para justificar os valores de “C” obtidos para a mesma composição química e diferentes tratamentos térmicos. Por exemplo, o Aço X52 como recebido, com estrutura ferrítica-perlítica, apresentou taxa de corrosão 31 vezes maior que o mesmo aço recozido (que também tem estrutura ferrítica-perlítica).

Dugstad et al. (1998) analisaram o efeito da microestrutura de três aços (St52, Cr 0,87 e Cr 0,53) na taxa de corrosão. Eles utilizaram fluxo (*loop*) e conduziram os testes a 80°C a uma pressão de CO<sub>2</sub> de 0,2 MPa e pH 5,8, durante duas semanas. A partir dos resultados observados, os autores concluíram que o comportamento da corrosão do aço St 52 foi muito dependente do tratamento térmico. A aderência do filme do produto de corrosão foi maior nas amostras temperadas. Mas as taxas de corrosão foram maiores nas amostras temperadas que nas amostras como foram recebidas, com microsestrutura ferrítica-perlítica, e recozidas. Nos aços com Cr, foi

observada a formação de uma película protetora a qual foi atribuída à presença do Cr e não à microestrutura.

De Waard et al *apud* López, Pérez e Simison (2003) estudaram a influência da velocidade de fluxo na corrosão por CO<sub>2</sub> e apresentaram um modelo semiempírico, usando aço St52 (contendo 0,18 %C e 0,08 %Cr) e um aço contendo Cr. Os autores obtiveram uma boa correlação entre o modelo e os dados experimentais, agrupando todos os aços ensaiados em duas categorias: (a) normalizado e (b) temperado e revenido. O efeito da adição de Cr como uma função do teor de C, na taxa de corrosão foi diferente, para os aços normalizado, temperado e revenido (Figura 3.20) e eles propuseram que este efeito possa estar relacionado com a diminuição do conteúdo Cr devido à formação de carbeto.



a- Normalizado

b- Temperado e Revenido

Figura 3.20 - Influência da composição química (teor de Cr e C) e do tratamento térmico nas taxas de corrosão por CO<sub>2</sub>. Condições ambientais: 50°C, pH=6, P= 1 bar, velocidade de fluxo= m/s (De Waard, 1993).

A microestrutura afeta a forma como os filmes de produtos de corrosão vão se fixar na superfície do aço, o que é importante para a resistência à corrosão. A aderência dos filmes dos produtos de corrosão ao aço e conseqüentemente sua proteção tem sido frequentemente relacionada, com a presença de carbeto de ferro (Fe<sub>3</sub>C – cementita), e sua morfologia (lamelar, globular, entre outros). A morfologia dos carbeto por sua vez, depende da composição química do aço, e dos processos de fabricação envolvidos (López, 2003). Não há ainda um consenso em relação, como a microestrutura e os tratamentos térmicos influenciam na formação e estabilidade do

filme de produtos de corrosão. Há grande variação na resistência à corrosão observada por diferentes autores em aços ao carbono, que tem a mesma composição, mesma microestrutura, testados em condições corrosivas semelhantes (López, 2003).

#### 3.4.3.2. Fatores ambientais que afetam a corrosão por CO<sub>2</sub>

##### a) Efeito do pH do meio corrosivo

Um pH baixo é relacionado com uma elevada concentração de H<sup>+</sup> disponível para realizar as reações catódicas em uma sistema de corrosão, o que por sua vez afeta a dissolução anódica do ferro. O pH do meio corrosivo influencia tanto as reações eletroquímicas que levam à dissolução do Ferro, quanto à precipitação dos filmes de produtos de corrosão, protetores ou não, que governam os fenômenos associados com estas reações (Pourbaix, 1961). É importante mencionar que sob certas condições, os constituintes do meio corrosivo ou solução aquosa podem tamponar o pH, o que pode levar à diminuição nas taxas de corrosão (Gray, 1990).

Nesic et al. (2003) observaram uma redução na taxa de corrosão, em pH entre 4 e 6, e atribuíram essa redução ao esgotamento de íons H<sup>+</sup>, que são necessários para a reação catódica (redução de Hidrogênio ou redução direta H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). No entanto, o efeito indireto de pH é considerado o mais importante, especialmente no modo que o pH altera a química da solução e as condições para a formação do FeCO<sub>3</sub>. Um aumento no pH resulta numa diminuição da solubilidade do FeCO<sub>3</sub>, o que leva a um aumento da taxa de precipitação deste composto. López, Pérez e Simison (2003) também relataram que as taxas de corrosão em meio salino (*brines*), saturado com CO<sub>2</sub>, diminuem à medida que o pH aumenta. Atribuíram este comportamento à formação de sais de bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-1</sup>) e carbonato (CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>) e também à diminuição na solubilidade do FeCO<sub>3</sub>, que por sua vez é o responsável pela formação de um filme protetor.

A Figura 3.2, mostra o Diagrama de Pourbaix construído por Esmaeely et al. (2013) para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> a 80°C e 0,05 MPa de pressão, onde pode-se observar que a formação do FeCO<sub>3</sub> é possível para pH > 5,5.

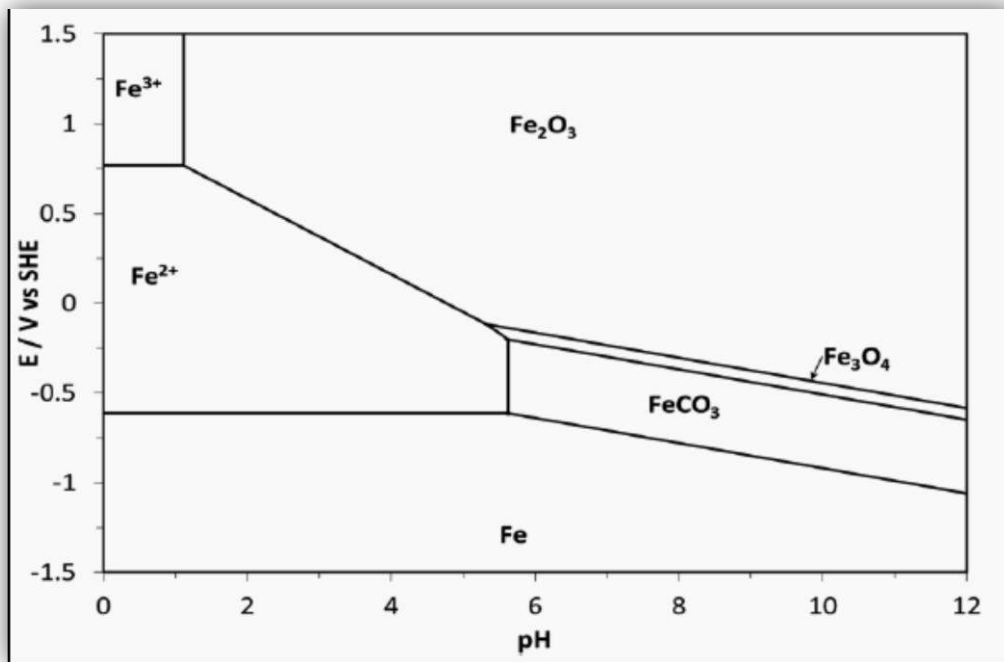


Figura 3.21 – Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> a 80°C mostrando a região de existência do FeCO<sub>3</sub> (Esmaeely, 2013).

### b) Efeito da pressão parcial do CO<sub>2</sub>

Um aumento na pressão parcial do CO<sub>2</sub> leva a uma diminuição do pH, uma vez que influi na quantidade de CO<sub>2</sub> dissolvido na solução ou meio corrosivo, aumentando a quantidade de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e acelerando a reação catódica, promovendo assim um aumento na taxa de corrosão. Portanto, no caso de corrosão de CO<sub>2</sub> sem a formação de filmes de produtos de corrosão protetores, um aumento de pressão parcial de CO<sub>2</sub> (PCO<sub>2</sub>) leva a um aumento na taxa de corrosão, como ilustrado na Figura 3.22. A um pH elevado, condição esta, em que a formação de FeCO<sub>3</sub> é favorável, um aumento na PCO<sub>2</sub> aumenta a concentração de íons (HCO<sub>3</sub><sup>-1</sup>) e (CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>) em solução, e uma maior supersaturação de FeCO<sub>3</sub>. Alta supersaturação de FeCO<sub>3</sub> proporciona a precipitação e formação de filmes de produtos de corrosão protetores (Nesic, 2007).

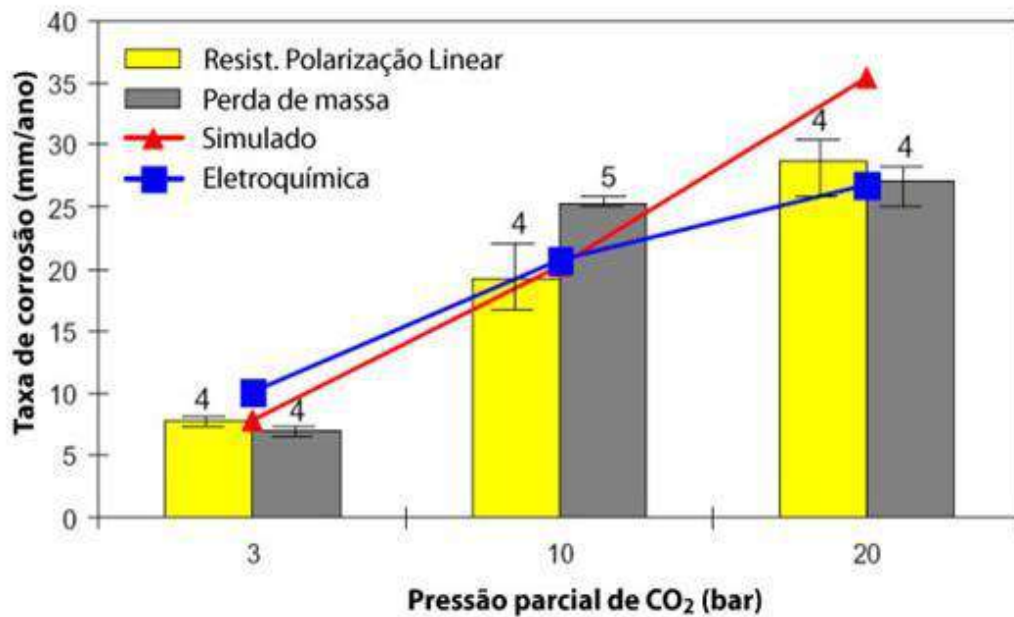


Figura 3.22 - Taxas de corrosão simuladas e obtidas experimentalmente em função da pressão parcial de CO<sub>2</sub>. Condições do teste: Temperatura = 60°C; pH = 5,1; velocidade de fluxo = 1 m/s (Nesic, 2007).

Lin et al. (2006) investigaram também o efeito da pressão parcial do CO<sub>2</sub> (1,38-10,34 MPa) na microestrutura dos filmes de produtos de corrosão e nas taxas de corrosão para três aços, API 5C (J-55, N-80, P-110), em solução saturada com CO<sub>2</sub> a 90°C, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de perda de massa. Os resultados mostraram que a espessura dos filmes de produto de corrosão, atingiu o seu valor máximo em 6,89 MPa e, após, diminuiu com o aumento da pressão de CO<sub>2</sub>. As taxas de corrosão, medidas em pressões abaixo da pressão do ponto crítico (subcrítica) apresentaram valores mais elevados (1,7 - 2,4 mm/ano) do que as taxas medidas em pressões acima do ponto crítico (supercrítica) (0,9 - 1,1 mm/ano), como ilustra a Figura 3.23. Estes autores alegaram que este comportamento estava relacionado com uma propriedade do CO<sub>2</sub> supercrítico, denominada, especial, (que possui uma função de inibição no processo de corrosão por CO<sub>2</sub>). Acima da pressão crítica, a concentração do CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> (produto da segunda ionização do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), no início do processo de corrosão, foi maior do que abaixo da pressão crítica devido à maior solubilidade do CO<sub>2</sub> na água. Conseqüentemente, mais núcleos de cristais formaram-se e o tamanho dos cristais foi menor. Logo, o filme de produto de corrosão que se formou sobre o aço foi mais denso e conferiu um bom recobrimento da superfície do aço, o que resultou numa diminuição da espessura do filme e uma maior resistência à corrosão.

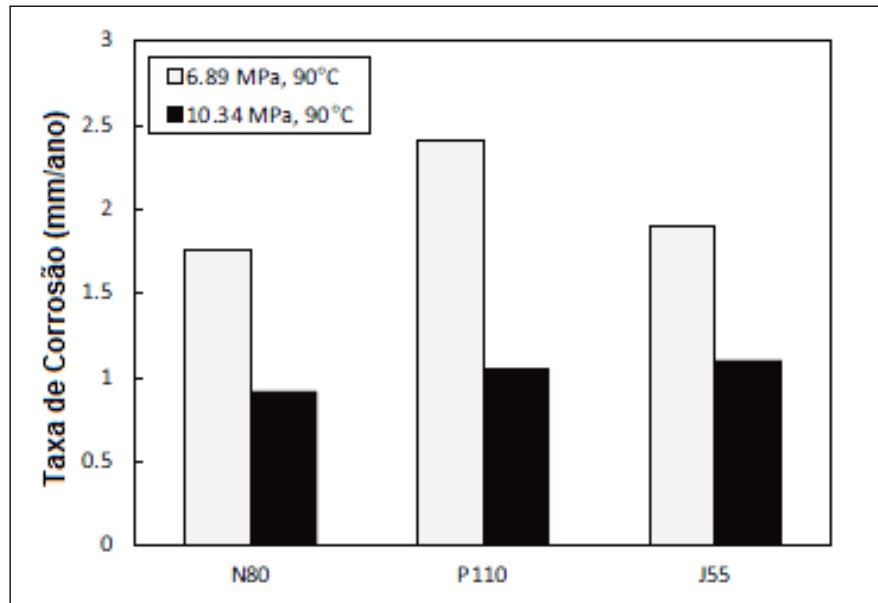


Figura 3.23 - Taxas de corrosão obtidas por perda de massa para diferentes aços em condições de pressão  $\text{CO}_2$  subcrítico (6,89 MPa) e supercrítico (10,34 MPa) a  $90^\circ\text{C}$  (Lin et al., 2006).

### c) Efeito da temperatura e do tempo de exposição ao meio corrosivo

A temperatura acelera todos os processos envolvidos na corrosão: eletroquímicos, químicos, de transporte, etc. Portanto, se esperaria que a velocidade de corrosão aumentasse continuamente com a temperatura, o que de fato é o que ocorre a um pH baixo, quando a precipitação de filmes de produtos de corrosão de  $\text{FeCO}_3$ , ou outros compostos com características protetoras não ocorre, como exemplificado na Figura 3.24 (Nesic, 2007). Ou seja, em temperaturas abaixo de  $60^\circ\text{C}$  o filme de produto de corrosão, formado na superfície do metal, é poroso e de baixa aderência, podendo ser facilmente removido. Contudo, a situação muda marcadamente quando a solubilidade do  $\text{FeCO}_3$  (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. O pico da taxa de corrosão geralmente ocorre entre  $60^\circ\text{C}$  e  $80^\circ\text{C}$ , dependendo das condições (composição química da solução e do fluxo) (Cui, 2006; Nesic, 2007, Wu, 2004). Acima de  $80^\circ\text{C}$ , a taxa de corrosão diminui devido à formação de um filme mais protetor  $\text{FeCO}_3$  (De Waard, 1993).

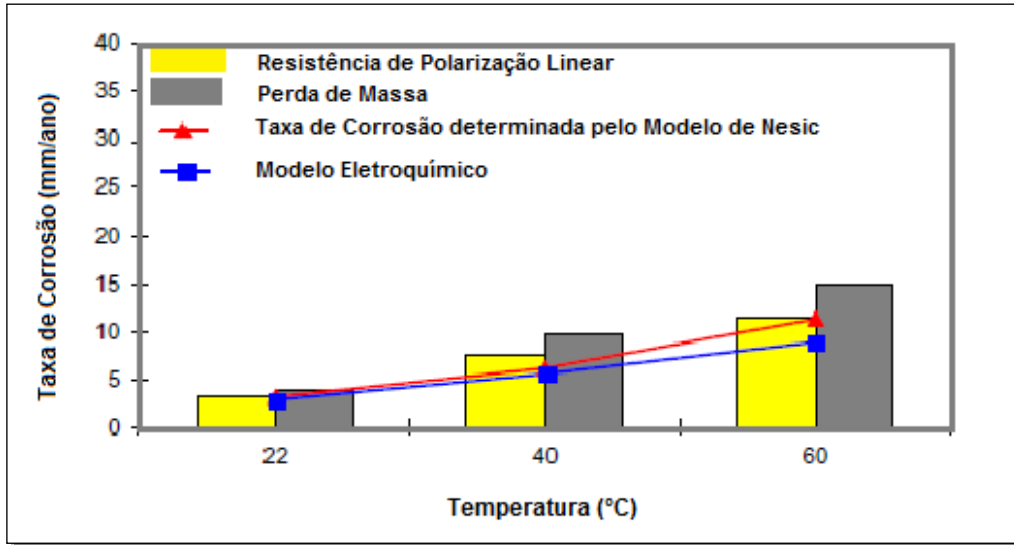


Figura 3.24 - Taxas de corrosão medidas experimentalmente e preditas por modelos teóricos em função da temperatura. Condições: pH= 4,  $PCO_2= 1$  bar,  $cFe^{+2} < 5$  ppm, 100 ppm de espécies (HAc + Ac<sup>-</sup>),  $v = 0,5$  m/s. Dados obtidos a partir de Wang et al. As taxas de corrosão foram medidas tanto pela resistência de polarização linear (LRP- em amarelo) quanto por perda de massa (WL- em cinza). OU, V 3.0 (em vermelho) corresponde a taxa de corrosão determinada pelo modelo de Netic et al. E, em azul (modelo *Electrochemical*) vem de George et al. Dados compilados em Netic, 2007.

Alguns dos modelos empíricos foram construídos para simular este comportamento (De Waard, 1991; Netic, 2007; Hunnik, 2006).

De Waard, Lotz e Milliams (1991) chamaram de temperatura para formação de filme protetor ( $T_{scale}$ ), esta temperatura máxima, anterior à redução da taxa de corrosão, e mostraram sua relação com a fugacidade do  $CO_2$  ( $f CO_2$ ) por meio da equação abaixo:

$$T_{scale} (K) = \frac{2400}{[6.7+0.6\log(fCO_2)]} \quad \text{Equação 4.5}$$

O aumento da pressão parcial de  $CO_2$  e do pH da solução tende a diminuir a temperatura para formação de filme protetor, e assim forma-se uma película de proteção de corrosão mais cedo, reduzindo assim a taxa de corrosão. Contudo, para temperaturas acima de  $60^\circ C$  é necessário introduzir um fator de correção na equação (De Waard,1991).

Hunnik, Pots e Hendriksen (2006) propuseram um modelo que prediz a taxa de precipitação  $FeCO_3$  em função da temperatura. A constante de precipitação é baseada na Lei de Arrhenius, e é definida pela Equação:



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

Equação 5.6

Onde A e B são constantes, cujos valores são A = 52,4 e B = 119,8.

Por outro lado, alguns trabalhos como o de Nesic et al. (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>. Conseqüentemente, de acordo com a lei de Henry, a quantidade de CO<sub>2</sub> dissolvido na água também diminuiu. Assim, 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. Alguns trabalhos experimentais que mostram o efeito da temperatura e do tempo de exposição na corrosão do aço por CO<sub>2</sub> são discutidos abaixo.

Wu et al. (2004) estudaram por microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaios de perda de massa e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), as características dos filmes de produtos de corrosão formados na superfície de aço baixo carbono em presença de água com minerais (CaCl<sub>2</sub>, 15 g/L e NaHCO<sub>3</sub>, 1.1 g/L, pH~5) saturada com CO<sub>2</sub> acima da pressão crítica do CO<sub>2</sub>. Circuitos elétricos foram propostos para descrever o comportamento eletroquímico por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados mostraram que houve formação de um filme protetor na superfície. A Tabela 3.3 mostra os resultados dos ensaios de perda de massa para vários tempos de exposição. Em geral, a proteção conferida pelo filme foi melhorada com o aumento do tempo de exposição (Figura 3.25). O filme formado, à temperatura elevada, foi mais protetor do que o formado a uma temperatura baixa, porque a formação rápida do filme, em temperaturas elevadas, leva à obtenção de um filme mais compacto e contínuo (Figura 3.26). Resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica foram concordantes com as medidas de perda de massa.

Tabela 3.3 - Taxas de corrosão obtidas por ensaios de perda de massa para vários tempos de exposição do aço baixo carbono em solução aquosa contendo CaCl<sub>2</sub> e NaHCO<sub>3</sub> saturada com CO<sub>2</sub> a 8,274 MPa e a 90°C (Wu, 2004).

Tempo de exposição (h)	Taxa de corrosão (mm/ano)
24	8,6253
48	4,9031
96	1,5694
144	1,6206

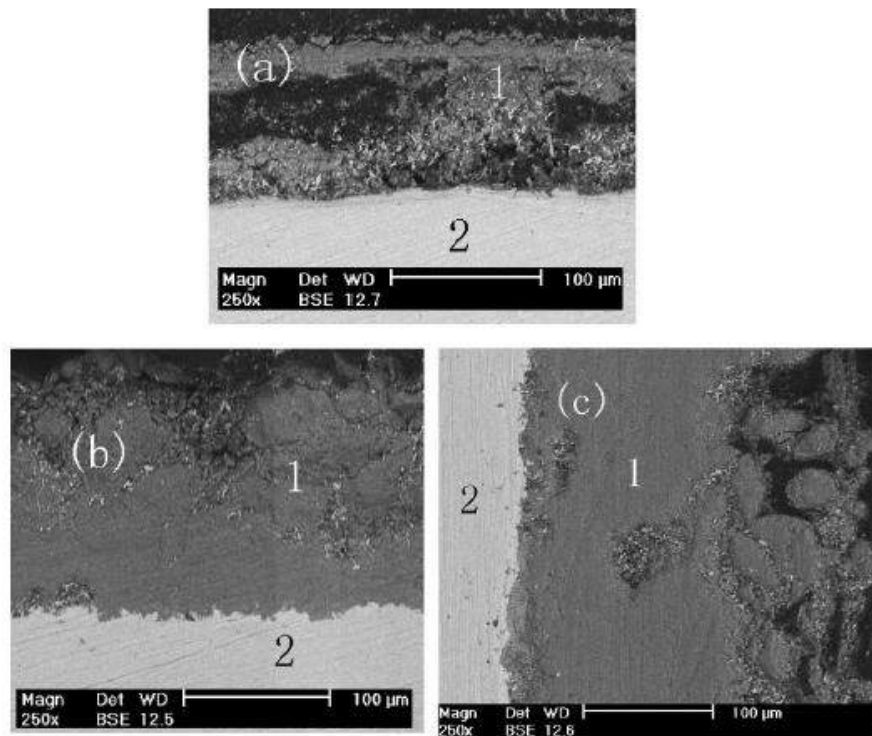


Figura 3.25 - Imagens de MEV da seção transversal dos filmes de produtos de corrosão formados na superfície do aço baixo carbono com diferentes tempos de exposição em solução aquosa contendo  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{NaHCO}_3$  saturada com  $\text{CO}_2$  a 8,274 MPa e a 90°C. (a), 24 h, (b) 96 horas, (c) a 144 horas. 1= filme de produto de corrosão, 2= substrato (metal). (Wu, 2004).

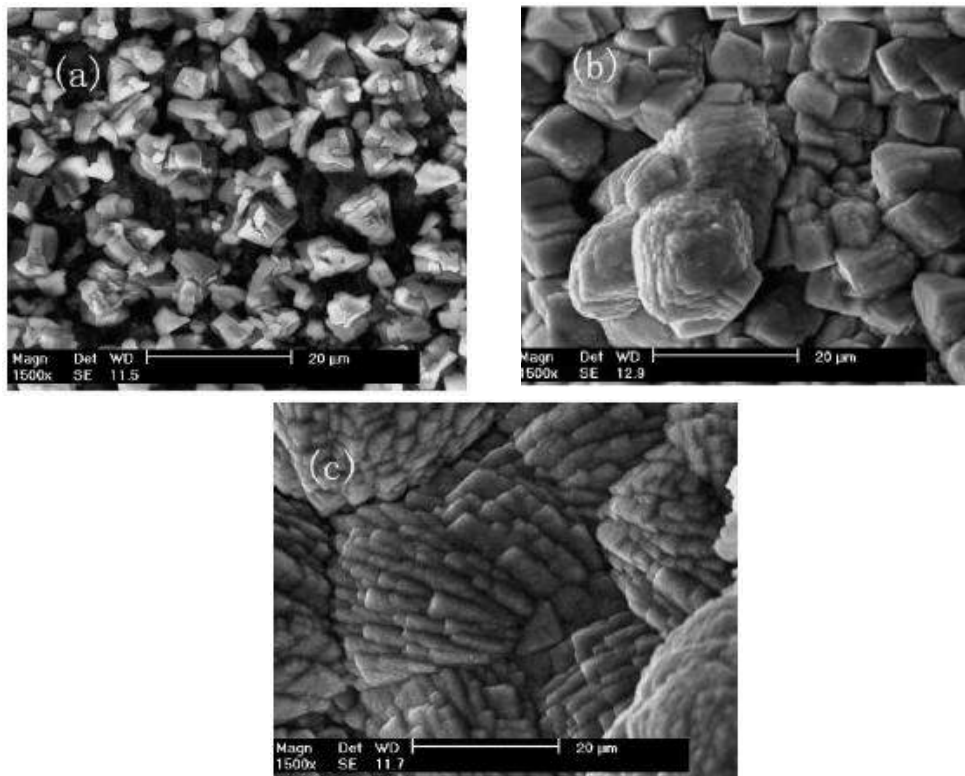


Figura 3.26 - Imagens de MEV dos filmes de produtos de corrosão formados na superfície do aço baixo carbono em solução aquosa contendo  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{NaHCO}_3$  saturada com  $\text{CO}_2$  a 8,274 MPa para diferentes temperaturas. (a) 90°C; (b) 120°C; (c) 150°C. Tempo de exposição. (Wu, 2004).

Cui et al. (2006) investigaram as propriedades de corrosão de três aços de oleodutos (P110, N80 e J55) em meio estático utilizando água com minerais ( $\text{CaCl}_2$ , 15 g/l e  $\text{NaHCO}_3$ , 1.1 g/L, pH 4-6) saturada com  $\text{CO}_2$  supercrítico por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX) e ensaios de perda de massa. A pressão utilizada foi de 8,274 MPa (1200 psi) e as temperaturas testadas foram de 60, 90, 120 e 150 °C e os tempos de exposição utilizados foram 24, 48, 96 e 144 h. Os resultados demonstraram que as taxas de corrosão dos aços ensaiados diminuíram significativamente com o aumento do tempo de exposição (Figura 3.27) e da temperatura (Figura 3.28). A morfologia dos filmes de produtos de corrosão para diferentes temperaturas é mostrada na Figura 3.29. O filme de produto de corrosão formado sobre a superfície corroída foi composto principalmente de (Fe, Ca),  $\text{CO}_3$  e  $\alpha\text{-FeOOH}$  (Figura 3.30). Os autores observaram por análise de EDS, realizada na seção transversal, que a distribuição dos elementos C, O, Ca e Fe não foi uniforme ao longo de toda a espessura do filme (Figura 3.31). Além disso, observaram que o filme de (Fe, Ca)  $\text{CO}_3$  formado a uma temperatura mais baixa era mais estável do que o formado a temperaturas elevadas. O filme de (Fe, Ca)  $\text{CO}_3$  formado a temperaturas elevadas se decompôs facilmente em  $\alpha\text{-FeOOH}$ .

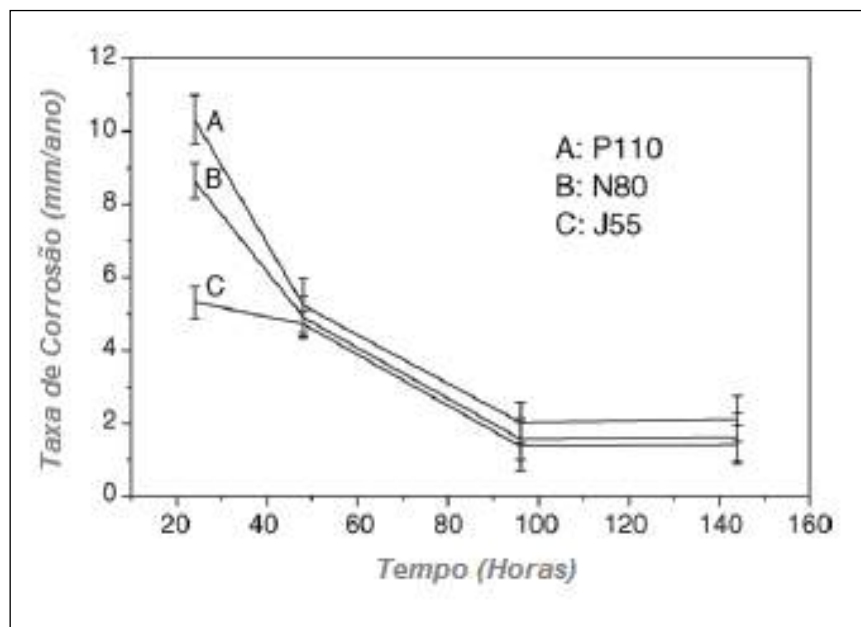


Figura 3.27 - Taxas de corrosão obtidas por ensaios de perda de massa para vários tempos de exposição dos aços API P110, N80 e J55 em solução aquosa contendo  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{NaHCO}_3$  saturada com  $\text{CO}_2$  a 8,274 MPa e a 90°C. (Cui, 2006).

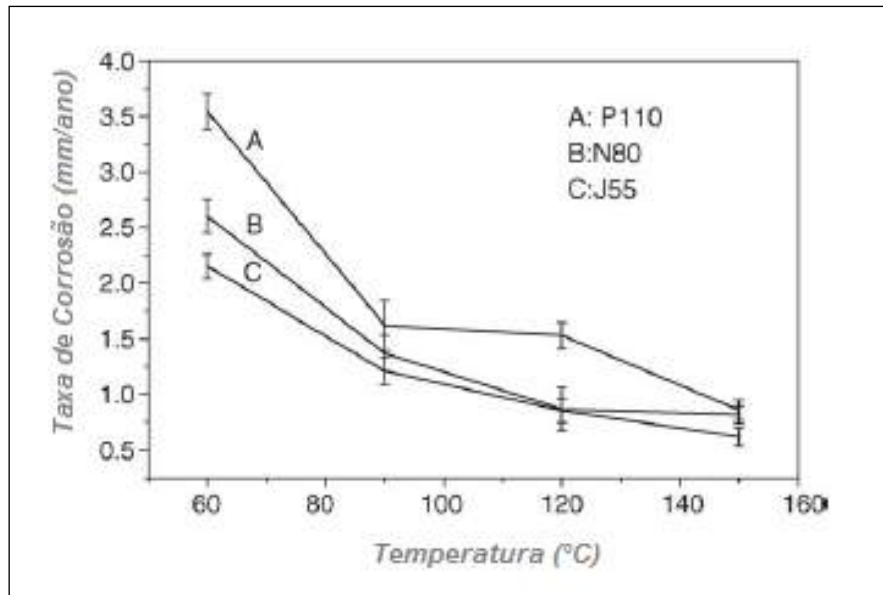


Figura 3.28 - Taxas de corrosão, para diferentes temperaturas, obtidas por ensaios de perda de massa para os aços API P110, N80 e J55 em solução aquosa contendo  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{NaHCO}_3$  saturada com  $\text{CO}_2$  a 8,274 MPa. Tempo de exposição= 96. h (Cui, 2006).

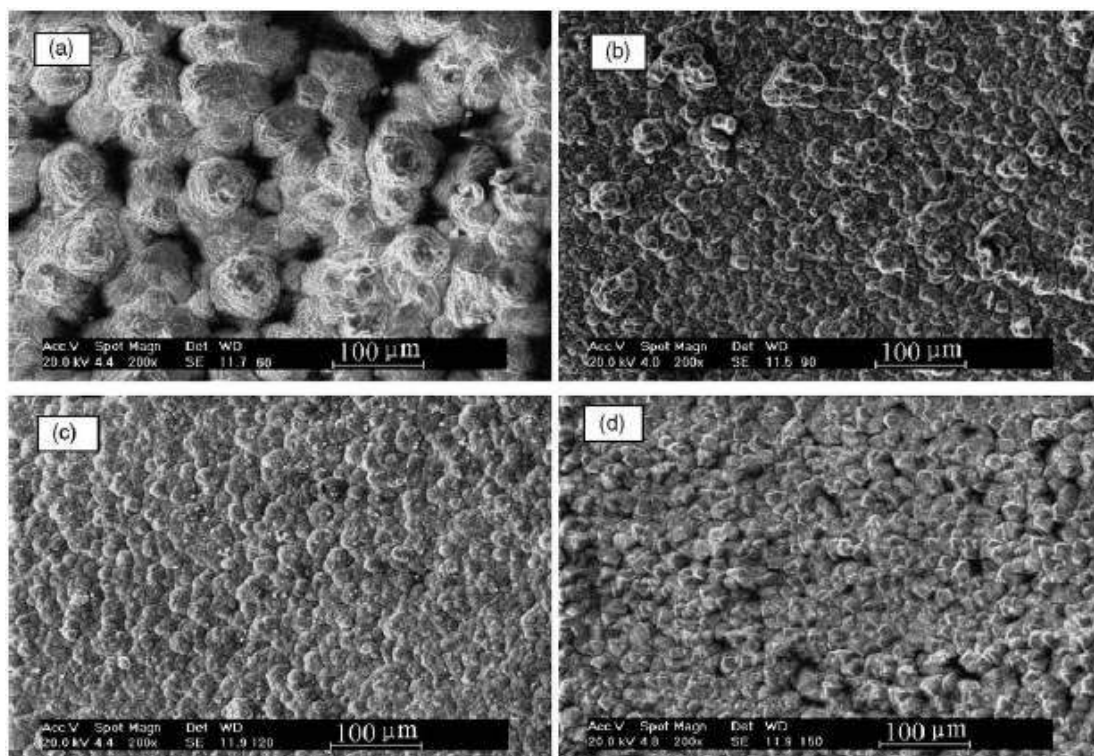


Figura 3.29 - Imagens de MEV dos filmes de produtos de corrosão formados na superfície do aço API J55 em solução aquosa contendo  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{NaHCO}_3$  saturada com  $\text{CO}_2$  a 8,274 MPa para diferentes temperaturas. (a) 60°C; (b) 90°C; (c) 120°C; (d) 150°C. Tempo de exposição: 96h (Cui, 2006).

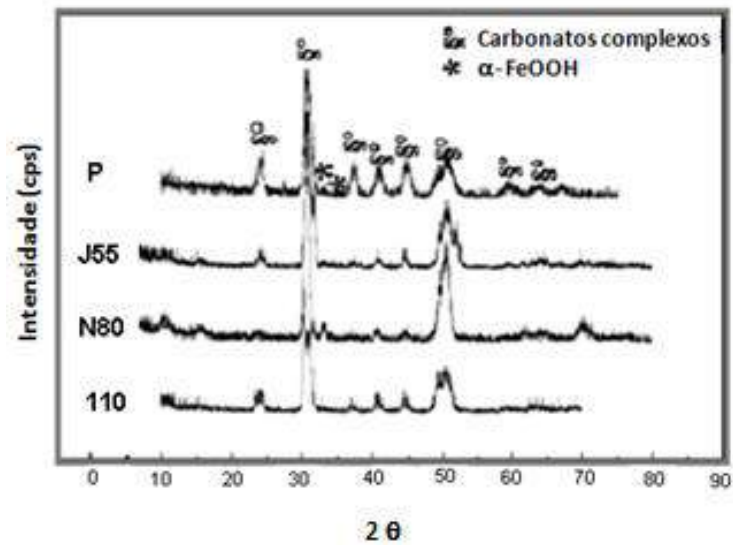


Figura 3.30 - Espectros de DRX do filme de produtos de corrosão formados nas superfícies das amostras dos aços P 110, N80 e J55 para um tempo de exposição de 96 h e temperatura de 90°C. P= pós mecanicamente removidos da superfície da amostra J55. (Cui et al., 2006).

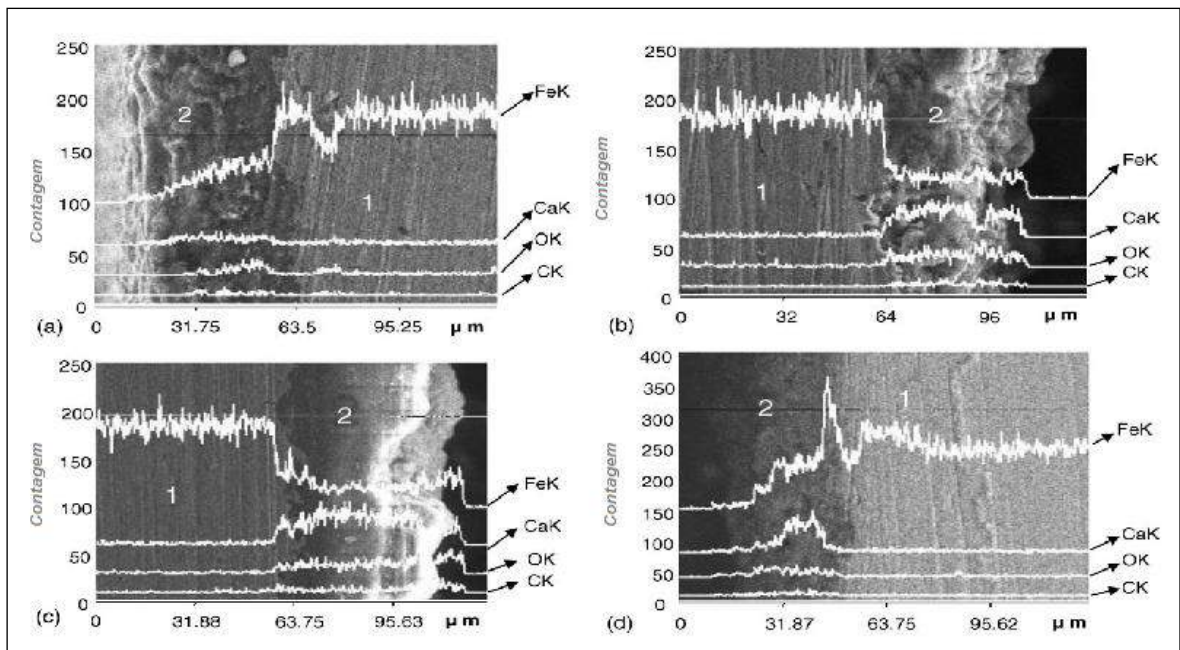


Figura 3.31 - EDS em linha realizado na seção transversal dos filmes de produtos de corrosão para o aço J55 a temperaturas diferentes: (a) 60°C, (b) 90°C, (c) 120°C, (d) 150°C. Substrato: marcado como 1; filme de produtos de corrosão: marcado como 2. (Cui, 2006).

Eliyan e Alfantazi (2013) estudaram com técnicas eletroquímicas a influência da temperatura sobre o comportamento de corrosão do aço API-X100 em soluções contendo  $\text{CO}_2$  e  $\text{HCO}_3^-$  (bicarbonato) a 1 bar (0,1 MPa) de pressão, com e sem a presença de íons  $\text{Cl}^-$ . API-X100 é um aço relativamente novo para oleodutos que é da



família dos aços baixa liga e de alta resistência (*High Strength Low Alloy (HSLA) steel*). As taxas de corrosão aumentaram com a concentração de  $\text{HCO}_3^-$  e com a temperatura (20, 50 e 90 °C). Aos 20°C o início da passivação ocorreu em potenciais elevados, e houve evidências de formação de pites quando, 100 ppm de íons  $\text{Cl}^-$ , estavam presentes nas soluções de  $\text{HCO}_3^-$  (Figura 3.32). Já aos 50 e 90 °C a passivação foi resistente contra à corrosão de íons  $\text{Cl}^-$ , e a transpassivação ocorreu em potenciais inferiores.

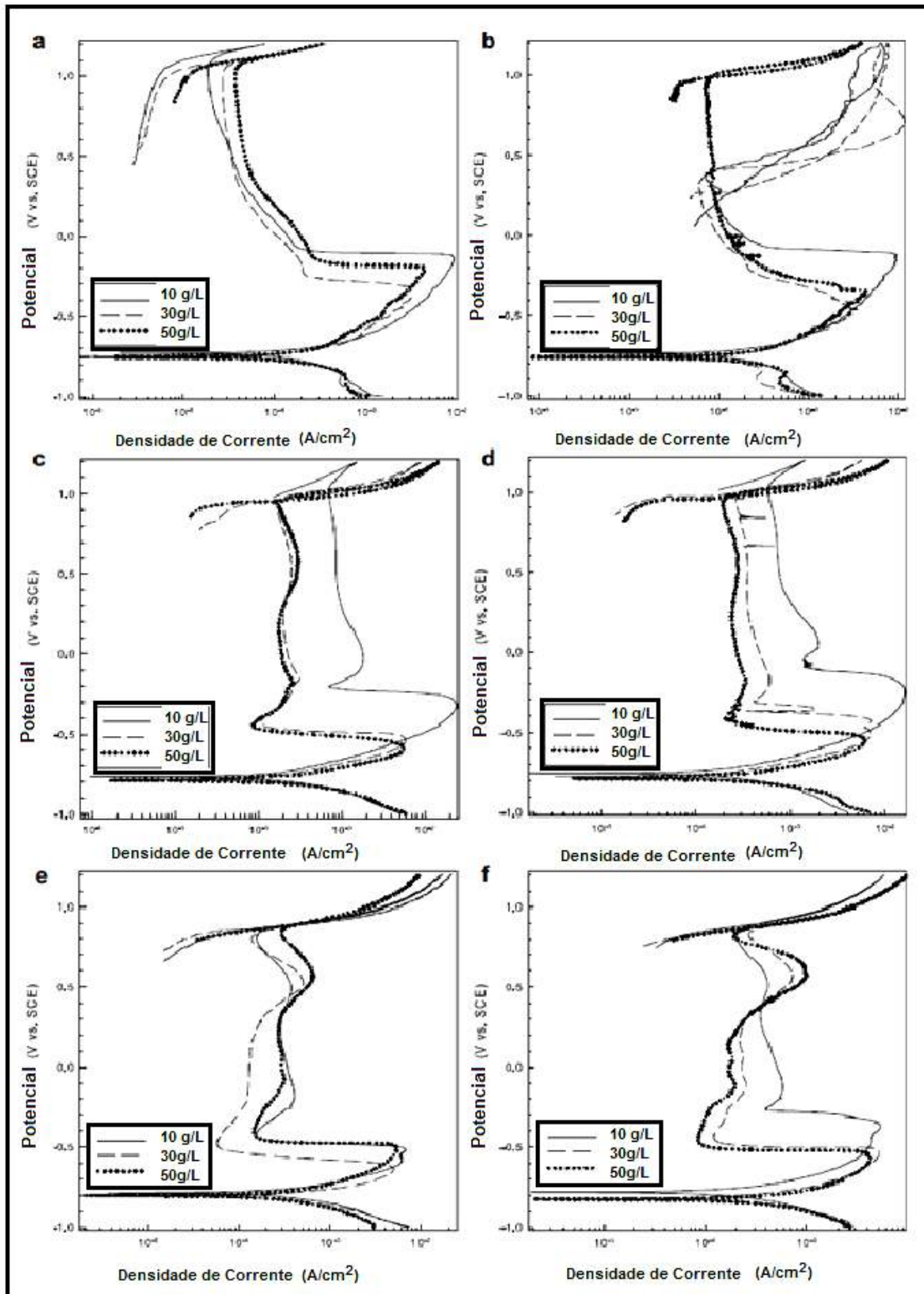


Figura 3.32 - Curvas de polarização para o aço API X100. a) 20°C, sem cloreto. b) 20°C, com cloreto, c) 50°C, sem cloreto, d) 50°C, com cloreto, e) 90°C, sem cloreto, f) 90°C, com cloreto (Eliyan, 2013).

#### **d) Composição química da solução ou do meio corrosivo**

A composição química da solução aquosa é considerada de grande influência no processo de corrosão por  $\text{CO}_2$ , podendo apresentar poucas espécies presentes como é o caso de água condensada em linhas de gás ou numerosas espécies presentes como nas águas de formação ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ , por exemplo.). Dentre as diversas espécies, o Oxigênio de origem atmosférica também pode ser encontrado dissolvido em águas de formação devido à injeção de água ou inibidores de corrosão nas formações geológicas, sendo que em condições normais de campo as concentrações de Oxigênio são baixas (Ezuber, 2009).

A presença de uma alta concentração de Cloretos pode também agravar o processo de corrosão por formação de pites (Carey, 2007; Netic, 2007). Contudo, o aumento da concentração de íons  $\text{Cl}^-$ , ou outros sais, diminuem a solubilidade do  $\text{CO}_2$ , como discutido no item 3.2. À medida que o  $\text{CO}_2$  dissolvido na água se hidrata, sofrendo o processo de dissociação, ocorre a formação de íons  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$ . Desta forma, vários sais podem precipitar caso suas solubilidades forem excedidas. Como discutido previamente, o sal mais importante, formado no processo de corrosão do aço é o  $\text{FeCO}_3$  (Netic, 2007).

Alguns íons minerais como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  podem também conduzir à precipitação de filmes de produtos de corrosão e influenciar a suscetibilidade dos aços à corrosão uniforme durante a corrosão por  $\text{CO}_2$ , porém existem poucos trabalhos que avaliam a influência do Ca e do Mg nos processos de corrosão por  $\text{CO}_2$  e os resultados apresentam divergências quanto aos seus efeitos nas taxas de corrosão (Ding, 2009; Esmaeelly, 2013; Jiang, 2006; Tavares, 2010; Zhang, 2006; Zhao, 2009).

Zhao et al (2009) relataram que a adição de Ca e Mg, em solução saturada de  $\text{CO}_2$  a 2,5 MPa e 90°C, diminuiu as taxas de corrosão (medidas por perda de massa) do aço P110 no primeiro período (72 h) e que, após esse tempo não houve diferenças significativas. Ding, Gão e Chen (2009) estudaram também o efeito do Ca, nas propriedades de corrosão por  $\text{CO}_2$ , em aço de gasoduto API 5L X65, por espectroscopia de impedância eletroquímica. Porém, estes autores, observaram o contrário de Zhao et al. (2009), pois verificaram que o Ca, aumenta a taxa de corrosão, especialmente na concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  de 256-512 mg/L, o que foi atribuído ao tamanho de grão dos cristais de  $\text{CO}_3^{2-}$  e a perda da estrutura dos filmes de produtos de corrosão com o aumento da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$ . A Figura 3.33 mostra a variação na



taxa de corrosão com o aumento da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$ . A Figura 3.34 mostra a morfologia do filme de produto de corrosão de acordo com a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$ .

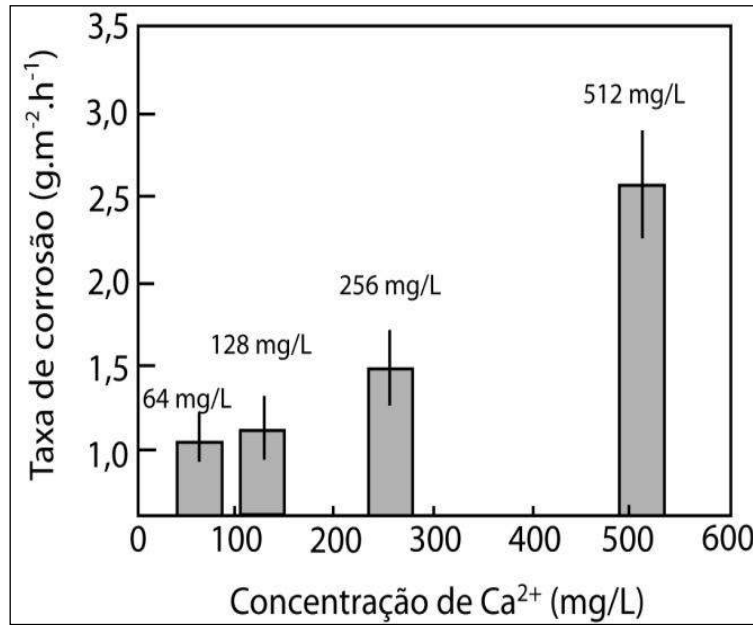
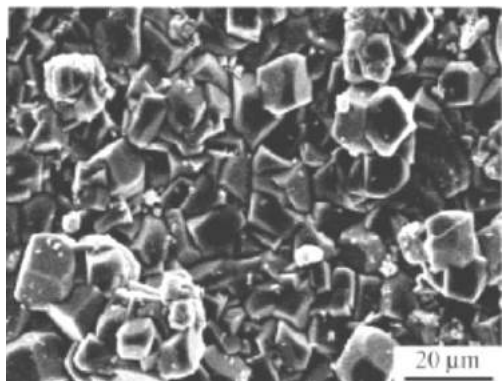
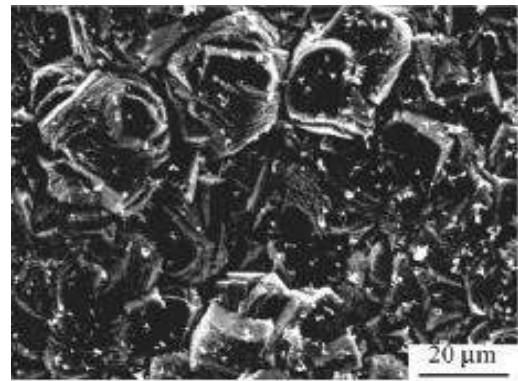


Figura 3.33 - Influência da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  na taxa de corrosão do aço API 5L X65 em condições estáticas, a 75 °C e 1 MPa depois de 10 dias de exposição ao meio corrosivo (Ding, 2009).



(a) 64 mg/L



(b) 512 mg/L

Figura 3.34 - Influência da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  na taxa de corrosão do aço API 5L X65 em condições estáticas, a 75°C e 1 MPa depois de 10 dias de exposição ao meio corrosivo. (Ding, 2009).

Esmaeely et al (2013) estudaram o efeito da adição de Cálcio na corrosão do aço AISI 1018 a 80°C, pH= 6,6 e  $p\text{CO}_2= 0,05$  MPa. Observaram, que para baixa concentração de Ca, (10 e 100 mg/L), a taxa de corrosão diminuiu com o tempo o qual foi atribuída à formação de filmes protetores de  $\text{FeCO}_3$  ou de carbonatos mistos ( $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$ , onde  $x+y=1$ ). No entanto, quando alta concentração de Ca esteve presente (1.000 e 10.000 mg/L) houve um aumento na taxa de corrosão, que segundo

estes autores foi devido à formação de filmes não protetores de  $\text{CaCO}_3$ . A Figura 3.35 mostra a morfologia do filme de produto de corrosão (vista de topo) para diferentes concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$ . Para a concentração de 10.000 mg/L também observaram a formação de pites de corrosão.

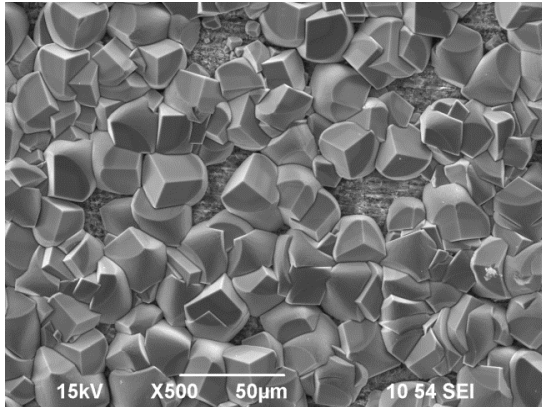
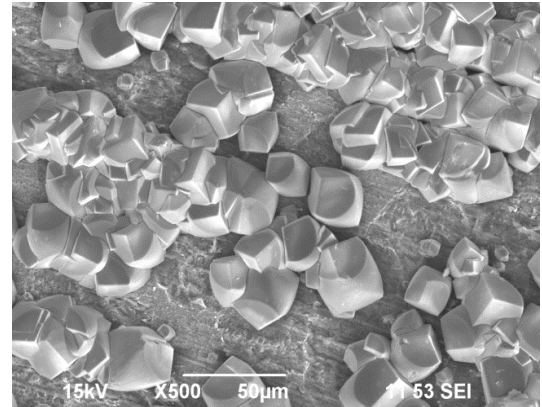
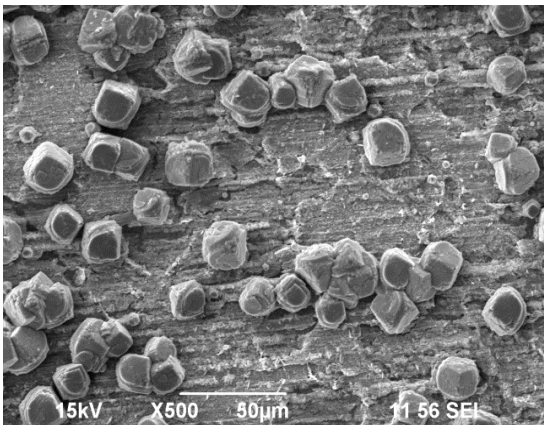
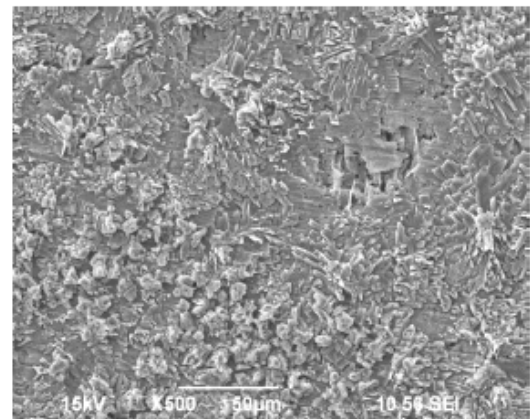
(a) Sem  $\text{Ca}^{2+}$ (b) Com 10 mg/L de  $\text{Ca}^{2+}$ (c) Com 100 mg/L de  $\text{Ca}^{2+}$ (d) Com 10.000 mg/L de  $\text{Ca}^{2+}$ 

Figura 3.35 - Influência da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  na morfologia dos filmes de produto de corrosão do aço AISI 1018, a 80 °C e  $\text{PCO}_2 = 0,5$  Bar, depois de 07 dias de exposição ao meio corrosivo (Esmaelly, 2013).

Jiang et al. (2006) estudaram o efeito de íons  $\text{Ca}^{2+}$  em corrosão localizada e o desempenho de inibição de  $\text{CO}_2$  na corrosão do aço API 5C N80 a pressão atmosférica e a 50°C em presença de diferentes concentrações de  $\text{NaCl}$ . Os resultados mostraram que em condições estáticas (sem fluxo) o período para o início da corrosão localizada diminuiu com o aumento da concentração de íons  $\text{Cl}^-$ , mas para uma mesma concentração de íons  $\text{Cl}^-$ , o íon  $\text{Ca}^{2+}$  aumentou o período de iniciação da corrosão por pite. As taxas de corrosão, com fluxo foram menores, quando o íon  $\text{Ca}^{2+}$  foi adicionado à solução. A adição de  $\text{Ca}^{2+}$  não alterou a concentração ótima do inibidor (IMC-80-Q).

Zhijun et al. (2011) estudou o efeito de íons  $\text{Ca}^{2+}$  na corrosão por  $\text{CO}_2$  do aço baixa liga Cr-3% em soluções contendo NaCl, à pressão atmosférica e a  $70^\circ\text{C}$ . Verificaram que com a adição de Ca na solução, o nível de fissuras presente nos filmes de produtos de corrosão foi menor. A formação de pites na superfície das amostras imersas na solução com Ca foi relativamente pequena e os pites se distribuíram uniformemente em toda a superfície. A mudança significativa na curva de polarização anódica foi atribuída à deposição do  $\text{CaCO}_3$ .

Zhang et al. (2006) estudaram o efeito da concentração de  $\text{HCO}_3^-$  na corrosão do aço API 5L X65 por  $\text{CO}_2$  sob condições estáticas ( $\text{PCO}_2 = 0,3 \text{ MPa}$ ,  $T = 65^\circ\text{C}$ ), utilizando uma solução de água de formação (salmoura), contendo Na, Ca, Mg, etc. A taxa de corrosão do aço API 5L X65 diminuiu com o aumento da concentração de  $\text{HCO}_3^-$ , enquanto o pH da solução aumentou. Vale salientar que o  $\text{CaCO}_3$  também desempenha um papel importante na corrosão por  $\text{CO}_2$  do aço. O  $\text{CaCO}_3$  é muito abundante nos fluidos no caso de reservatórios carbonáticos.

Tavares (2010) estudou a influência do  $\text{CaCO}_3$  na corrosão do aço de baixo carbono API 5L grau B em uma solução saturada de NaCl e com  $\text{CO}_2$  a uma temperatura de  $80^\circ\text{C}$  e uma pressão de 15 MPa, ao longo do tempo. O  $\text{CaCO}_3$  reduziu a taxa de corrosão, mas os filmes de produtos de corrosão formados na presença deste composto foram menos eficazes para a proteção do aço contra a corrosão de  $\text{CO}_2$  do que os filmes formados sem adição de  $\text{CaCO}_3$ , como evidenciado pelo comportamento eletroquímico de amostras de aço pré-corroídos.

Contudo, foi consenso entre os autores que estudaram a corrosão do aço carbono por  $\text{CO}_2$ , que há formação de um filme de carbonato complexo de carbonato de ferro e cálcio em alta concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  devido à substituição gradual do  $\text{Fe}^{2+}$  do  $\text{FeCO}_3$ , por  $\text{Ca}^{2+}$  que tem morfologia distinta. Sabe-se também que a morfologia dos produtos de corrosão tem grande influência na taxa de corrosão (Ding, 2009; Tavares, 2010; Zhang, 2006; Zhao, 2009).

É importante salientar que, ainda há muitas discussões sobre o efeito do Ca nas propriedades relativas à corrosão, a pressão atmosférica. O comportamento da corrosão do aço por  $\text{CO}_2$ , em presença de Ca, a altas pressões ainda não é conhecido, pois as informações são mais escassas ainda. A adição de petróleo e derivados pode ter efeitos significativos na corrosão do aço. Em geral, o petróleo não é corrosivo atuando como uma barreira entre a superfície metálica e a água, protegendo assim o metal enquanto estiver na sua superfície. Contudo, a presença de óleos crus podem

modificar a morfologia, a composição e a compactação dos produtos de corrosão para diferentes razões óleo/água (Cui, 2004).

Partículas sólidas, como areia, podem agravar a corrosão do aço por levar à erosão dos filmes de corrosão protetores formados e por promover a despolarização do processo de corrosão controlado anodicamente e/ou catodicamente pela danificação da superfície metálica (Gomes, 2005).

### **e) Efeito do Fluxo**

As condições de fluxo influenciam também o grau de proteção fornecido pelo filme de produto de corrosão ao aço uma vez que podem impedir a formação do filme, acelerar a dissolução deste ou remover o filme formado por erosão, devido a forças mecânicas geradas pelo movimento do fluido. Altas taxas de fluxo normalmente aumentam as taxas de corrosão pelo aumento das taxas de transporte das espécies reagentes da superfície metálica e pela prevenção ou destruição das camadas protetoras (Lopez, 2010, Nesic, 2010, Yin, 2009).

Em certas condições, altas taxas de fluxo podem diminuir as taxas de corrosão pela remoção dos filmes de  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Estes filmes são muito porosos e não fornecem proteção ao substrato metálico (Kloc, 2013).

### **f) Efeito da presença de $\text{H}_2\text{S}$ e $\text{SO}_2$**

A presença de  $\text{H}_2\text{S}$  pode afetar a corrosão por  $\text{CO}_2$ , pois promove a dissolução anódica por meio da adsorção de íons  $\text{S}^{2-}$ , afetando o pH. Porém, dependendo da razão entre  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$  a corrosão pode diminuir devido a formação de um filme protetor de sulfeto de ferro ( $\text{FeS}$ ) que é mais protetor que o  $\text{FeCO}_3$  (Klok, 2013).

Para investigar o efeito de  $\text{SO}_2$  sobre a corrosão do carbono aço API5 L X65 e do aço Cr-13% em ambientes de  $\text{CO}_2$  supercrítico, Cui et al (2010) realizaram testes de corrosão sob 80 bar  $\text{CO}_2/0,8$  bar  $\text{SO}_2$  e 80 bar  $\text{CO}_2/3.3$  bar  $\text{O}_2/0,8$  bar  $\text{SO}_2$  a  $50^\circ\text{C}$ . A adição de 0,8 bar de  $\text{SO}_2$  aumentou muito, a taxa de corrosão do aço carbono, passando de 0,38 para 5,6 mm/ano. Com a adição de ambos  $\text{O}_2$  e  $\text{SO}_2$  a taxa de corrosão aumentou para mais de 7 mm/ano. O  $\text{SO}_2$  pode promover a formação de sulfato de ferro hidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) na superfície do aço que é menos protetor do que o  $\text{FeCO}_3$ . Quando  $\text{O}_2$  e  $\text{SO}_2$  estão presentes o ( $\text{FeSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) é oxidado formando

$\text{FeSO}_4$  e  $\text{FeOOH}$ . As taxas de corrosão encontradas para o aço Cr-13% foram similares as do aço carbono API5L X65 em  $\text{CO}_2$  saturado de água contendo  $\text{O}_2$  e  $\text{SO}_2$ .

### **g) Efeito da Presença de $\text{O}_2$**

Na prática, traços de Oxigênio podem entrar no sistema na injeção de inibidores ou em outras operações.

Choi, Nesic e Young (2010) avaliaram a corrosão do aço carbono para condução (API5L X65) por  $\text{CO}_2$  utilizando uma autoclave (80 bar) em fase de água saturada de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}_2$  saturado com água contendo  $\text{O}_2$  e  $\text{SO}_2$  como impurezas. Os ensaios foram realizados a  $50^\circ\text{C}$  para simular as condições de transporte de  $\text{CO}_2$  em aplicações captura e armazenamento de carbono (CCS). Os resultados mostraram que a taxa de corrosão do aço carbono em água saturada com  $\text{CO}_2$  é muito elevada (10,6 mm/a) e aumenta com a adição de  $\text{O}_2$  ( $\text{PO}_2 = 3.3$  bar) no sistema para um tempo de exposição de 124 h (10,6 mm/a), devido ao efeito de inibição de  $\text{O}_2$  na formação do filme protetor de  $\text{FeCO}_3$  causado por uma reação catódica alternativa.

Para tempos curtos de exposição do aço ao meio corrosivo, não se observou diferenças significativas nas taxas de corrosão para o meio com e sem  $\text{O}_2$ , mas as taxas de corrosão foram mais elevadas ainda, em torno de 19 mm/a. As taxas de corrosão em meio de  $\text{CO}_2$  saturado com água foram bem mais baixas, mas aumentaram com o teor de  $\text{O}_2$  presente, alcançando taxas de corrosão de até 1 mm/a para uma  $\text{PO}_2$  de 3,3 bar. A Figura 3.36 ilustra os filmes de produtos de corrosão formados sem  $\text{O}_2$  e com diferentes teores de Oxigênio presentes no meio corrosivo. Pode-se observar que, quando o Oxigênio foi adicionado ao sistema, a superfície do aço ficou coberta por um filme poroso e sem morfologia definida; consistindo principalmente de Ferro e Oxigênio.

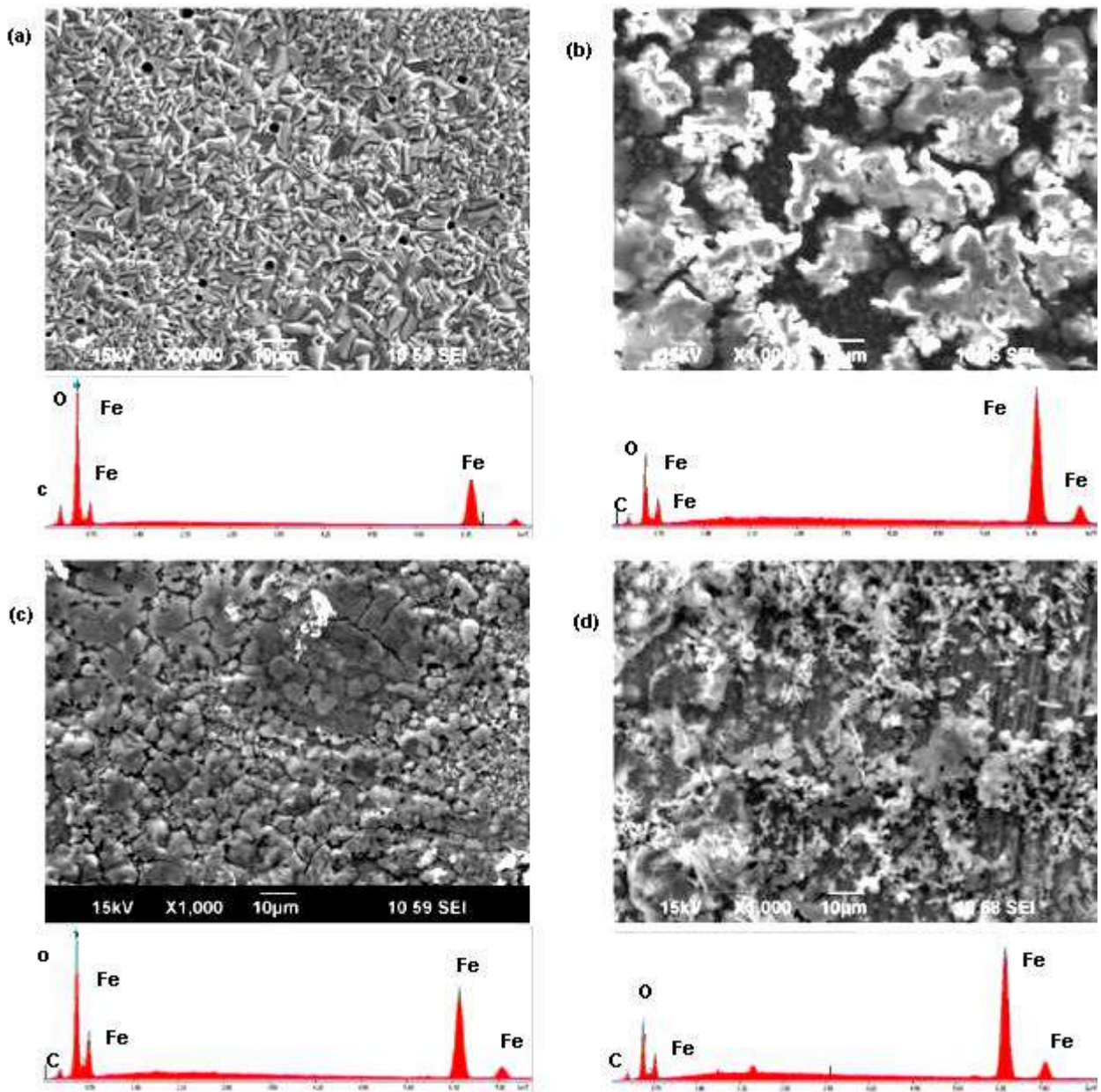


Figura 3.36 - Imagens de MEV e espectros de EDS de amostras de aço ao carbono (API5 L X65) exposto CO<sub>2</sub> saturado com a água com durante 24h a 50°C com diferentes teores de O<sub>2</sub>: (a) 80 bar de CO<sub>2</sub>, sem oxigênio, (b) 8 MPa CO<sub>2</sub>, 0,16 MPa de O<sub>2</sub>, ; (c) 8 MPa de CO<sub>2</sub>, 0,33 MPa de O<sub>2</sub> (d) 8 MPa de CO<sub>2</sub>, 0,51 MPa de O<sub>2</sub> a 50°C (Choi, 2010).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Procedimento Experimental

Os ensaios de corrosão à alta pressão de CO<sub>2</sub> foram realizados 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) e as caracterizações foram realizadas no Laboratório de Materiais da Faculdade de Engenharia e no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS). Um fluxograma mostrando uma visão geral dos materiais estudados e dos experimentos de corrosão é apresentado na Figura 4.1.

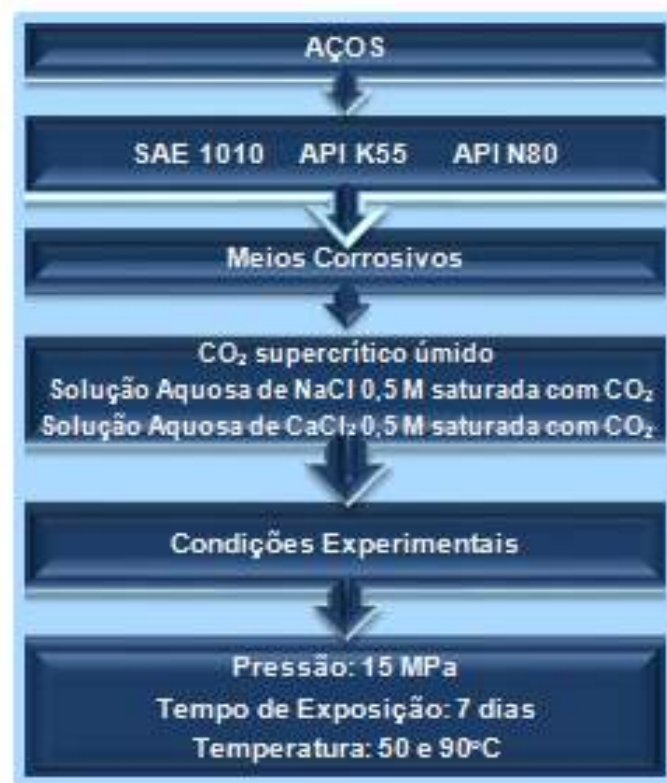


Figura 4.1 - Fluxograma mostrando uma visão geral dos materiais e experimentos de corrosão realizados nesse trabalho.



Três diferentes aços foram estudados, aço SAE 1010 e dois aços API 5CT especiais para revestimento de poços de petróleo (K55 e N80). A corrosão foi avaliada em diferentes meios e em diferentes temperaturas (50°C e 90°C), a uma pressão de 15 MPa e por um período de 7 dias de confinamento em reator (condições estáticas). Considerando um gradiente geotérmico de 10 MPa/km e 30°C/km, a pressão e as temperaturas utilizadas para a indução da corrosão (15 MPa e 50°C e 90°C), neste trabalho, correspondem a um poço de aproximadamente 1.500-2.000m de profundidade, que é considerada uma profundidade apropriada para armazenamento geológico de carbono, uma vez que é possível armazenar grandes quantidades de CO<sub>2</sub> já que o mesmo se encontrará no estado supercrítico (Van der Meer *et al.*, 2005).

Os meios corrosivos estudados foram:

- CO<sub>2</sub> supercrítico úmido (em presença de NaCl ou CaCl<sub>2</sub>);
- Solução salina saturada com CO<sub>2</sub>, utilizando NaCl e CaCl<sub>2</sub>, ambos na concentração de 0,5M.

Salienta-se que, em condições de reservatório geológico a H<sub>2</sub>O e o CO<sub>2</sub> são dois fluidos imiscíveis, o que significa geralmente que o CO<sub>2</sub> irá ficar no topo (mais próximo à superfície) devido à diferença de densidade entre o CO<sub>2</sub> e a H<sub>2</sub>O. No entanto, na interface de contato entre esses dois fluidos ocorre, a dissolução do CO<sub>2</sub> para dentro da H<sub>2</sub>O, e também da H<sub>2</sub>O para o CO<sub>2</sub>. Portanto, em condições de armazenamento geológico, usualmente duas fases coexistem, CO<sub>2</sub> supercrítico úmido e solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub>. Entretanto, na fase rica em H<sub>2</sub>O, a H<sub>2</sub>O exibe um comportamento de mistura não ideal, não obedecendo a Lei de Henry (King, 1992).

Os sais, NaCl e CaCl<sub>2</sub>, foram escolhidos para compor a solução aquosa porque são sais comumente presentes em águas de formação geológica. A presença de sais leva a uma diminuição da solubilidade do CO<sub>2</sub>. O NaCl, inibe mais a dissolução de CO<sub>2</sub>, do que o CaCl<sub>2</sub> (Hangx, 2005).

#### **4.1.1. Aços Estudados**

Cada aço apresentou uma dimensão diferente, devido ao corte inicial, da barra no caso do aço SAE 1010 e para o caso dos aços API K55 e API N80 de tubos de revestimento de poços sem costura de espessuras de paredes diferentes.



#### 4.1.1.1. Aço SAE 1010

Os corpos de prova de 10x10x27 mm do aço SAE 1010 utilizados nos ensaios de corrosão foram obtidos de barras trefiladas. A composição química do aço SAE 1010 utilizado neste trabalho é mostrada na Tabela 4.1, a qual foi obtida por espectroscopia de emissão óptica, usando equipamento SPECTROMAXx da AMETEK *Materials Analysis Division*<sup>®</sup>. A microestrutura deste aço é ferrítica-perlítica, como mostrado na Figura 4.2a, apresentando certo grau de encruamento decorrente do processo de trefilação utilizado para a fabricação das barras. A Figura 4.2b mostra detalhe da Figura 4.2a em maior aumento.

Tabela 4.1 - Composição química em percentual em massa do aço SAE 1010 obtida por espectroscopia de emissão óptica.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	Fe
0,118	0,01	0,52	0,012	0,009	0,01	0,01	0,052	restante

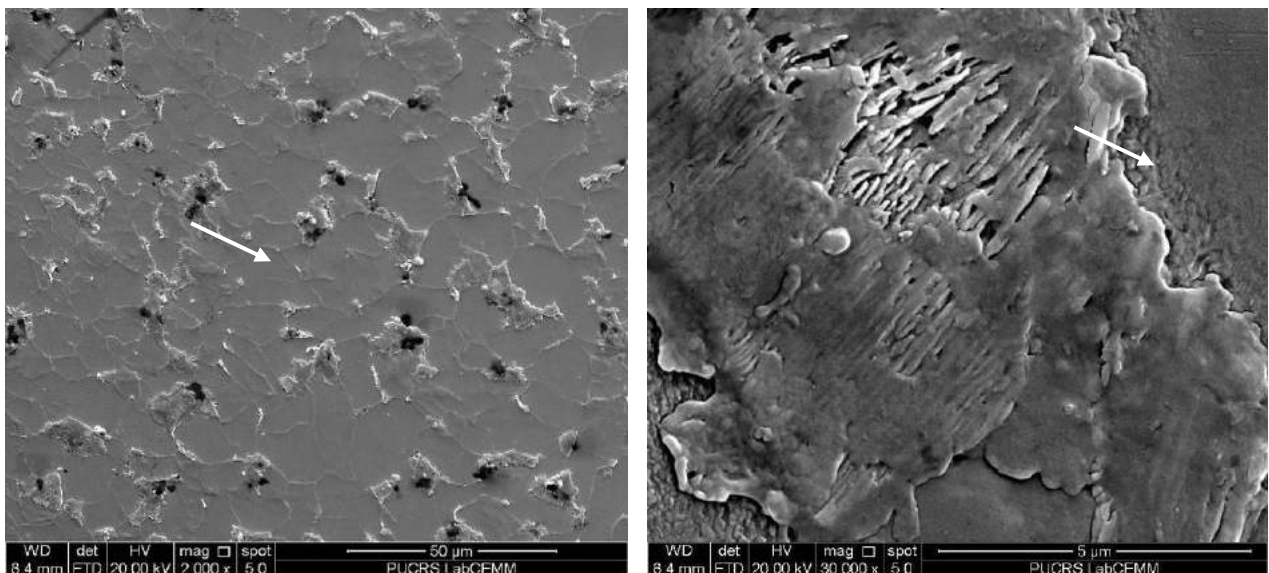


Figura 4.2 - Imagens de MEV da microestrutura do aço SAE 1010 (seção transversal). Em (a) grãos ferríticos em maior quantidade e perlita. Em (b) detalhe da perlita mostrada em (a). Ataque: Reativo Nital 1 %.

#### 4.1.1.2. Aço API K55

Os corpos de prova de 7x7x14 mm do aço API K55 utilizados nos ensaios de corrosão foram obtidos de tubos de revestimento de poços sem costura. A composição química é mostrada na Tabela 4.2, a qual foi obtida por espectroscopia de emissão óptica (SPECTROMAXx da AMETEK *Materials Analysis Division*®). A composição química está de acordo com a norma API 5CT, sendo que para este aço a norma somente especifica os teores máximos que P e S que não devem ultrapassar 0,03%. A microestrutura deste aço é constituída de ferrita e perlita, como mostrado na Figura 4.3a. A Figura 4.3b mostra um grão perlítico contendo lamelas de ferrita e cementita.

Tabela 4.2 - Composição química em percentual em massa do aço API K55 obtida por espectroscopia de emissão óptica.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Cu
0,235	0,239	1,35	0,022	0,0089	0,036	0,015	0,016	0,022	0,0096
Co	Ti	Nb	Sn	Bi	Zr	Fe			
<0,0015	0.0020	<0.0030	0.011	<0.0020	0.0018	restante			

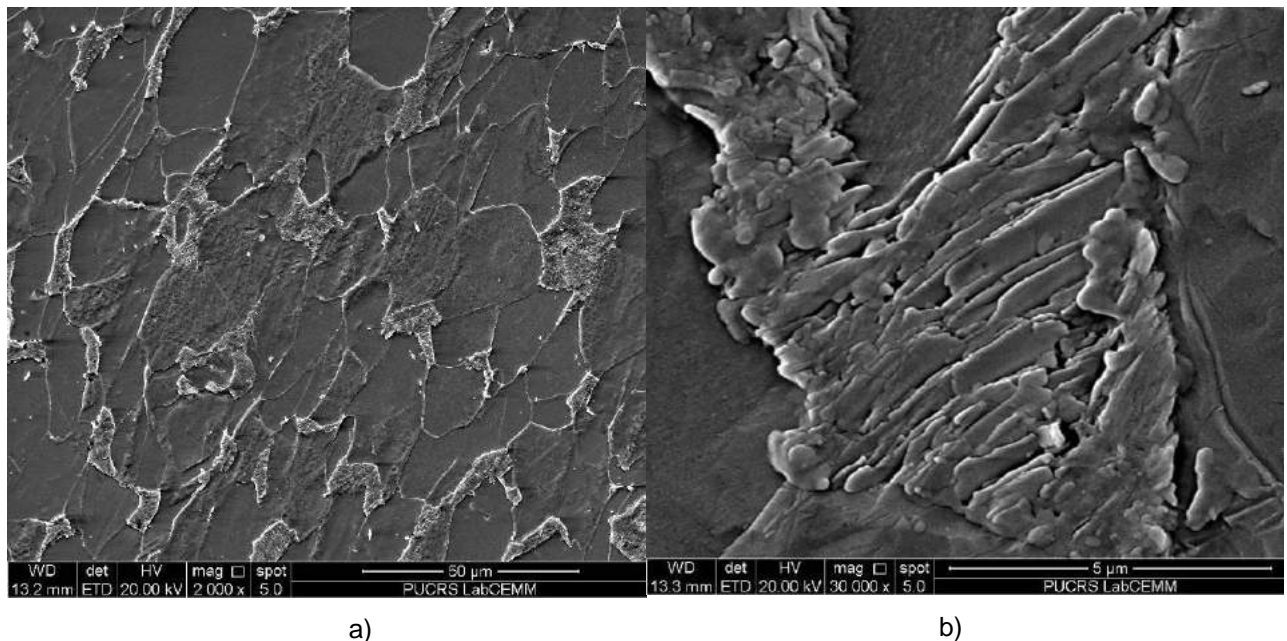


Figura 4.3 - Imagens de MEV da microestrutura do aço API K55 (seção longitudinal) em diferentes magnificações. Em (a) grãos ferríticos e perlíticos, em (b) detalhe da perlita.

#### 4.1.1.3. Aço API N80

Os corpos de prova de 9x4x8 mm do aço API N80 utilizados nos ensaios de corrosão foram obtidos de tubos de revestimento de poços sem costura. A composição química do API N80 utilizada é mostrada na Tabela 4.3, a qual foi obtida por espectroscopia de emissão óptica (SPECTROMAX da AMETEK *Materials Analysis Division*®). A composição química deste aço está de acordo com a norma API 5CT, que estabelece os teores máximos que P e S em 0,03%. A microestrutura é constituída de ferrita acicular e bainita com carbeto precipitados no contorno de grão (Figura 4.4), decorrente de taxas de resfriamento mais elevadas do que as obtidas em condições de equilíbrio. Este tipo de microestrutura é típico de produtos que são produzidos por processos de fabricação com resfriamento moderado. A Figura 4.5 mostra em maior detalhe os carbeto precipitados e o espectro de EDS obtido no carbeto, mostrando a presença de Fe, Mn e C.

Tabela 4.3 - Composição química em percentual em massa do aço API N80 obtida por espectroscopia de emissão óptica.

<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>	<b>Cu</b>	<b>V</b>	<b>W</b>
0,305	0,26	1,24	0,003	0,008	0,07	0,10	0,003	0,004	0,019
<b>Pb</b>	<b>Sn</b>	<b>Fe</b>							
0,003	0,002	restante							

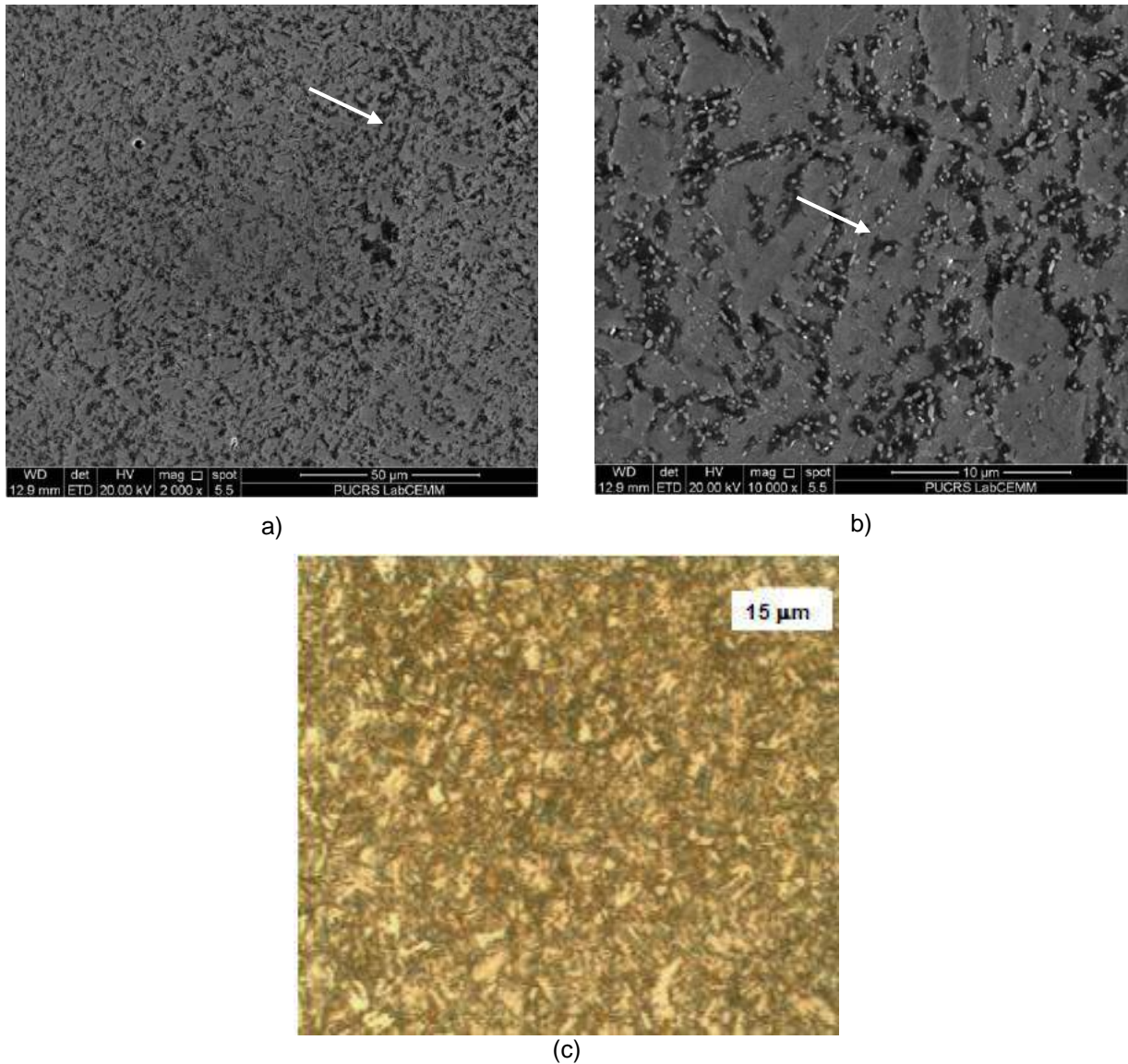


Figura 4.4- a) e b) Imagens de MEV da microestrutura do aço API N80 (seção longitudinal) em diferentes magnificações. Em (c) imagem obtida por microscopia óptica.

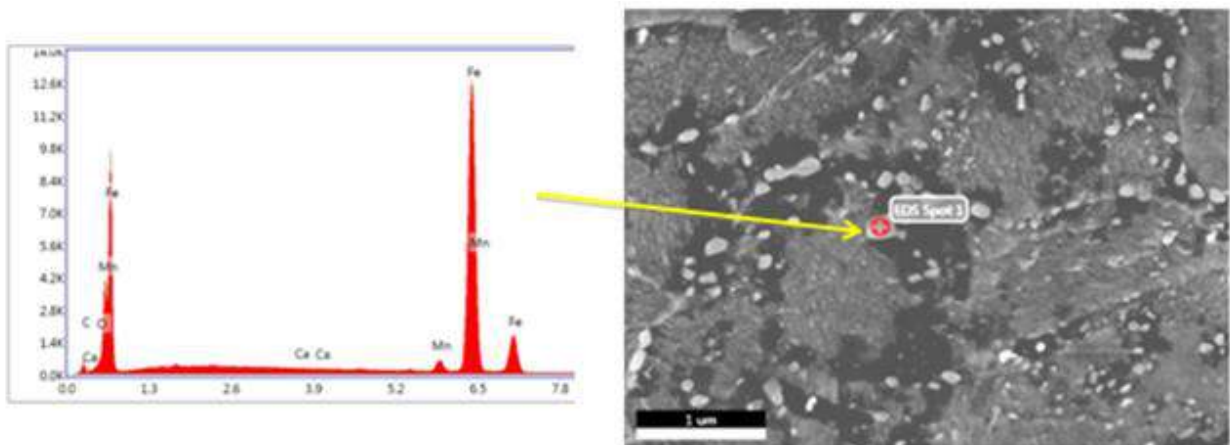


Figura 4.5 - Imagem de MEV destacando os carbeto precipitados no aço API N80 e o espectro de EDS obtido no carbeto.



#### 4.1.2. Ensaio de Corrosão a Alta Pressão

Antes de serem realizados os ensaios de corrosão, as amostras de aço foram lixadas com lixas de Carbetto de Silício, iniciando-se pela lixa 220, passando pelas lixas 320, 400, 600 até a de 1200 grãos/pol<sup>2</sup>. Terminado o processo de lixamento, as amostras foram limpas em água destilada e colocadas em banho de ultrassom com 250 mL de Acetona PA (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>), durante 5 minutos, para retirar impurezas que pudessem estar em contato com a superfície das mesmas. Posteriormente, foi realizada a pesagem das amostras em uma balança (Marte AY220<sup>®</sup>) de precisão 0,0001g. Posteriormente, as amostras foram inseridas no reator.

Todos os testes de corrosão foram realizados em um reator de liga de Titânio (Ti-6Al-4V) de volume de 1L, com capacidade de operar com pressões de até 30 MPa e temperaturas de até aproximadamente 300°C, como mostrado na Figura 4.6. O reator contém um sistema de circulação de gases que permite que seja realizada a desoxigenação das soluções empregadas previamente aos ensaios de corrosão.



Figura 4.6 - Reator de liga de Titânio utilizado para realização dos experimentos de corrosão a alta pressão de CO<sub>2</sub>.

Os meios corrosivos estudados foram: CO<sub>2</sub> supercrítico úmido e solução salina saturada com CO<sub>2</sub> utilizando sal monovalente (NaCl 0,5 M da Marca Vetec – 99% de Pureza) ou sal divalente (CaCl<sub>2</sub> da Marca Vetec – 99% de Pureza). Os meios de solução salina e CO<sub>2</sub> supercrítico úmido são gerados simultaneamente no interior do reator, uma vez que somente a metade do volume do reator (~500 mL) é ocupada com a solução. É importante salientar então que o meio de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido foi gerado para cada um dos sais utilizados: NaCl e CaCl<sub>2</sub>. A separação dos corpos de prova nos meios de solução salina e CO<sub>2</sub> supercrítico úmido foram realizadas com o uso de uma prateleira de Teflon de dois níveis (Figura 4.7).

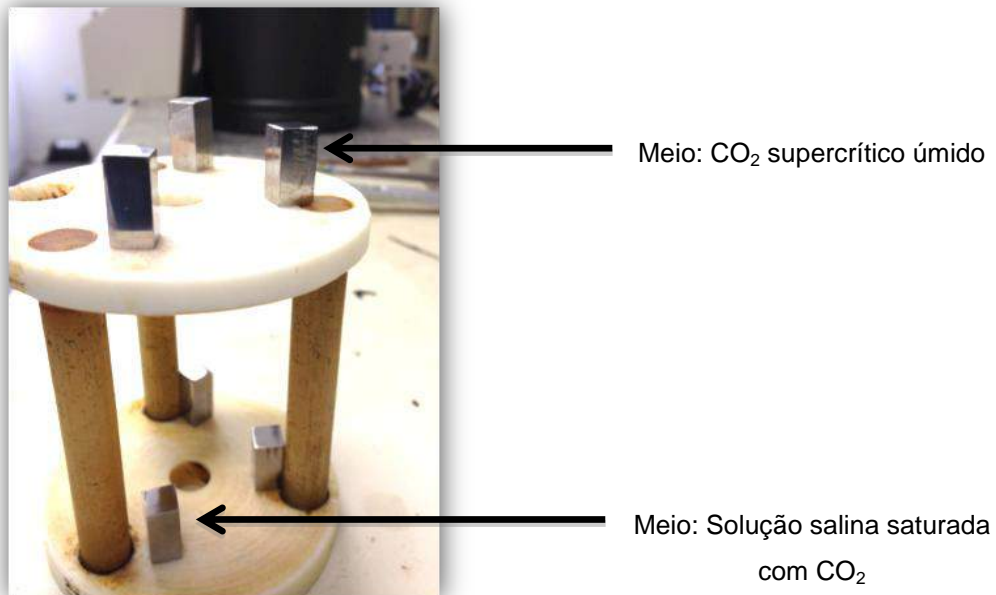


Figura 4.7 - Detalhe da prateleira utilizada para divisão dos meios em solução salina saturada com CO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> supercrítico úmido.

A medida de pH das soluções salinas foi efetuada antes de ser colocada no reator e após o período de confinamento (medido a temperatura e pressão atmosférica, com sistema aberto). O pH das soluções usadas para o aço SAE 1010, em NaCl, antes do confinamento no reator e sem a presença de CO<sub>2</sub>, foi em média 6,65 e após o período de confinamento e despressurização do sistema foi de 5,23. Para o mesmo aço SAE 1010, em CaCl<sub>2</sub> a média foi de 5,86 antes do confinamento no reator e após o período de confinamento foi de 5,21. Para o aço API K55, em NaCl a média do pH foi 5,75 antes do confinamento no reator e após o período de confinamento foi 5,35. Para

o mesmo aço API K55, em  $\text{CaCl}_2$  a média do pH foi 5,76 antes do confinamento no reator e após o período de confinamento o pH médio foi 5,43. Já para o aço N80, a medida de pH da solução  $\text{CaCl}_2$ , antes do confinamento no reator, foi 5,8 e após o período de confinamento foi 5,3. É importante salientar que a injeção de  $\text{CO}_2$  leva a um decréscimo significativo no pH devido a formação de ácido carbônico. Segundo cálculos usando o modelo termodinâmico de Duan, o pH da solução salina de  $\text{NaCl}$  0,5 M saturada com  $\text{CO}_2$  a  $50^\circ\text{C}$  é 3,069 e a  $90^\circ\text{C}$  é 3,165 ([http://models.kl-edi.ac.cn/models/H2O\\_CO2\\_NaCl/](http://models.kl-edi.ac.cn/models/H2O_CO2_NaCl/)).

Para a indução da corrosão, os corpos de prova foram distribuídos no nível superior do interior do reator e no nível inferior, sendo este último nível completamente submerso em solução salina (Figura 4.7). Após a distribuição dos corpos de prova no interior do reator, o mesmo foi fechado e a solução salina foi desaerada com a passagem de gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) por um tempo de 03 horas. Posteriormente, foi realizada a remoção do  $\text{N}_2$  do sistema com o borbulhamento de  $\text{CO}_2$  pelo período de 1 hora. Então, o sistema de aquecimento foi iniciado e o reator pressurizado com  $\text{CO}_2$  de alta pureza (99,99% - Air Products) até alcançar a pressão desejada (15 MPa).

Conforme mencionado anteriormente, o período de confinamento em reator foi de 07 dias (168 h) e as temperaturas em que a corrosão foi induzida foram de  $50^\circ\text{C}$  e  $90^\circ\text{C}$ . Para todos experimentos manteve-se a mesma razão de volume de solução e volume de amostras imersas na solução salina. Após os sete dias de confinamento das amostras no meio corrosivo em presença de  $\text{CO}_2$ , o reator foi despressurizado e aberto para retirada das amostras. As amostras foram então secas e novamente pesadas e por fim armazenadas em dessecador para posterior caracterização para avaliação da corrosão.

Antes de cada experimento as paredes internas do reator foram limpas com uma solução de Ácido Acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 2%, durante 24h, antes de ser utilizado. O  $\text{CH}_3\text{COOH}$  provoca uma leve decapagem e dissolve carbonatos aderidos nas paredes do reator. Posteriormente, o reator é lavado com água destilada. Para todos os ensaios realizados, a face apoiada na prateleira foi devidamente demarcada para evitar a análise nesta face, uma vez pode apresentar corrosão por fresta entre outros fatores que podem interferir na formação dos filmes de produtos de corrosão.

### 4.1.3. Caracterização das Amostras de Aço Pré-Corroídas

Após a indução da corrosão a alta pressão em meios ricos em CO<sub>2</sub>, as principais técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho para avaliar a corrosão foram:

- a) Teste de perda de massa para obtenção das taxas de corrosão e resistência dos filmes à decapagem ácida;
- b) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) equipada com espectroscopia de energia dispersiva por Raios - X (EDS) para obtenção de informações sobre as espessuras, morfologias e composição elementar dos filmes de produtos de corrosão;
- c) Difração de Raios-X (DRX) para a identificação dos principais produtos de corrosão formados;
- d) Ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica para avaliar as propriedades dos filmes de produtos de corrosão formados nas amostras de aço pré-corroídas.

O teste de perda de massa para a determinação da taxa de corrosão foi realizado segundo a norma Norma ASTM G1-03E – 2010 (*Standard practice for preparing, cleaning, and evaluate corrosion on test specimens*). Foi preparado 1L de solução, usando HCl (PA) e água destilada na proporção em volume de 1:1 com a adição de 3,6 g de Hexametilenotetramina (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>). Cada corpo de prova foi mergulhado na solução por 30s. Em seguida, lavado com H<sub>2</sub>O destilada e CH<sub>3</sub>COOH e secado. Após, o corpo de prova é pesado e a massa anotada. Esse procedimento é repetido 20 vezes, finalizando, aproximadamente, em um tempo de 10 min de ensaio, para cada corpo de prova. No entanto, tempos maiores podem ser necessários em determinados casos, até ser observada uma perda de massa constante, que corresponde ao aço cru, ou seja, se produtos de corrosão, ainda estão presentes na superfície, o ensaio deve ser estendido por um tempo maior. Uma curva típica de perda de massa é apresentada na Figura 4.8. Segundo a norma ASTM G1-03 (2010), o ponto B da curva de perda de massa (Figura 4.8) representa o valor de perda de massa devido à corrosão, sendo que a linha BC representa a corrosão do metal após a remoção do filme de produto de corrosão.

A taxa de corrosão foi calculada pela Equação 4.1 (Norma ASTM G1-03E-2010):



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

Equação 4.1

Onde:

k = constante ( $8,76 \cdot 10^{-4}$ ) para milímetros por ano

w = perda de massa em gramas (referente ao ponto B)

A = área em  $\text{cm}^2$ 

t = tempo de exposição em horas

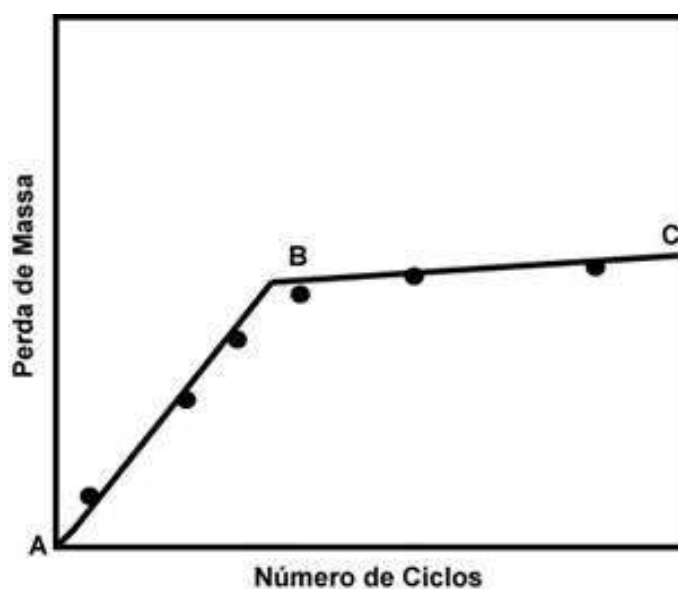
d = densidade do aço em  $\text{g cm}^{-3}$ A densidade usada para o aço foi de  $7,86 \text{ g/cm}^3$ .

Figura 4.8. Curva de perda de massa em função do número de ciclos de imersão em solução ácida.  
Fonte: ASTM G1-03 (2010).

A Norma NACE-RP-07-75 (Tabela 4.4) foi utilizada para atribuir o grau de severidade da corrosão em função da taxa de corrosão em mm/ano.

Tabela 4.4. Grau de severidade de corrosão segundo a Norma NACE-RP-07-75.

Corrosão Uniforme (mm/ano)	Corrosão por Pite (mm/ano)	Corrosividade
< 0,025	< 0,13	Baixa
0,025 a 0,12	0,13 a 0,20	Moderada
0,13 a 0,25	0,21 a 0,38	Alta
> 0,25	> 0,38	Severa

As análises realizadas por MEV/EDS na superfície e na seção transversal das amostras expostas aos diferentes meios corrosivos foram realizadas num microscópio Philips, modelo XL 30 e com microscópio FEG (Microscópio Eletrônico por Emissão de Campo, da marca FEI. Para análise da espessura dos filmes de produtos de corrosão as amostras foram embutidas em resina especial para MEV, cuidadosamente lixadas até a lixa de 1200 e posteriormente polidas com alumina de 3 e 1  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Todas as amostras foram metalizadas para a observação no MEV.

A técnica de difração de Raios-X (DRX) foi realizada no grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces (GEPsi) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS). O equipamento utilizado foi um difratômetro da marca Shimadzu WPKF 1800 com geometria de Bragg-Brentano com radiação  $\text{K}\alpha$  em tubo de cobre nas condições de 40 kV e 30 mA. Variou-se o ângulo de  $2\theta$  com passo de  $0,05^\circ$  de  $7^\circ$  até  $90^\circ$ . Esta técnica foi utilizada para identificar os produtos de corrosão formados durante os ensaios de pré-corrosão. Foram analisadas amostras dos aços API K55 e API N80 expostas à solução salina contendo NaCl ou  $\text{CaCl}_2$  saturada com  $\text{CO}_2$ . A análise foi feita na superfície da amostra com filme, uma vez que não foi possível obter quantidade suficiente do filme de produtos de corrosão para a análise por pó.

As medidas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica para verificar o comportamento dos filmes de produtos de corrosão formados foram efetuadas usando um potenciostato/galvanostato, modelo PGSTAT302N, da marca da Autolab. Como eletrólito utilizou-se 250 mL de solução salina de Sulfato de Sódio, ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), de concentração 0,5 M. A célula de corrosão eletroquímica utilizada foi constituída de três eletrodos submersos no eletrólito: eletrodo de referência (calomelano), contra eletrodo (eletrodo de platina) e o eletrodo de trabalho (aço objeto de estudo), como ilustra a Figura 4.9. Somente uma face do corpo de prova foi mergulhada no eletrólito.

As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, em meio naturalmente aerado e não agitado. Primeiramente, monitorou-se o potencial de circuito aberto por um tempo aproximado de 1 hora. Finalizada a medida de potencial de circuito aberto, foram então obtidas as curvas de polarização com uma velocidade de varredura de 1mV/s, em uma faixa de potencial de -200 a +300 mV, em relação ao potencial de circuito aberto. As áreas das superfícies expostas dos aços foram de  $1\text{cm}^2$  para o aço SAE 1010,  $0,49\text{cm}^2$  para aço API K55 e  $0,32\text{cm}^2$  para aço API N80.

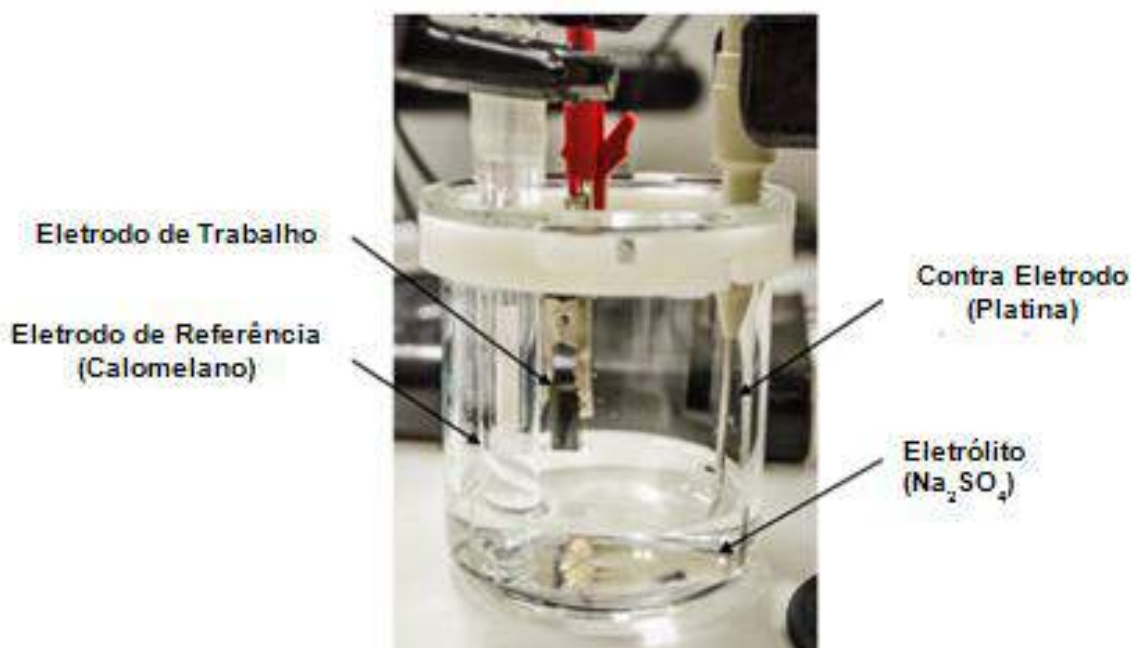


Figura 4.9 - Célula de corrosão eletroquímica de três eletrodos utilizada nos ensaios eletroquímicos.

Os coeficientes de Tafel, o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), a densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) e a taxa de corrosão foram obtidos pelo método de extrapolação de Tafel com o auxílio do software Nova – Versão 1.10.3 da Metrohm Autolab B.V., em que a tangente das curvas anódica e catódica é traçada pelo operador, como ilustrado na Figura 4.10. Usando o mouse, é selecionado manualmente dois pontos na curva, a partir de 30 mV do potencial de circuito aberto, para especificar a parte linear do ramo anódico e do ramo catódico (Figura 4.10(a)). Depois que o segundo ponto é clicado, a linha é desenhada na curva (Figura 4.10 (b)). Uma vez que ambos segmentos lineares forem definidos, a interceptação é determinada e indicada no gráfico (Manual de instruções NOVA da Autolab).

É importante mencionar que devido à impossibilidade de acompanhar a corrosão por métodos eletroquímicos à alta pressão (não há eletrodos comerciais que trabalhem a pressão de 15 MPa), os ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica foram realizados à temperatura ambiente e pressão atmosférica, usando como eletrólito uma solução condutora. Estes ensaios fornecem informações complementares relevantes sobre características de proteção dos filmes de produtos de corrosão formados, permitindo, por exemplo, prever se a velocidade de corrosão tenderá ou não, a diminuir com o tempo de exposição do aço ao meio corrosivo.

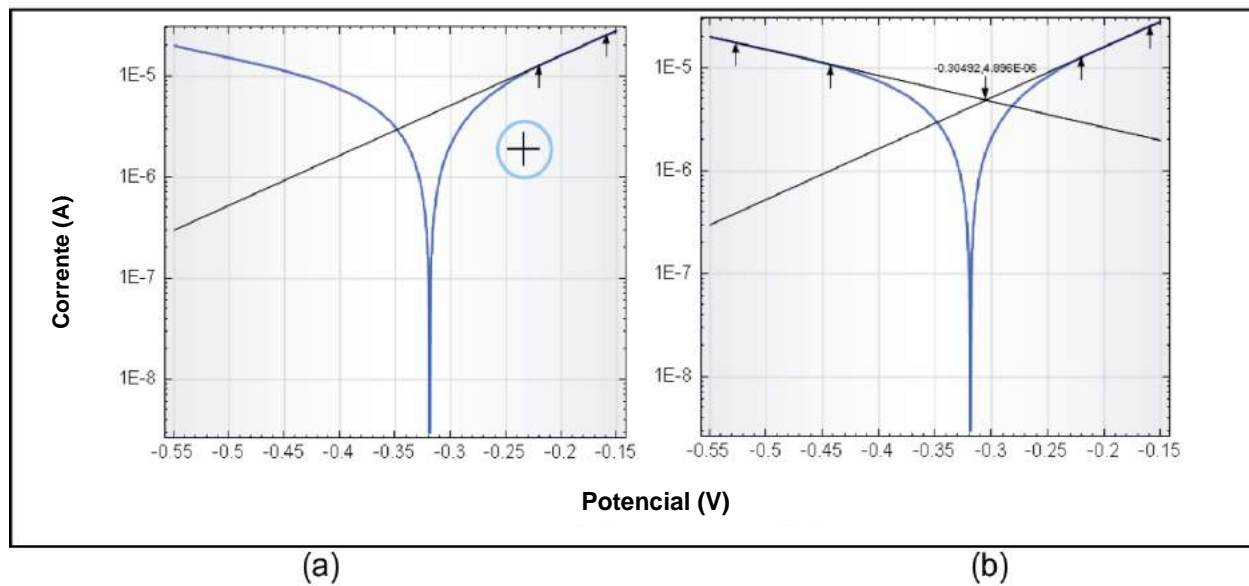


Figura 4.10 - Ferramentas de análise de inclinação de Tafel do software Nova – Versão 1.10.3 da Metrohm Autolab B.V. (Manual de instruções NOVA da AUtolab).

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Aspectos Macroscópicos dos Produtos de Corrosão

A Figura 5.1 ilustra o aspecto das amostras do aço SAE 1010 pré-corroídas, onde se pode observar a formação de um filme de produto de corrosão escuro, especialmente para o caso de exposição em solução salina saturada com  $\text{CO}_2$ . O aspecto macroscópico dos filmes dos produtos de corrosão formados foi semelhante para todos os aços em condições experimentais testadas.

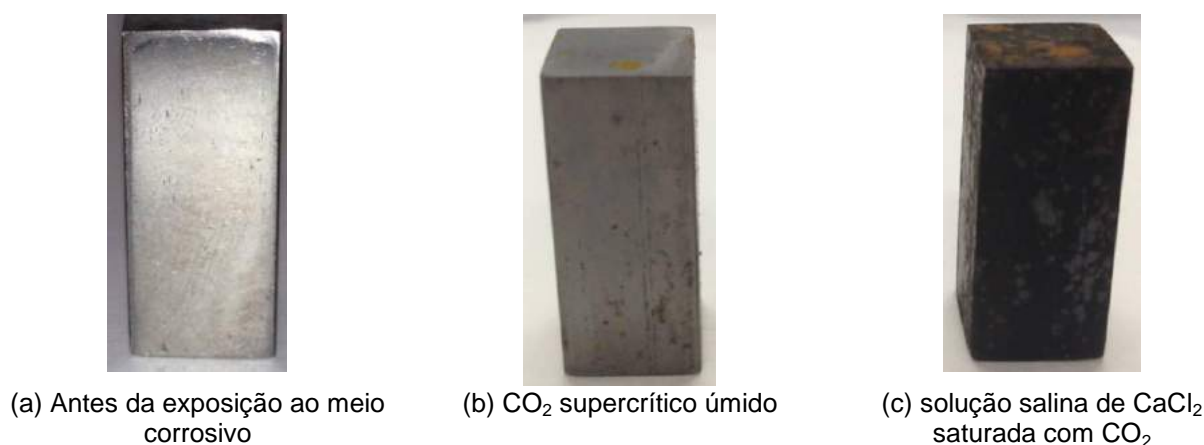


Figura 5.1 - Aspecto da superfície do aço SAE 1010 antes e após exposição ao meio corrosivo em presença de  $\text{CO}_2$  a 15 MPa e  $50^\circ\text{C}$ , durante 7 dias.

### 5.2. Taxas de Corrosão Obtidas Por Perda de Massa

As taxas de corrosão determinadas por perda de massa para os aços estudados, para diferentes condições experimentais são apresentadas na Tabela 5.1, juntamente com o grau de severidade da corrosão segundo a Norma NACE-RP-07-75 (Tabela 4.4). As curvas de perda de massa estão no Anexo I. As taxas de corrosão

para os aços SAE 1010, API K55 e API 80 nos diferentes meios e temperaturas são apresentadas nas Figuras 5.2 a 5.5.

Tabela 5.1. Taxas de corrosão obtidas por perda de massa para os aços SAE 1010, K55 e N80 em diferentes meios.

Meio Corrosivo		SAE 1010	API K55	API N80
NaCl 50°C	Solução aquosa	1,08 mm/ano Severa	0,80 mm/ano Severa	1,73 mm/ano Severa
	CO <sub>2</sub> Supercrítico úmido	0,05 mm/ano Moderada	0,22 mm/ano Alta	0,60 mm/ano Severa
NaCl 90°C	Solução aquosa	0,55 mm/ano Severa	0,12 mm/ano Moderada	1,16 mm/ano Severa
	CO <sub>2</sub> Supercrítico úmido	0,04 mm/ano Moderada	0,04 mm/ano Moderada	0,06 mm/ano Moderada
CaCl <sub>2</sub> 50°C	Solução aquosa	5,21 mm/ano Severa	0,18 mm/ano Alta	0,96 mm/ano Severa
	CO <sub>2</sub> Supercrítico úmido	0,13 mm/ano Alta	0,12 mm/ano Alta	0,24 mm/ano Alta
CaCl <sub>2</sub> 90°C	Solução aquosa	1,44 mm/ano Severa	0,42 mm/ano Severa	0,24 mm/ano Alta
	CO <sub>2</sub> Supercrítico úmido	0,06 mm/ano Moderada	0,01 mm/ano Baixa	0,06 mm/ano Moderada

Pode-se observar que a maioria das amostras expostas aos meios de solução salina saturada com CO<sub>2</sub>, independente da presença de NaCl ou CaCl<sub>2</sub>, estão na categoria de corrosão alta e severa. Sendo que apenas o Aço API K55, na temperatura de 90°C, na presença de NaCl, apresentou corrosão moderada. Já para o meio de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido há predominância de corrosão moderada e alta. A constatação de que a taxa de corrosão é maior no meio aquoso, provavelmente, está relacionada com o fato desse meio permitir uma maior troca iônica.

Em meio aquoso e na presença de NaCl, o aço API N80 apresentou corrosão severa para todas as duas temperaturas (50°C e 90°C) e a taxa de corrosão mais elevada (Figuras 5.2 e 5.3) que os aços SAE 1010 e API K55. Ueda et al. (2009) observaram que aços que contém Fe<sub>3</sub>C globular e dispersa, como o caso do aço API N80, apresentam taxa de corrosão mais alta que os aços que tem Fe<sub>3</sub>C lamelar (caso do SAE 1010 e K55). Entretanto, no meio de solução aquosa de CaCl<sub>2</sub> o aço SAE 1010 foi o que apresentou a maior taxa de corrosão dos três aços estudados (Figuras 5.4 e 5.4). Portanto, constata-se que a composição química e a microestrutura do aço são importantes para a resistência à corrosão, como já observado em outros trabalhos (Al Hassan, 1998; López, 2003; Ueda, 2009), pois afetam a forma como os filmes de produtos de corrosão vão se fixar na superfície do aço. A aderência dos filmes dos

produtos de corrosão ao aço e conseqüentemente sua proteção tem sido frequentemente relacionadas com a presença de carbeto de ferro e se estes estão na forma de lamelas ou glóbulos (López, 2003; Ueda, 2009).

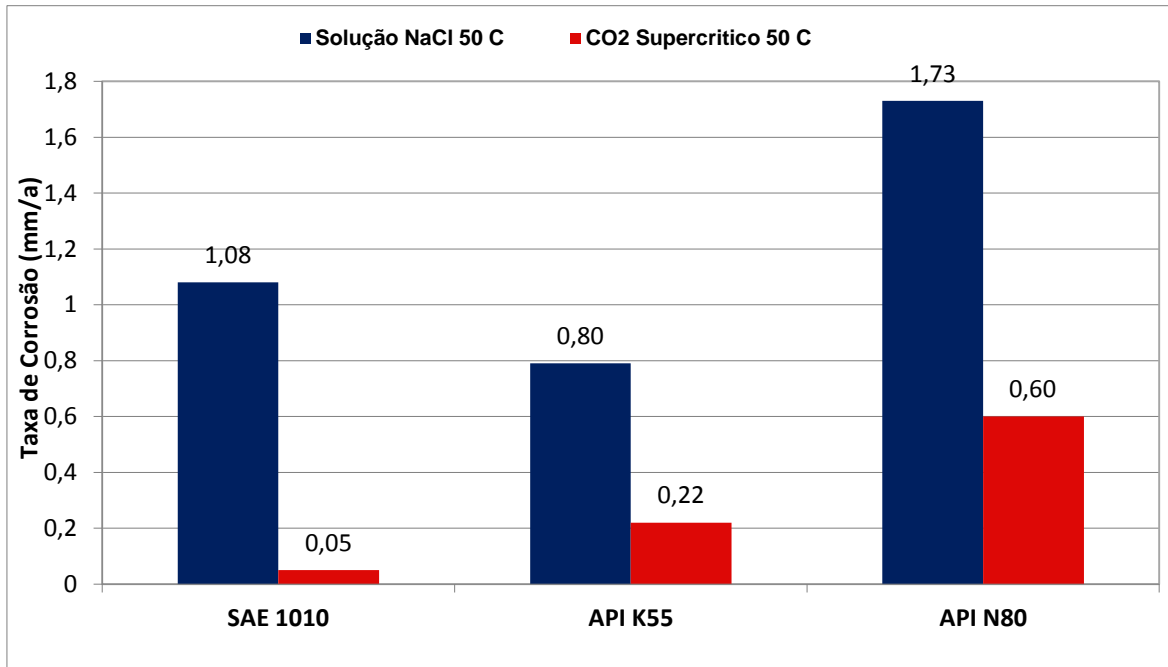


Figura 5.2 – Taxas de corrosão obtidas por perda de massa para os aços SAE 1010, API K55 e API N80 quando expostos ao meio corrosivo em presença de CO<sub>2</sub> e NaCl a 15 MPa e 50°C, durante 7 dias.

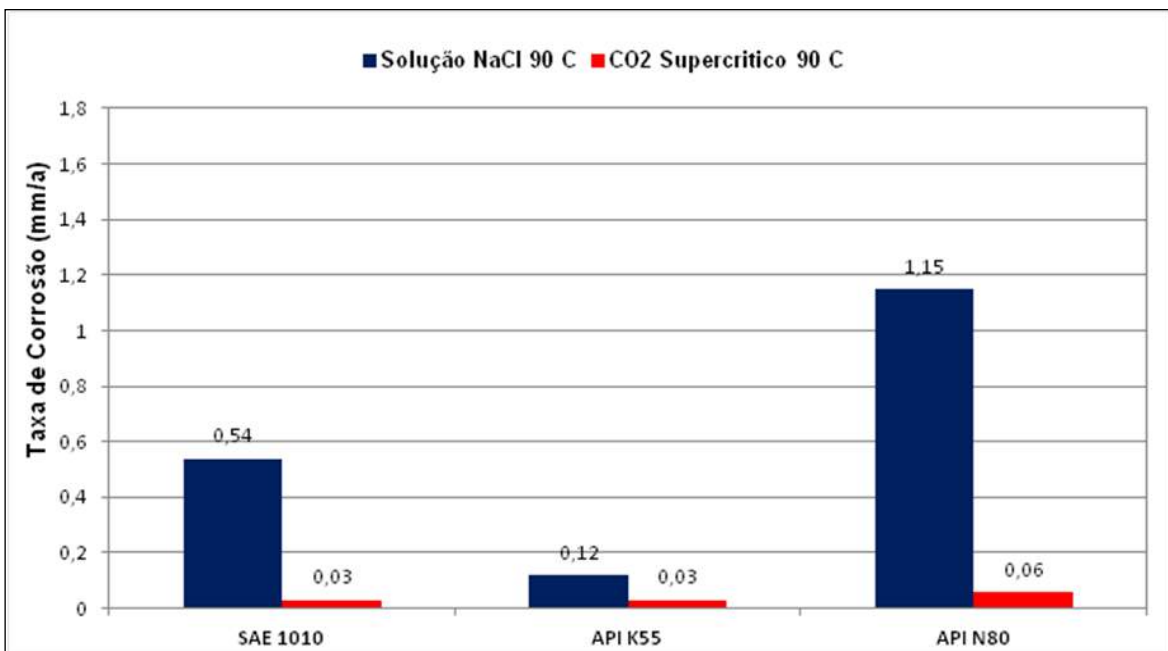


Figura 5.3 – Taxas de corrosão obtidas por perda de massa para os aços SAE 1010, API K55 e API N80 quando expostos ao meio corrosivo em presença de CO<sub>2</sub> e NaCl a 15 MPa e 90°C, durante 7 dias.

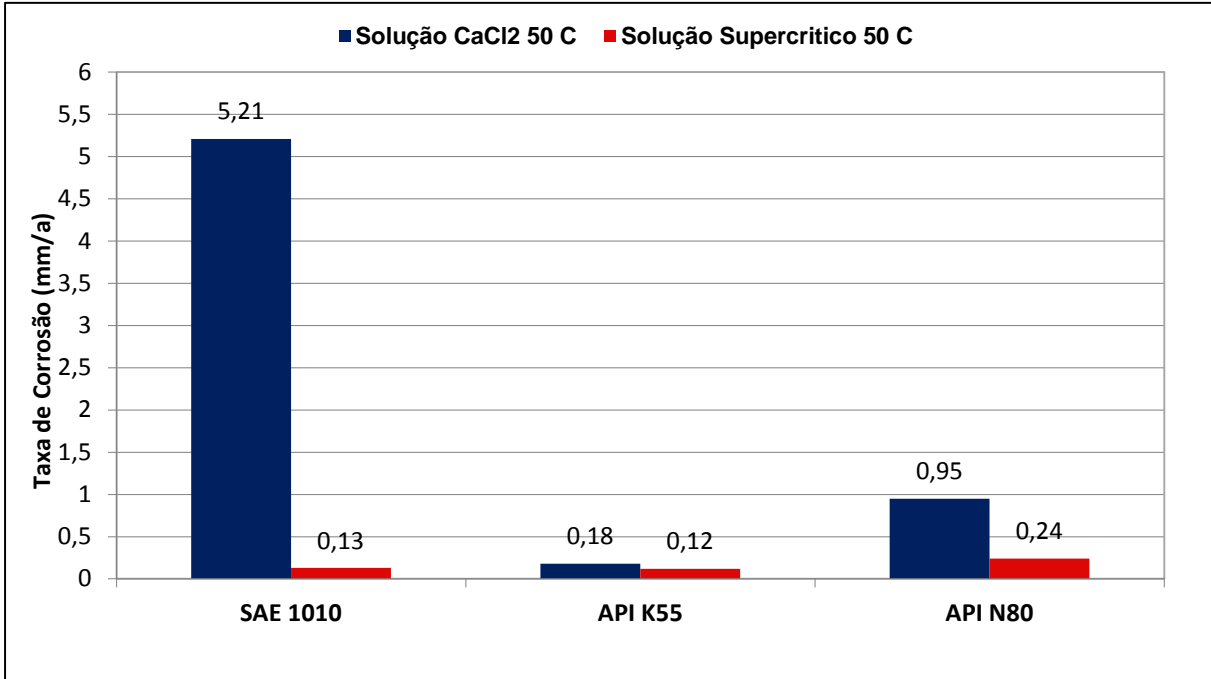


Figura 5.4 – Taxas de corrosão obtidas por perda de massa para os aços SAE 1010, API K55 e API N80 quando expostos ao meio corrosivo em presença de CO<sub>2</sub> e CaCl<sub>2</sub> a 15 MPa e 50°C, durante 7 dias.

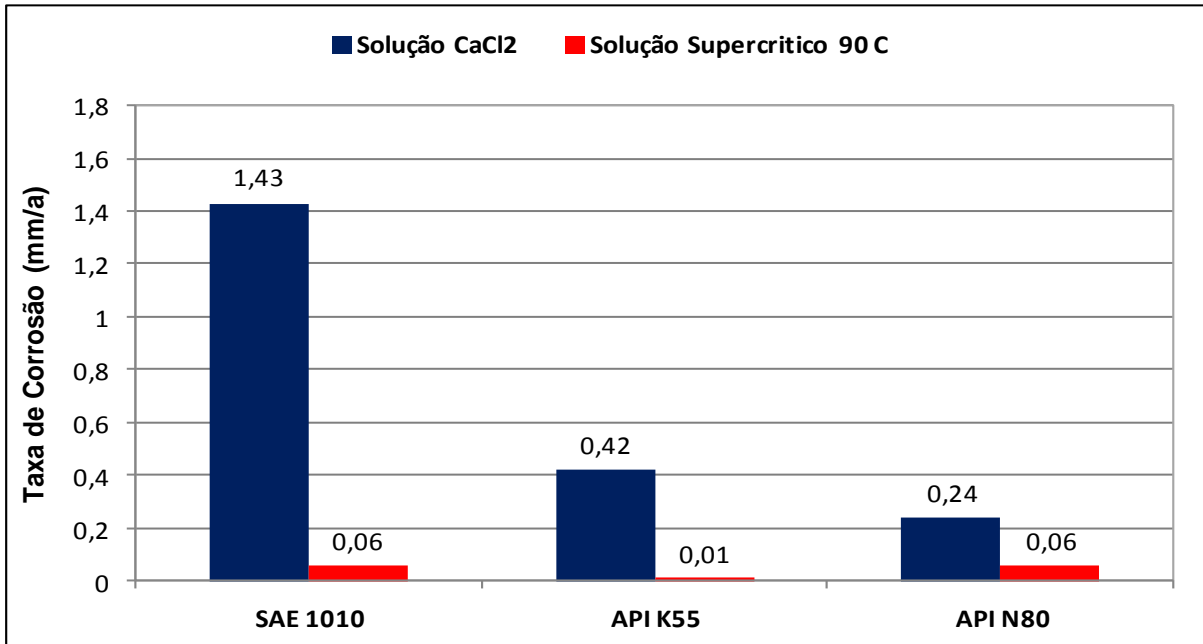


Figura 5.5 – Taxas de corrosão obtidas por perda de massa para os aços SAE 1010, API K55 e API N80 quando expostos ao meio corrosivo em presença de CO<sub>2</sub> e CaCl<sub>2</sub> a 15 MPa e 90°C, durante 7 dias.

Comparar a magnitude das taxas de corrosão obtidas com dados na literatura é difícil, pois há uma diversidade de materiais e parâmetros utilizados nos ensaios de corrosão por diferentes autores. Contudo, Cui et al. (2006) realizaram testes de corrosão para o aço API N80 em condições não tão diferentes deste trabalho e encontraram uma taxa de corrosão de 1,6 mm/ano em meio estático utilizando água



com minerais ( $\text{CaCl}_2$ , 15 g/l e  $\text{NaHCO}_3$ , 1.1 g/l, pH 4-6) saturada com  $\text{CO}_2$  à pressão de 8,274 MPa (1200 psi) e a 90°C, com um tempo de exposição de 144 h. Taxa esta, superior à encontrada neste trabalho para este aço, que foi de 0,24 mm/ano para o meio de solução aquosa de  $\text{CaCl}_2$  0,5 M a 15 MPa, 90°C e para um tempo de 168 h (7 dias). Salienta-se que pressões mais elevadas (como a usada neste trabalho) podem levar a uma taxa de corrosão menor devido à formação de um filme de produto de corrosão mais denso ou mais protetor, que confere um bom recobrimento da superfície do aço, como observado por Lin et al (2006).

É observado que a temperatura tem efeito importante na taxa de corrosão, sendo especialmente evidenciada para o meio em solução aquosa, na presença de NaCl ou  $\text{CaCl}_2$ . Pode-se notar (Figuras 5.6 e 5.7) que em geral as taxas de corrosão foram menores para a temperatura de 90°C que para 50°C. Esta constatação está provavelmente associada ao fato da solubilidade do  $\text{CO}_2$  ser menor à temperatura de 90°C (0,918 mol/Kg a 15 MPa e em presença de NaCl 0,5M) que a 50°C (1,108 mol/Kg a 15 MPa e em presença de NaCl 0,5M), levando assim a um pH maior a 90°C. Assim, há uma tendência das taxas de corrosão em meio salino (*brines*), saturado com  $\text{CO}_2$ , diminuírem à medida que o pH aumenta. Este comportamento está relacionado à formação de íons de bicarbonato ( $\text{HCO}_3^{-1}$ ) e carbonato ( $\text{CO}_3^{-2}$ ), e também à diminuição na solubilidade do  $\text{FeCO}_3$ , que por sua vez pode levar à formação de um filme protetor. Além disso, temperaturas mais elevadas aumentam a taxa de precipitação, podendo diminuir a taxa de corrosão com o tempo quando há a formação de um filme protetor (Esmaeely et al., 2013; Něsic, 2007). A exceção foi o aço API K55 exposto à solução salina de  $\text{CaCl}_2$  em que a taxa de corrosão foi maior a 90°C. Mas as baixas taxas de corrosão apresentadas por este aço neste meio pode ter contribuído para não ser evidenciado o efeito da temperatura, especialmente dadas as limitações do ensaio de perda de massa.

O efeito da temperatura para o meio de  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido não foi tão expressivo quanto em meio aquoso, embora as taxas de corrosão tenham sido em geral menores para 90°C. Este resultado já era esperado, uma vez que, há apenas uma pequena diferença na umidade do  $\text{CO}_2$  entre 50°C (0,64% molar de água presente na pressão de 15 MPa) e 90°C (1,83% molar de água presente na pressão de 15 MPa), predominando assim o efeito da temperatura na taxa de precipitação. Há de se

mencionar também neste caso as limitações do ensaio de perda de massa quanto a precisão na determinação de taxas de corrosão baixas (Esmaeely, 2013; Nêsic, 2007).

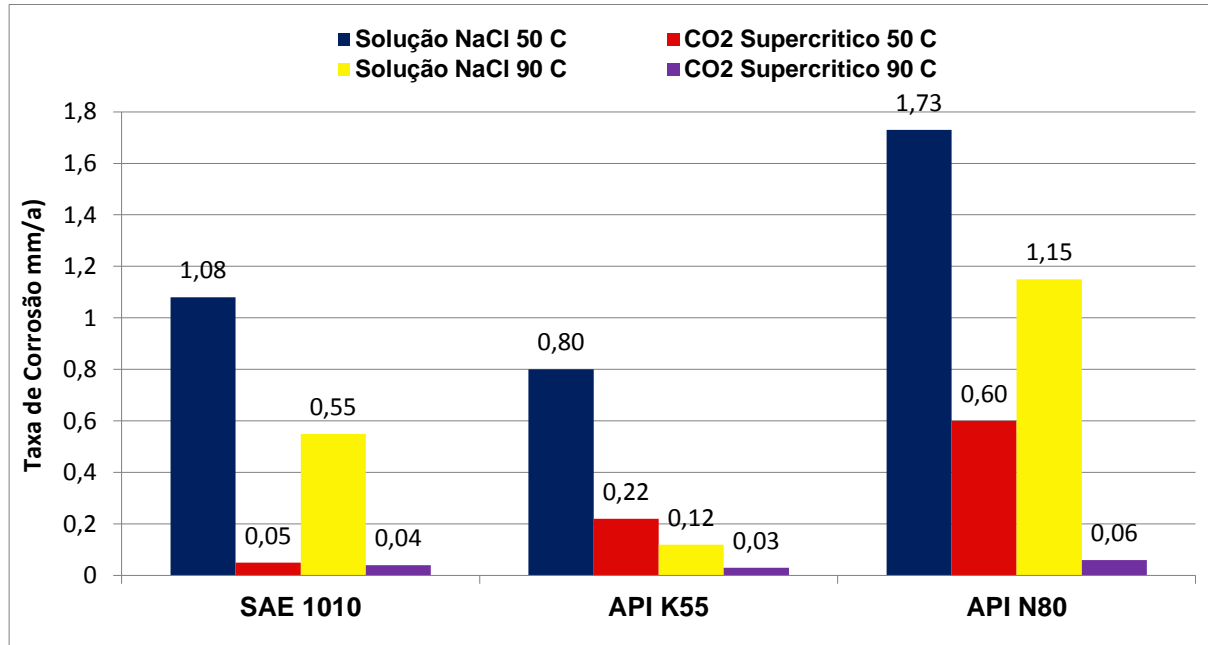


Figura 5.6 – Taxas de corrosão obtidas por perda de massa para os aços SAE 1010, API K55 e API N80 quando expostos ao meio corrosivo em presença de CO<sub>2</sub> e NaCl a 15 MPa a 50°C e 90°C, durante 7 dias.

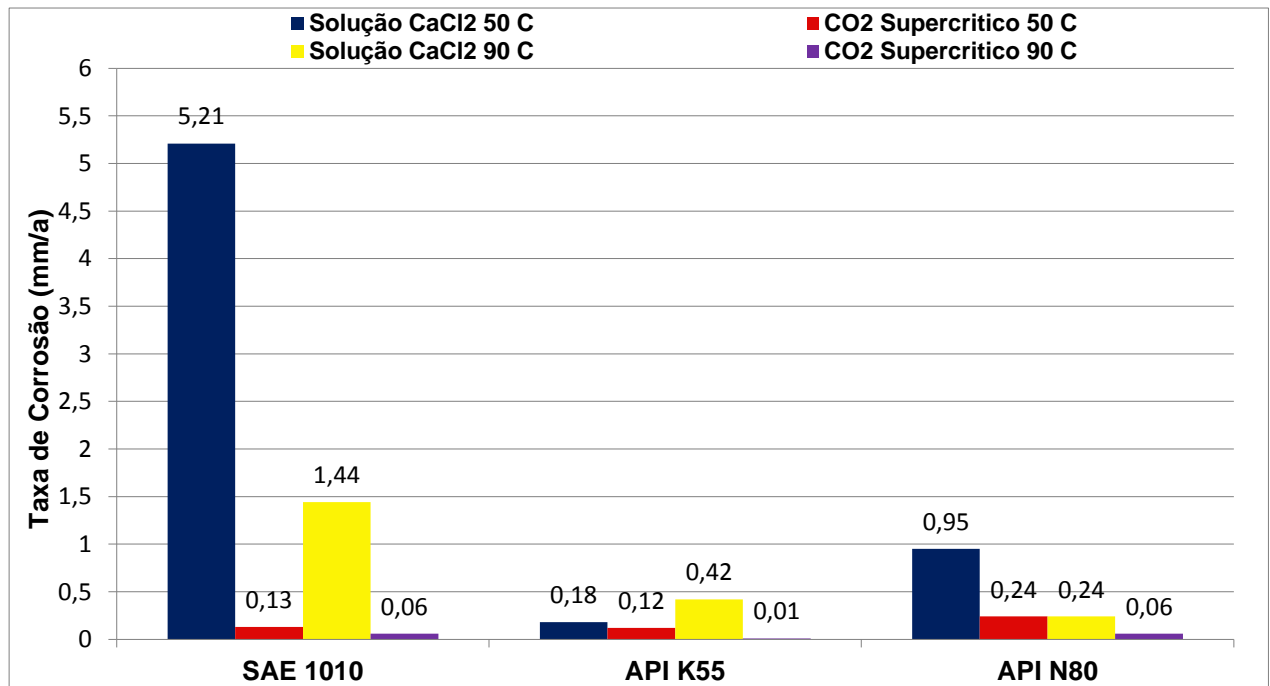


Figura 5.7 – Taxas de corrosão obtidas por perda de massa para os aços SAE 1010, API K55 e API N80 quando expostos ao meio corrosivo em presença de CO<sub>2</sub> e CaCl<sub>2</sub> a 15 MPa a 50°C e 90°C, durante 7 dias.

O efeito do tipo de sal na taxa de corrosão é mostrado nas Figuras 5.8 a 5.10. Quanto à influência do sal monovalente ou divalente, nota-se que a presença de  $\text{CaCl}_2$ , em solução aquosa e no meio de  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido proporcionou uma maior taxa de corrosão para o aço SAE 1010, quando comparado com o sal  $\text{NaCl}$ , para ambas temperaturas ( $50^\circ\text{C}$  e  $90^\circ\text{C}$ ). Sabe-se que soluções de sal monovalente, no caso o  $\text{NaCl}$ , inibem a dissolução de  $\text{CO}_2$  mais do que as soluções de sais divalentes, como é o caso do  $\text{CaCl}_2$ . Além disso, em presença de  $\text{CaCl}_2$  forma-se um filme de carbonato complexo que tem sido relatado na literatura como menos protetor que o carbonato de ferro que se forma em presença de  $\text{NaCl}$  (Esmaeely, 2013; Tavares 2010), aumentando a taxa de corrosão com o tempo. Portanto, se esperaria uma maior taxa de corrosão para o meio que contém  $\text{CaCl}_2$  para todos os aços. No entanto, para o aço API K55 à temperatura de  $50^\circ\text{C}$  para o meio aquoso, assim como para o aço API N80 nas duas temperaturas, observou-se uma diminuição na taxa de corrosão em solução aquosa com  $\text{CaCl}_2$ , o que pode estar relacionado com as propriedades dos filmes de produtos formados nestas condições para estes aços.

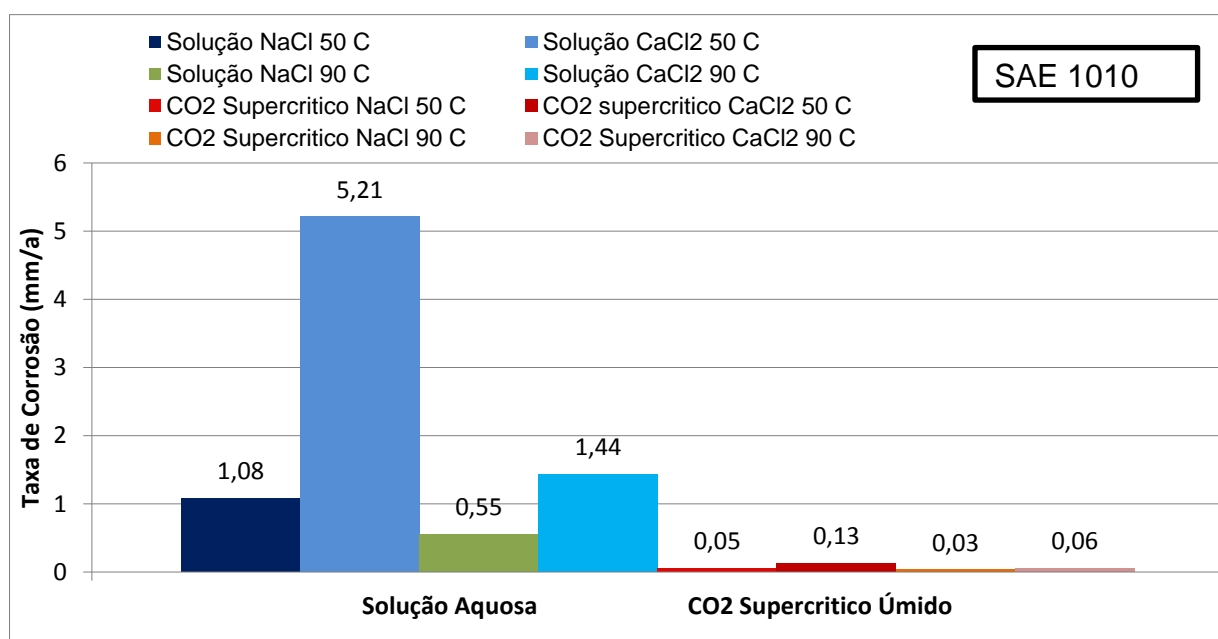


Figura 5.8 – Taxas de corrosão obtidas por perda de massa para o aço SAE 1010, quando expostos ao meio corrosivo em presença de  $\text{CO}_2$ , em  $\text{NaCl}$  e  $\text{CaCl}_2$ , a 15 MPa a  $50^\circ\text{C}$  e  $90^\circ\text{C}$ , durante 7 dias.

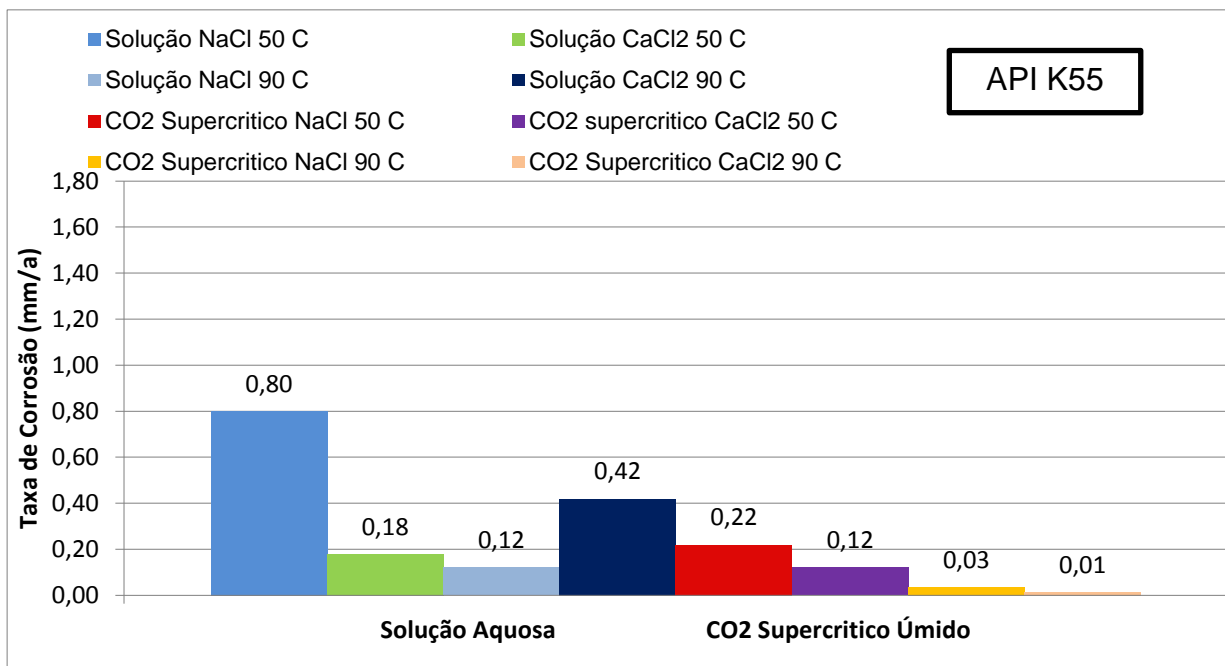


Figura 5.9 – Taxas de corrosão obtidas por perda de massa para o aço API K55 quando exposto ao meio corrosivo em presença de CO<sub>2</sub>, em NaCl e CaCl<sub>2</sub>, a 15 MPa a 50°C e 90°C, durante 7 dias.

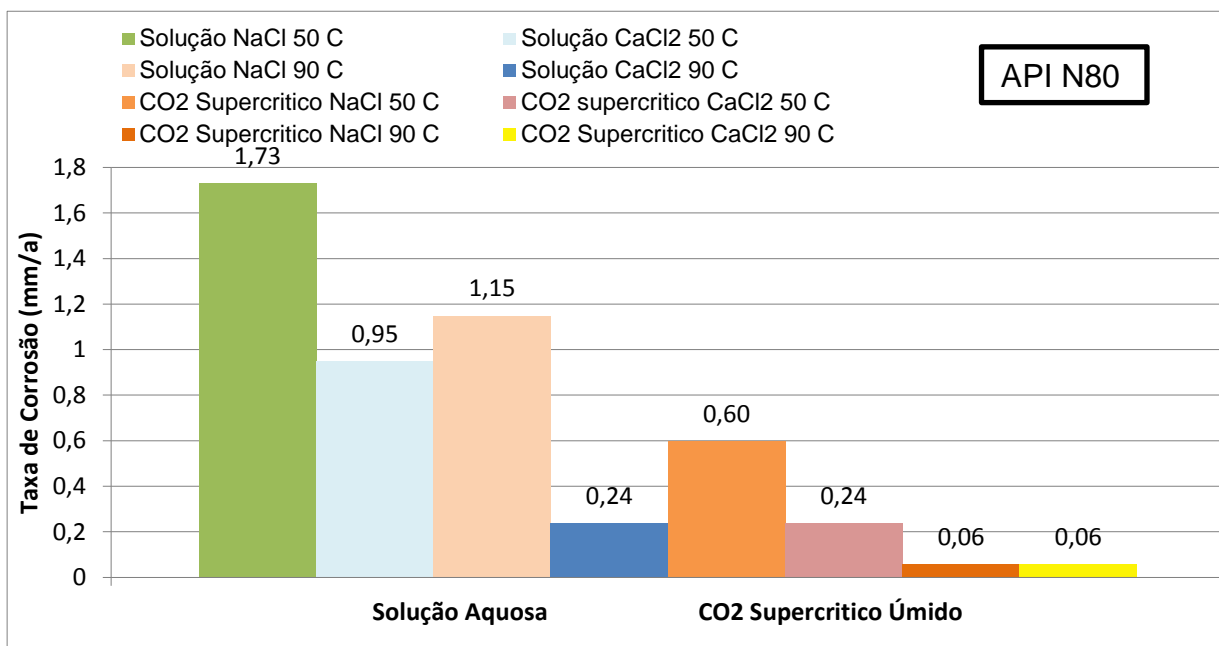


Figura 5.10 – Taxas de corrosão obtidas por perda de massa para o aço API N80 quando exposto ao meio corrosivo em presença de CO<sub>2</sub>, em NaCl e CaCl<sub>2</sub>, a 15 MPa a 50°C e 90°C, durante 7 dias.

### 5.3. Filmes De Produtos De Corrosão: Morfologia, Espessura, Composição e Comportamento Eletroquímico

#### 5.3.1. Morfologia dos Filmes de Produtos de Corrosão

As Figuras 5.11 a 5.14 apresentam a morfologia dos filmes de produtos de corrosão (vista de topo) formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80 em solução salina de NaCl 0,5M saturada com CO<sub>2</sub> e no meio de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido (em presença de NaCl) para as temperaturas de 50°C de 90°C.

Já as Figuras 5.15 a 5.18 mostram a morfologia dos filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80, em solução salina de CaCl<sub>2</sub> 0,5M saturada com CO<sub>2</sub>, e para o meio de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido (em presença de CaCl<sub>2</sub>) para as temperaturas de 50°C de 90°C.

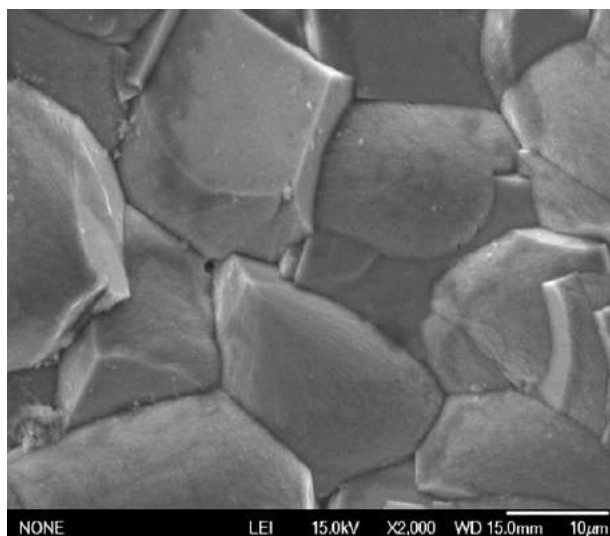
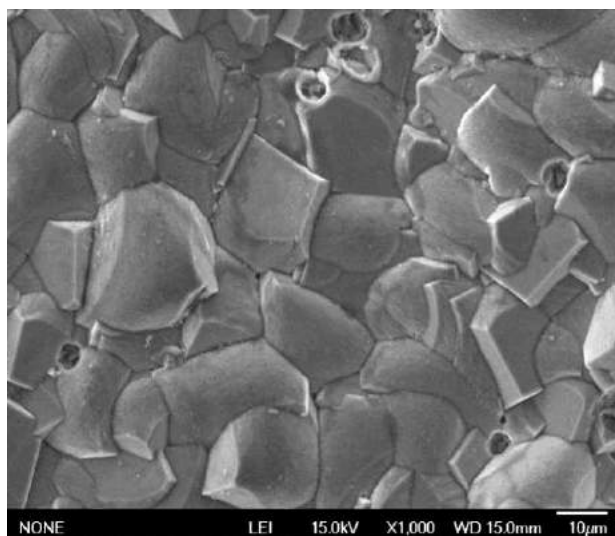
Observa-se nas (Figuras 5.11 a 5.18) que a morfologia dos filmes de produtos de corrosão, depende do tipo de aço, da temperatura e também do meio corrosivo. Para o meio de solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub>, contendo NaCl ou CaCl<sub>2</sub>, os cristais de carbonato precipitados na superfície do aço, são em geral, maiores que os cristais formados no meio CO<sub>2</sub> supercrítico úmido, indicando no meio de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido os mesmos estão em processo inicial de formação.

Esta observação provavelmente está relacionada com a maior taxa de precipitação de FeCO<sub>3</sub> para o meio aquoso, uma vez que este meio proporcionou uma taxa de corrosão mais elevada. Em geral, para ocorrer a precipitação do FeCO<sub>3</sub> é necessário que as concentrações de íons de ferro e de carbonato excedam o limite da solubilidade.

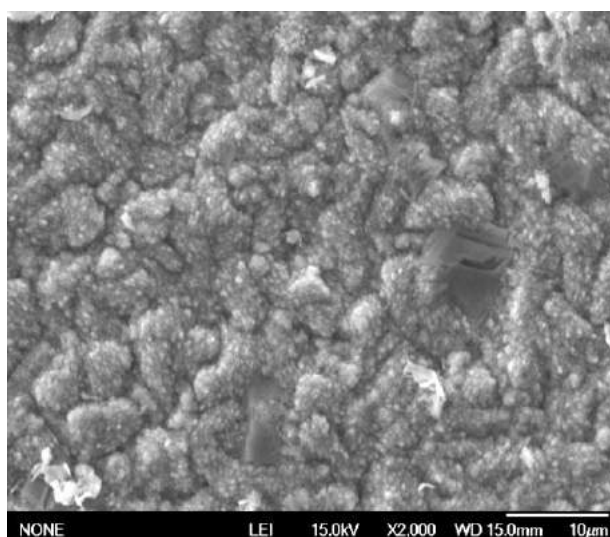
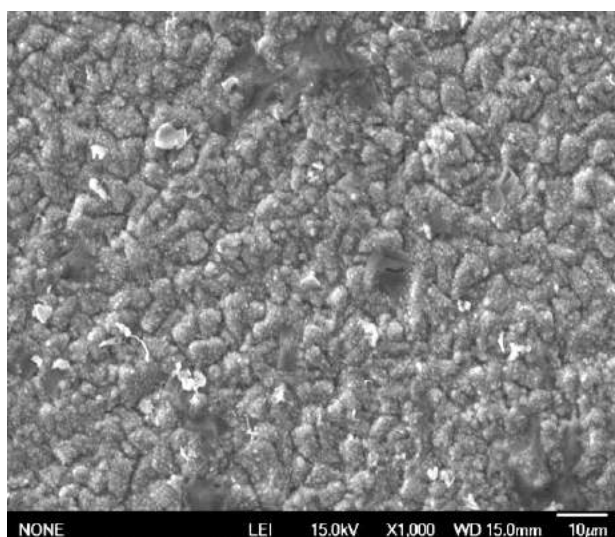
Os cristais de carbonato precipitados na superfície dos aços em geral apresentam forma prismática. Já para os aços SAE 1010 e API K55 a morfologia dos filmes de produtos de corrosão é diferente para as soluções aquosas com NaCl e com CaCl<sub>2</sub>. Os cristais de carbonato precipitados em presença de CaCl<sub>2</sub> formam glóbulos de cristais (Figura 5.15 e 5.17).

Vale salientar que para o API N80 no meio de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido, com presença de NaCl 0,5M, Figura 5.12, para a temperatura de 50°C, foi possível obter apenas uma imagem, com uma magnitude de aumento de 30.000x. Algumas imagens encontram-se com representações diferenciadas, tendo em vista a obtenção das mesmas por equipamentos diferentes.

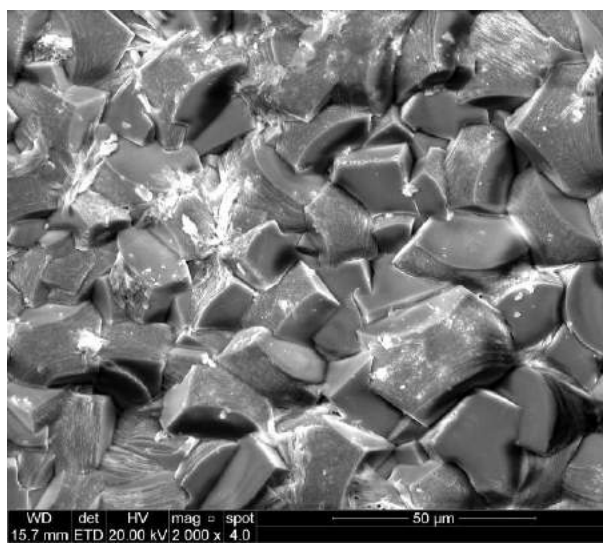
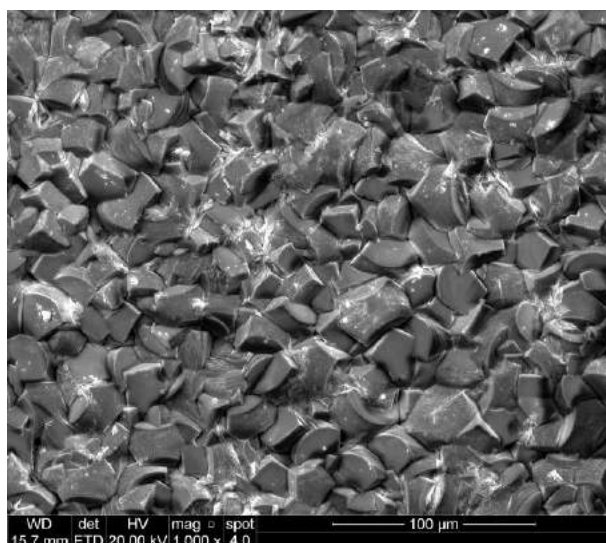
Para o aço API N80, a morfologia dos filmes de produtos de corrosão formados em CO<sub>2</sub> supercrítico úmido (com presença de CaCl<sub>2</sub> 0,5M) para a temperatura de 90°C, as imagens encontram-se com aumentos diferenciados, pois não foi possível obter imagens com os mesmos aumentos de 1000x e de 2000x.



a) Aço SAE 1010, meio: solução NaCl-0,5 M, 50°C

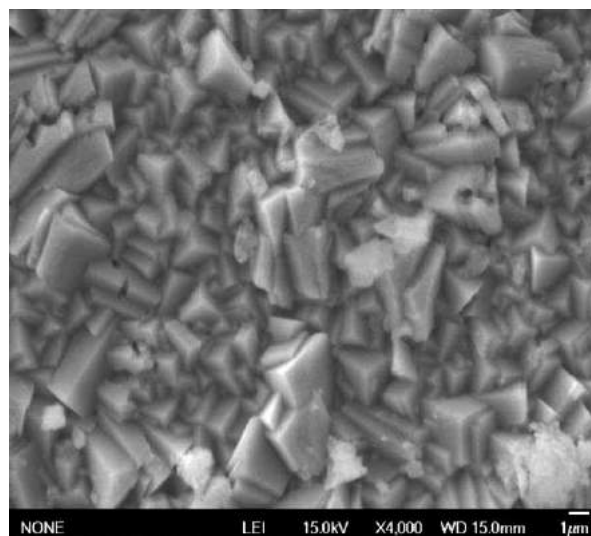
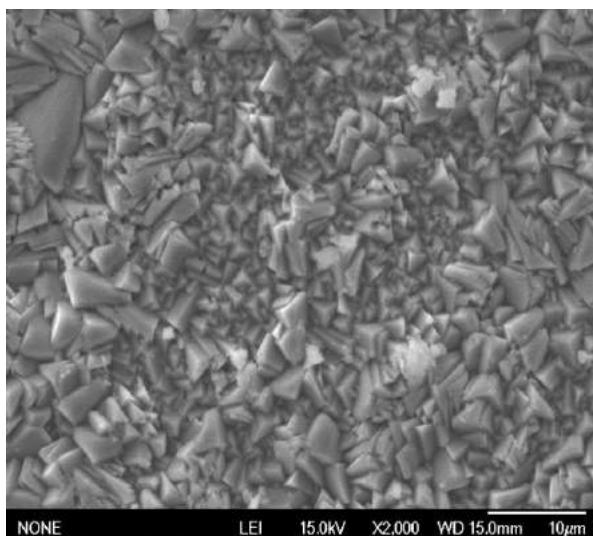


b) Aço API K55, meio: solução NaCl 0,5M, 50°C

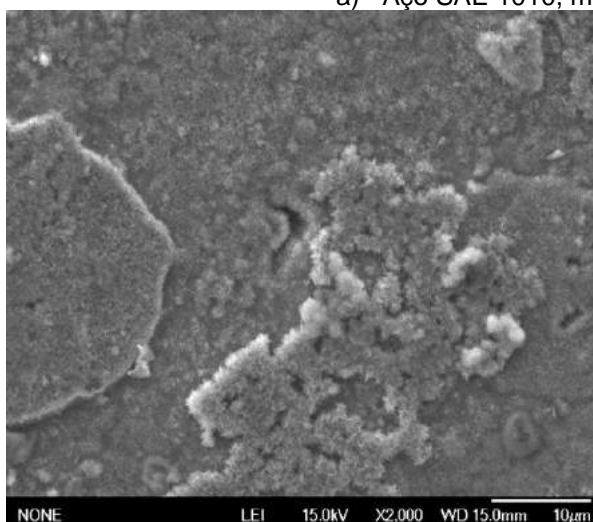


c) Aço API N80, meio: solução NaCl -0,5 M, 50°C

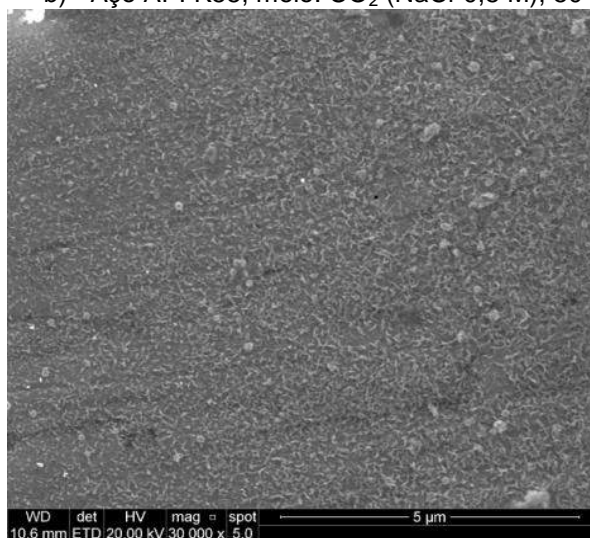
Figura 5.11 - Morfologia dos filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80 no meio de solução salina de NaCl 0,5M saturada com CO<sub>2</sub> para a temperatura de 50°C.



a) Aço SAE 1010, meio:  $\text{CO}_2$  (NaCl-0,5 M) , 50°C



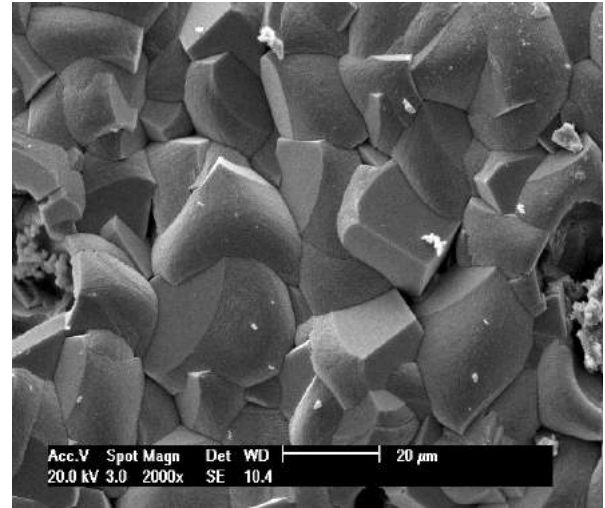
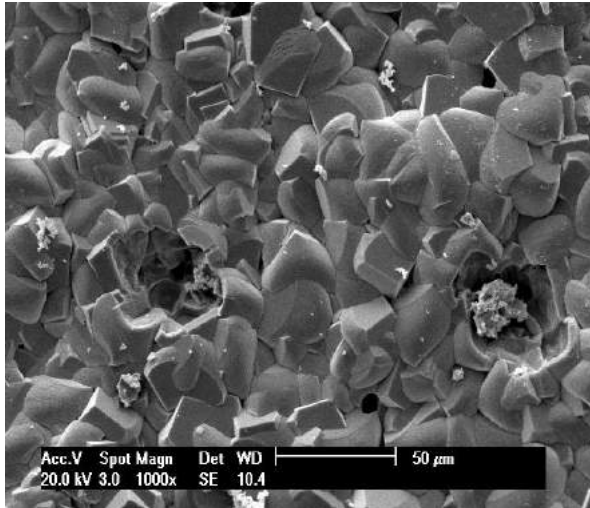
b) Aço API K55, meio:  $\text{CO}_2$  (NaCl-0,5 M) , 50°C



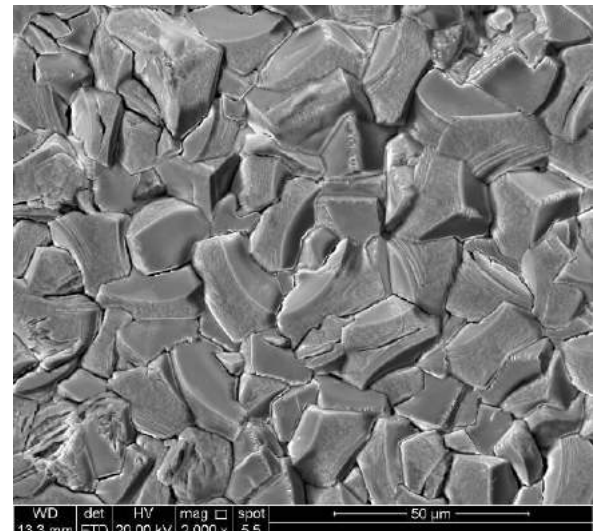
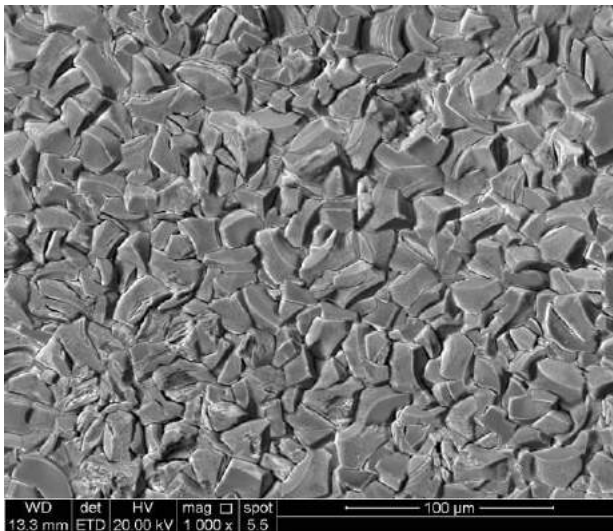
c) Aço API N80 meio:  $\text{CO}_2$  (NaCl-0,5 M) , 50°C

Figura 5.12 - Morfologia dos filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80 no meio de  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido (com presença de NaCl 0,5M) para a temperatura de 50°C.

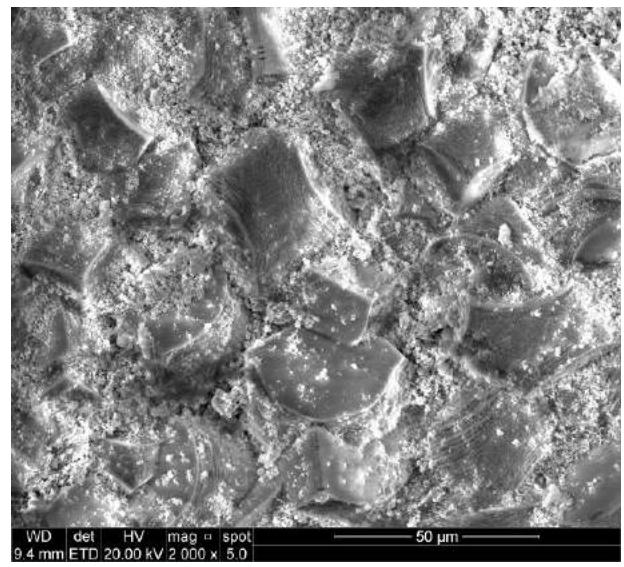
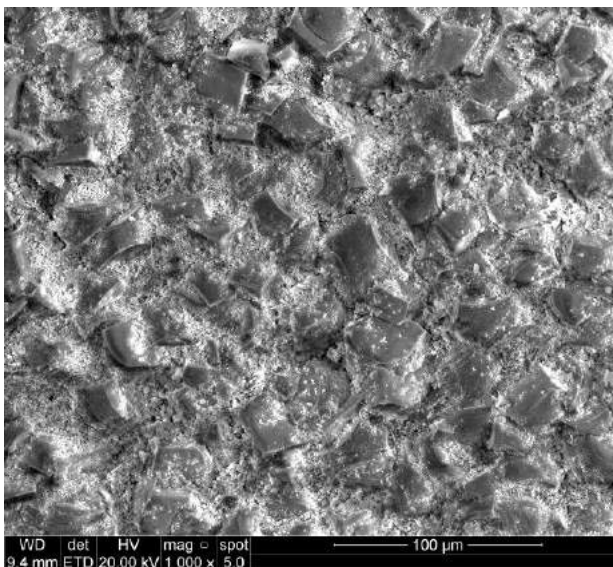




a) Aço SAE 1010, meio: solução NaCl-0,5 M, 90°C



b) Aço API K55, meio: solução NaCl - 0,5 M, 90°C

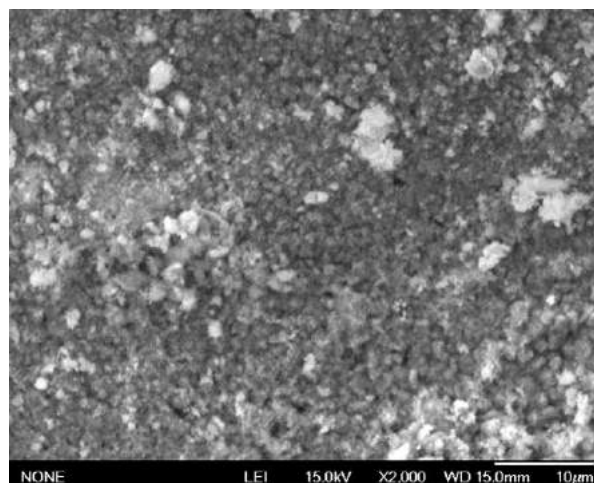
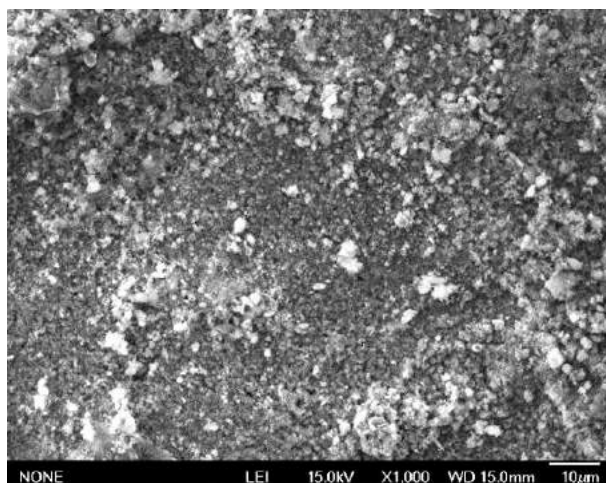


c) Aço API N80, meio: solução NaCl - 0,5 M, 90°C

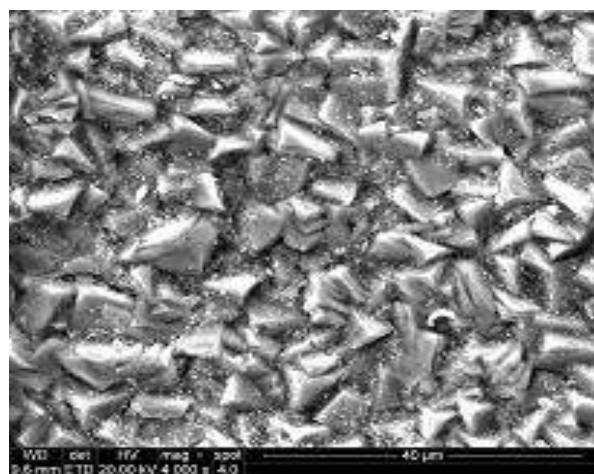
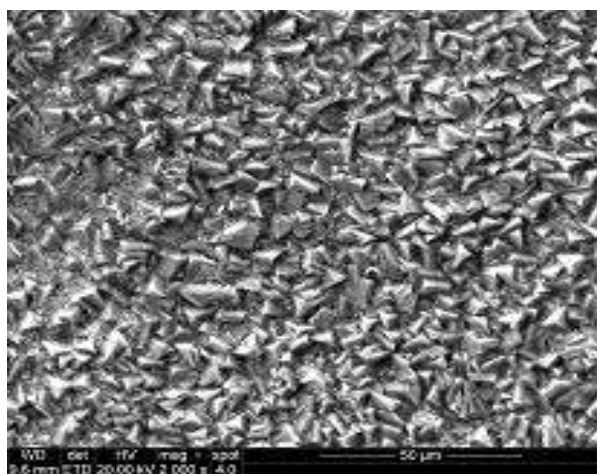
Figura 5.13 - Morfologia dos filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80, no meio de solução salina de NaCl 0,5M saturada com CO<sub>2</sub> para a temperatura de 90°C.



a) Aço SAE 1010, meio: CO<sub>2</sub> (NaCl - 0,5 M), 90°C

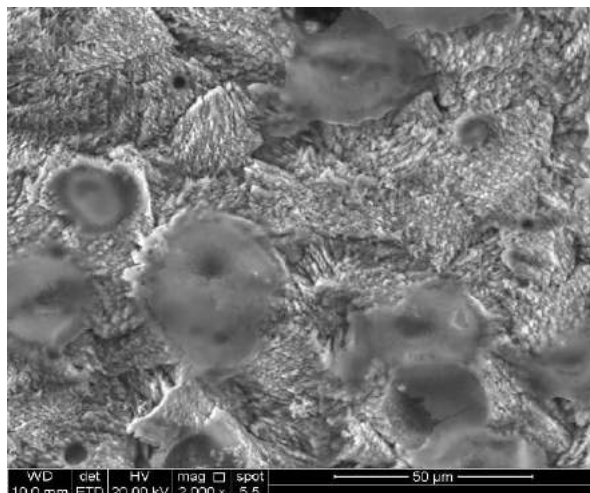
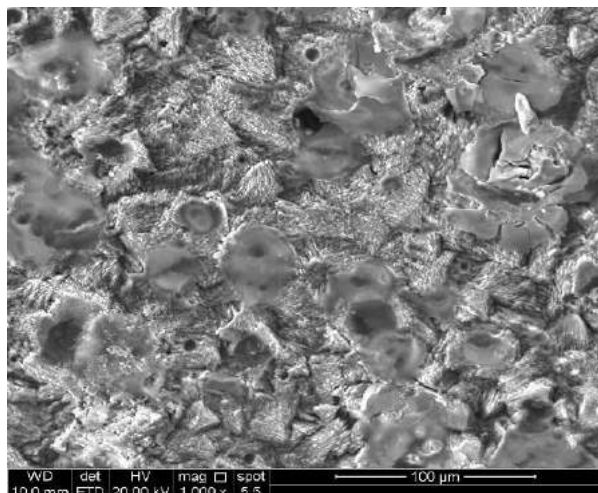


b) Aço API K55, meio: CO<sub>2</sub> (NaCl - 0,5 M), 90°C

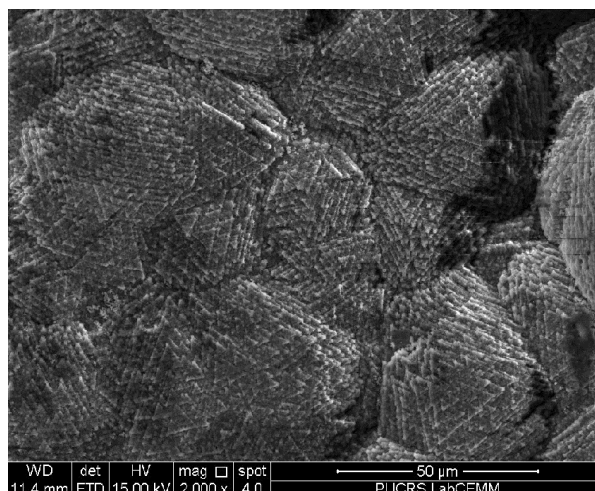
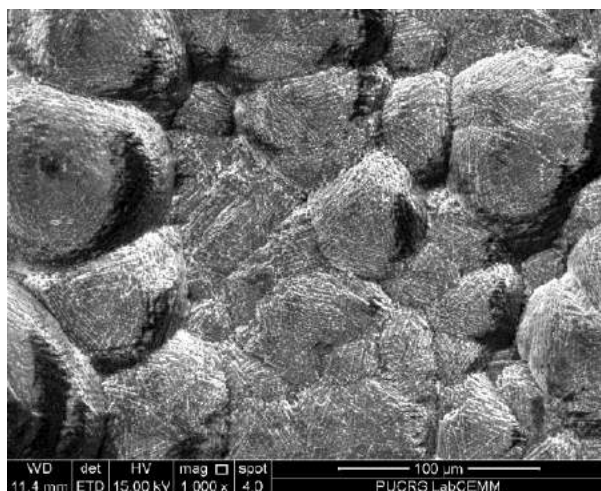


c) Aço API N80 meio: CO<sub>2</sub> (NaCl - 0,5 M), 90°C

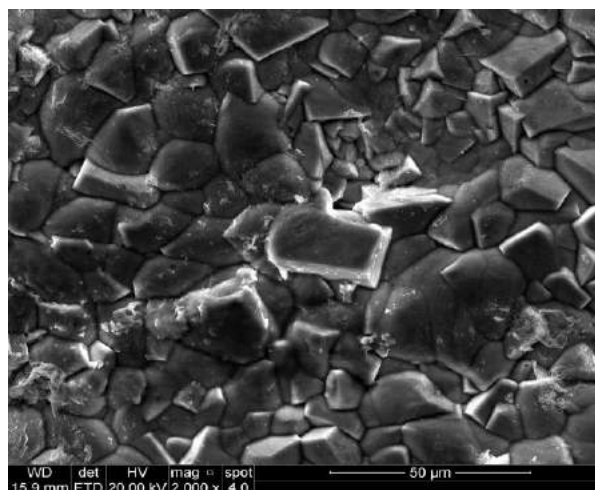
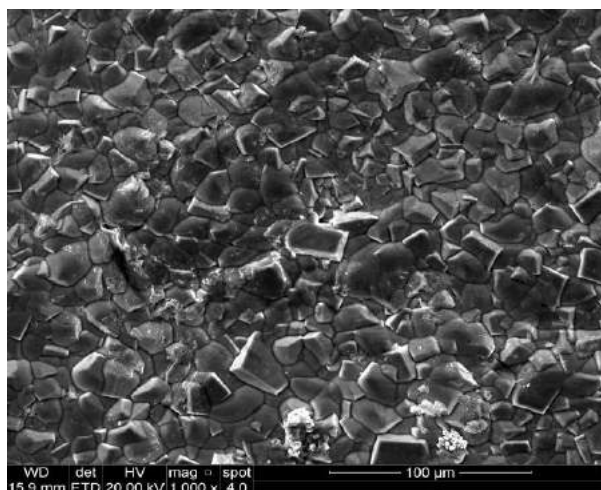
Figura 5.14 - Morfologia dos filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80, em meio de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido em presença de NaCl 0,5M para a temperatura de 90°C.



a) Aço SAE 1010, meio: solução  $\text{CaCl}_2$ -0,5 M, 50°C



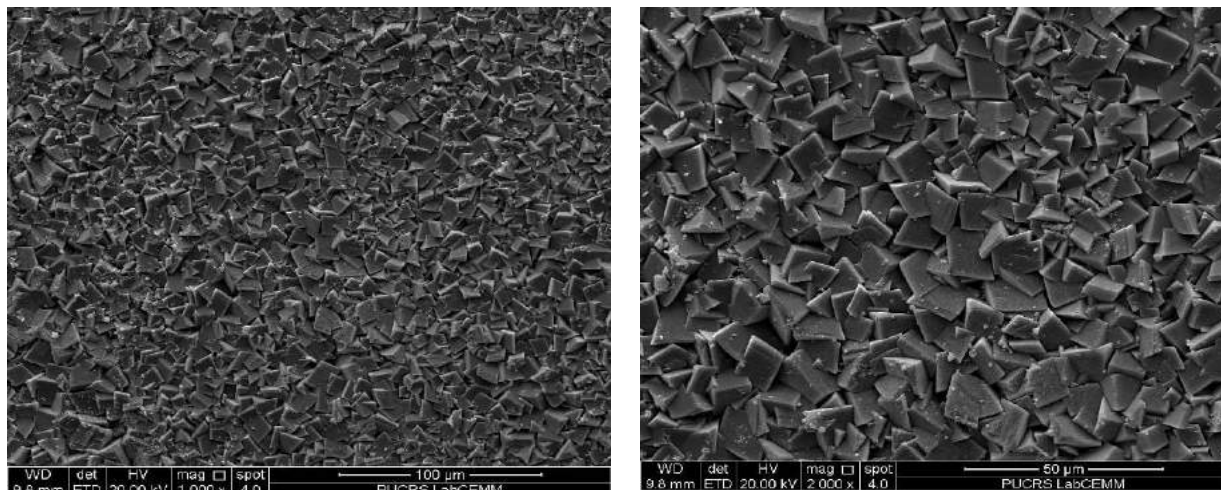
b) Aço API K55, meio: solução  $\text{CaCl}_2$ -0,5 M, 50°C



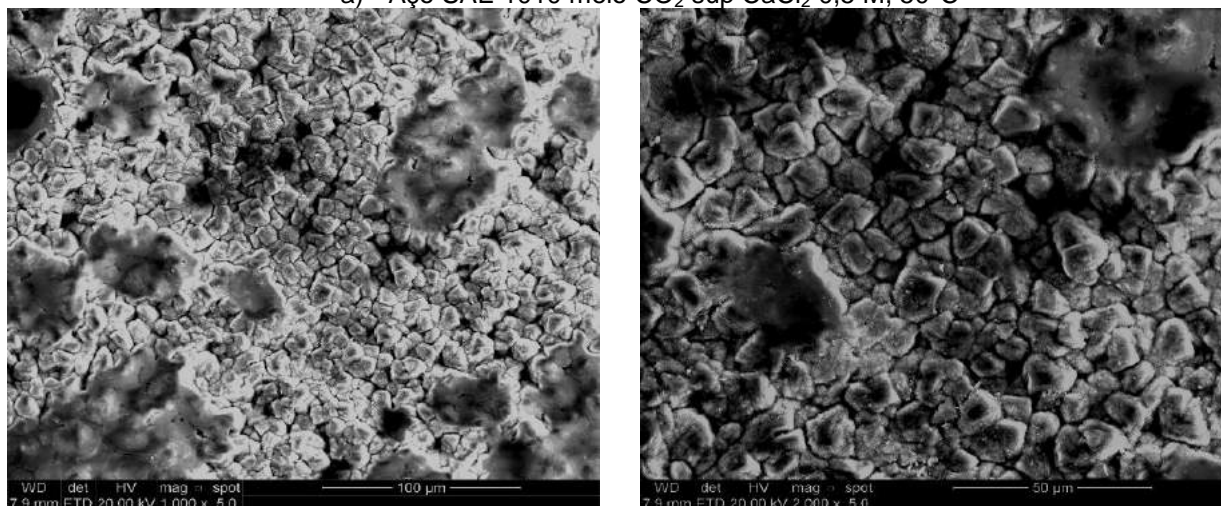
c) Aço API N80 meio: solução  $\text{CaCl}_2$ -0,5 M, 50°C

Figura 5.15 - Morfologia dos filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80 em solução salina de  $\text{CaCl}_2$  0,5M saturada com  $\text{CO}_2$  para a temperatura de 50°C.

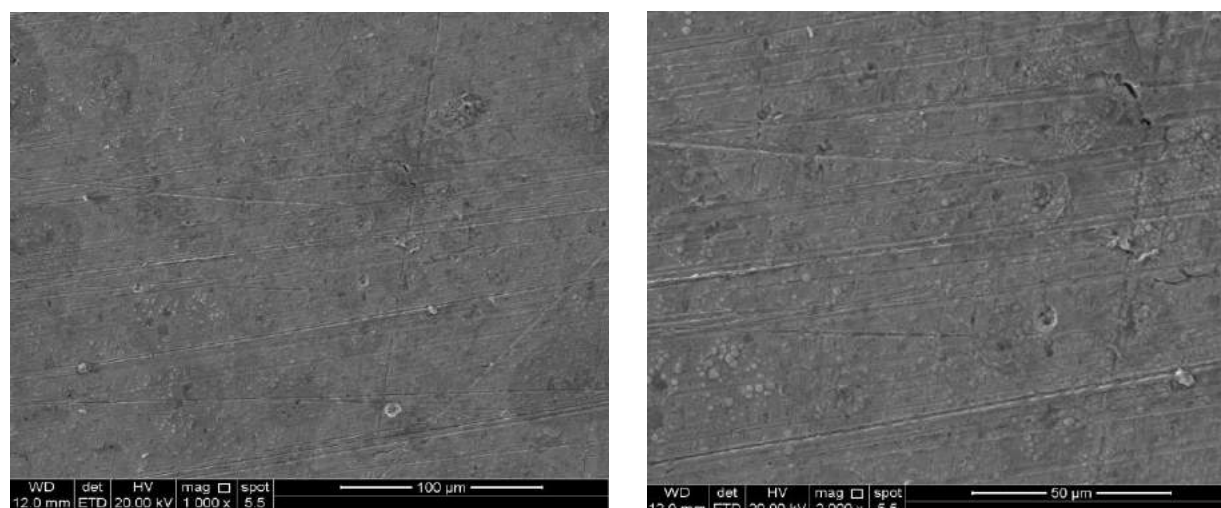




a) Aço SAE 1010 meio  $\text{CO}_2$  sup  $\text{CaCl}_2$  0,5 M,  $50^\circ\text{C}$

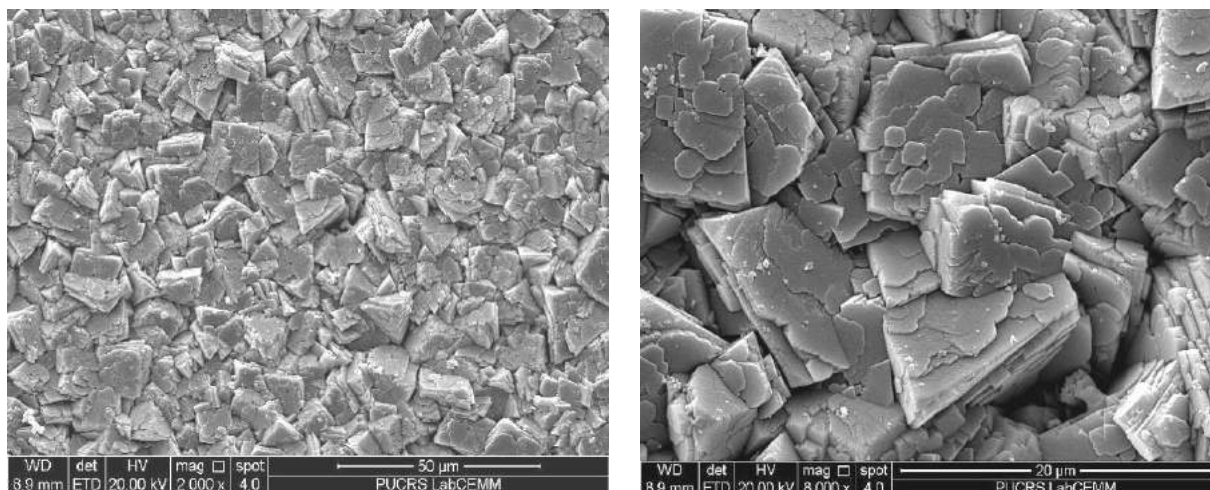


b) Aço API K55, meio  $\text{CO}_2$  sup  $\text{CaCl}_2$  0,5 M,  $50^\circ\text{C}$

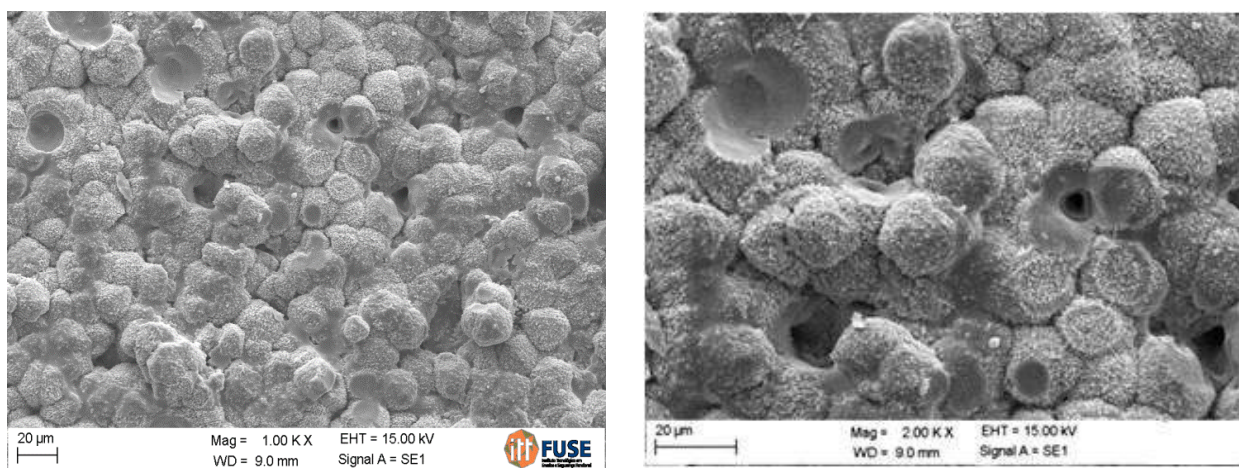


c) Aço API N80, meio:  $\text{CO}_2$  ( $\text{CaCl}_2$ -0,5 M),  $50^\circ\text{C}$

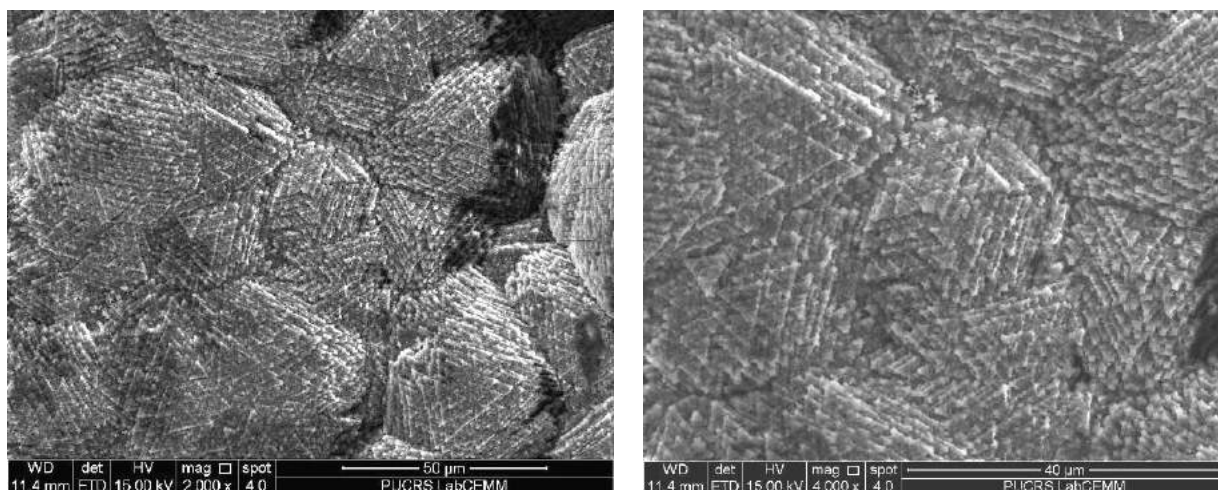
Figura 5.16 - Morfologia dos filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80 em  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido (com presença de  $\text{CaCl}_2$  0,5M) para a temperatura de  $50^\circ\text{C}$ .



a) Aço SAE 1010, meio: solução  $\text{CaCl}_2$  -0,5 M,  $90^\circ\text{C}$



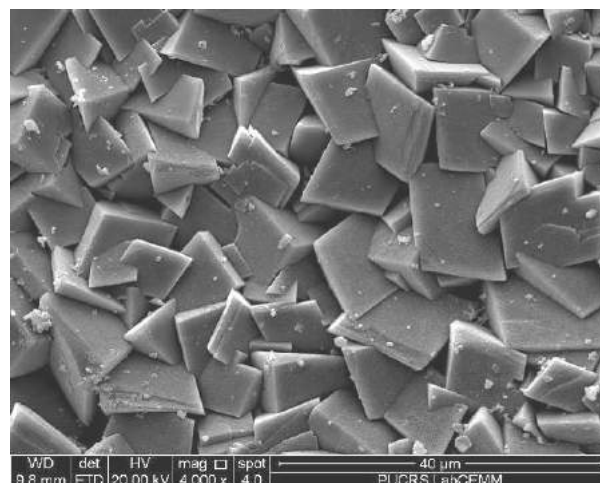
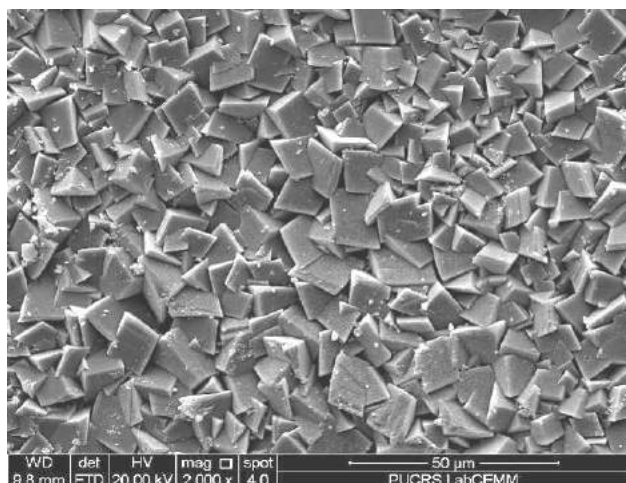
b) Aço API K55, meio: solução  $\text{CaCl}_2$  -0,5 M,  $90^\circ\text{C}$



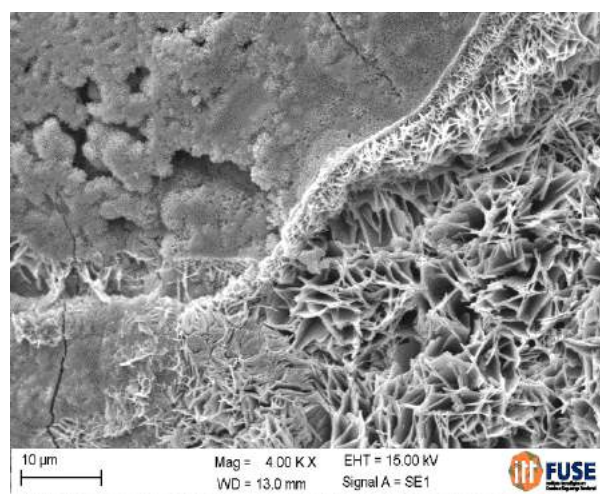
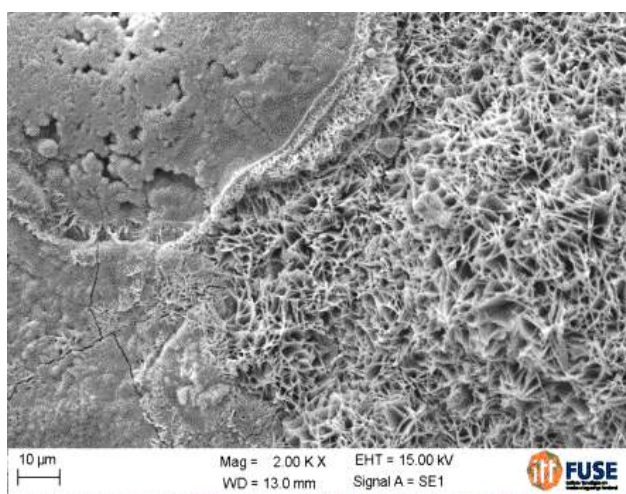
c) Aço API N80, meio: solução  $\text{CaCl}_2$  -0,5 M,  $90^\circ\text{C}$

Figura 5.17 - Morfologia dos filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80 em solução salina de  $\text{CaCl}_2$  0,5M saturada com  $\text{CO}_2$  e para o meio de  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido para a temperatura de  $90^\circ\text{C}$ .

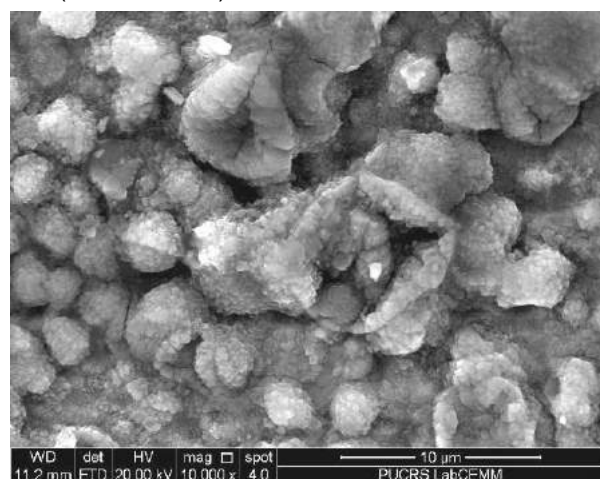
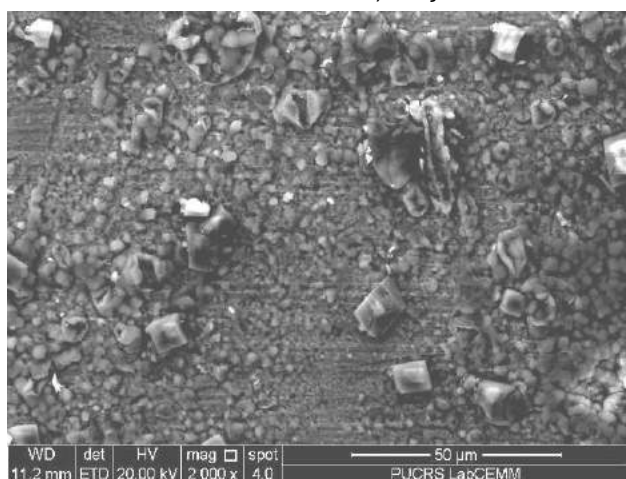




a) Aço SAE 1010, meio:  $\text{CO}_2$  ( $\text{CaCl}_2$  -0,5 M),  $90^\circ\text{C}$



b) Aço API K55, meio:  $\text{CO}_2$  ( $\text{CaCl}_2$  -0,5 M),  $90^\circ\text{C}$



c) Aço API N80, meio:  $\text{CO}_2$  ( $\text{CaCl}_2$  -0,5 M),  $90^\circ\text{C}$

Figura 5.18 - Morfologia dos filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80 em  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido (com presença de  $\text{CaCl}_2$  0,5M) para a temperatura de  $90^\circ\text{C}$ .

Segundo a literatura (Tavares, 2010; Nestic, 2007) o principal produto de corrosão formado em meios aquosos contendo  $\text{CO}_2$  é o  $(\text{FeCO}_3)$ , enquanto que em meios aquosos contendo  $\text{CaCl}_2$  o que se forma é um carbonato misto contendo Fe e Ca. Para todos os aços que foram expostos ao meio contendo  $\text{NaCl}$ , no espectro de EDS observou-se a presença dos elementos Fe, C, e O, como ilustrado na Figura 5.19 para o aço API K55. Já para os aços expostos ao meio contendo  $\text{CaCl}_2$  nos espectros de EDS mostrados nas Figuras 5.20, 5.21 e 5.22 aparece a presença do Ca no filme de produto de corrosão, além do Fe, C e O. Portanto, há indicações, tanto pela morfologia dos filmes de produtos de corrosão quanto pelos EDSs obtidos, que o principal produto de corrosão formado em presença de  $\text{NaCl}$  é o carbonato de ferro  $(\text{FeCO}_3)$ , enquanto que em meios aquosos contendo  $\text{CaCl}_2$  o principal produto de corrosão é um carbonato misto contendo Fe e Ca.

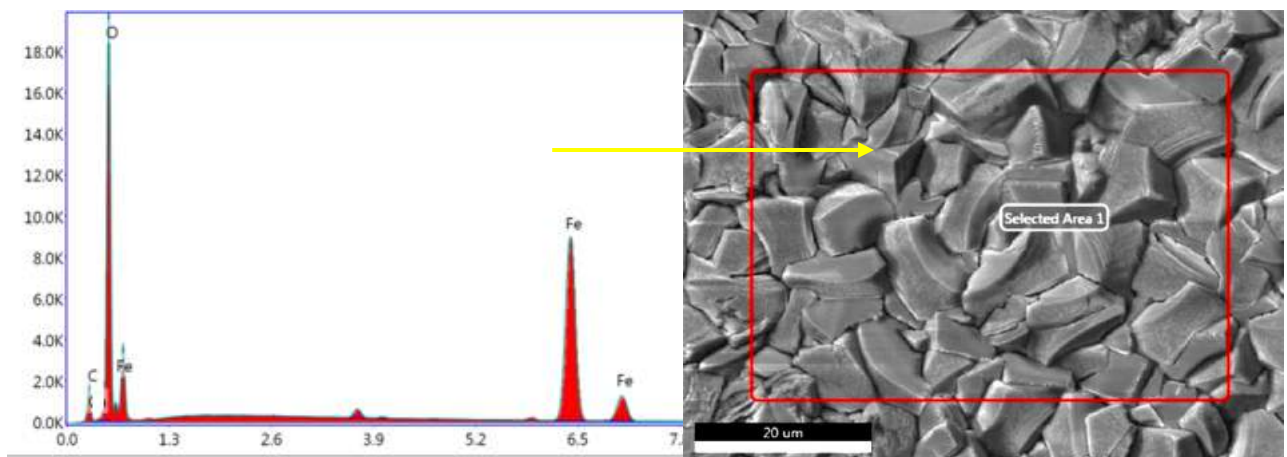


Figura 5.19 - espectro de EDS obtido do filme de produto de corrosão formados no aço API K55 quando exposto ao meio de solução salina de  $\text{NaCl}$  0,5M saturada com  $\text{CO}_2$ .

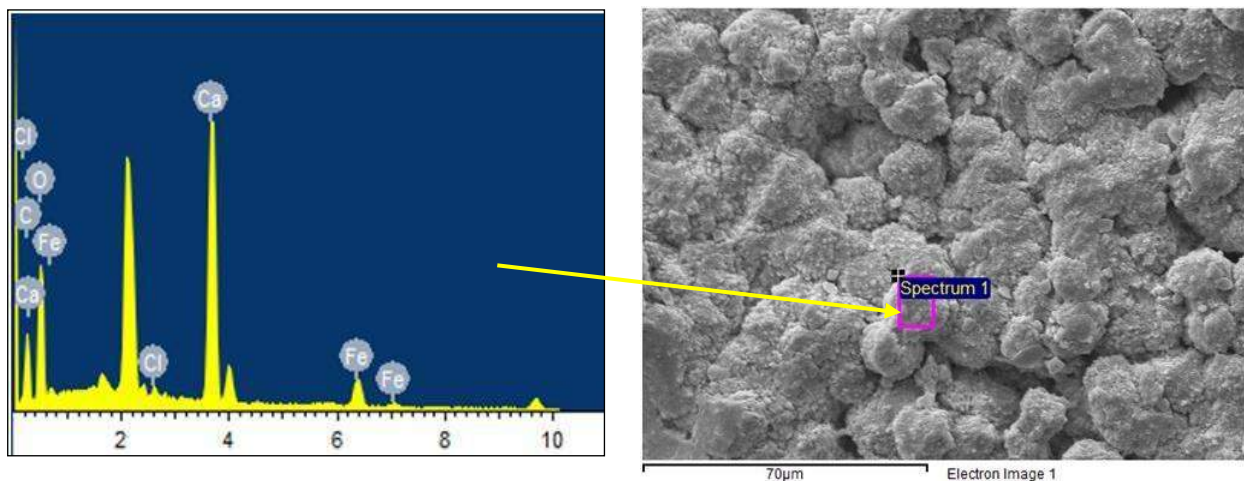


Figura 5.20 - espectro de EDS obtido do filme de produto de corrosão formados no aço API K55 quando exposto ao meio de solução salina de  $\text{CaCl}_2$  0,5M saturada com  $\text{CO}_2$ .



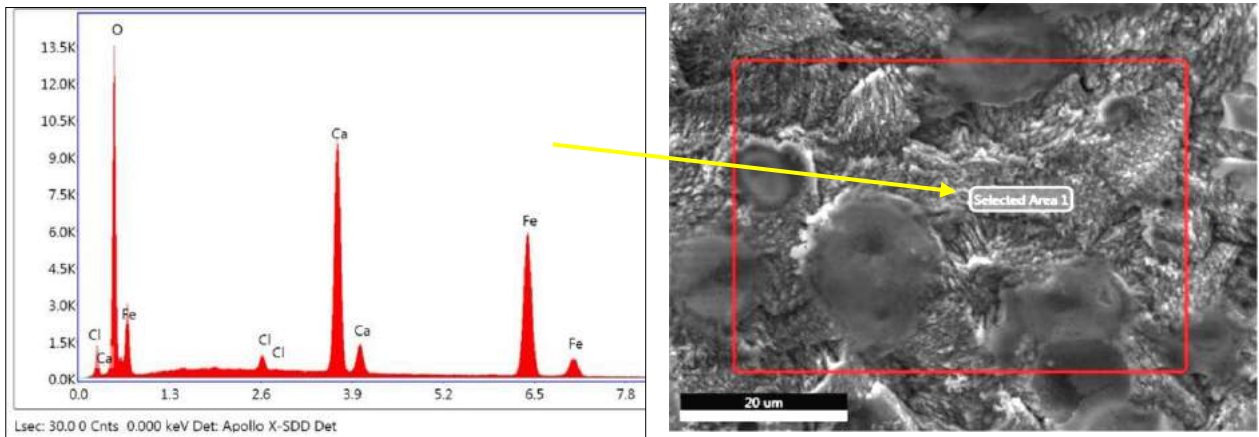


Figura 5.21 - espectro de EDS obtido do filme de produto de corrosão formados no aço SAE 1010 quando exposto ao meio de solução salina de  $\text{CaCl}_2$  0,5M saturada com  $\text{CO}_2$ .

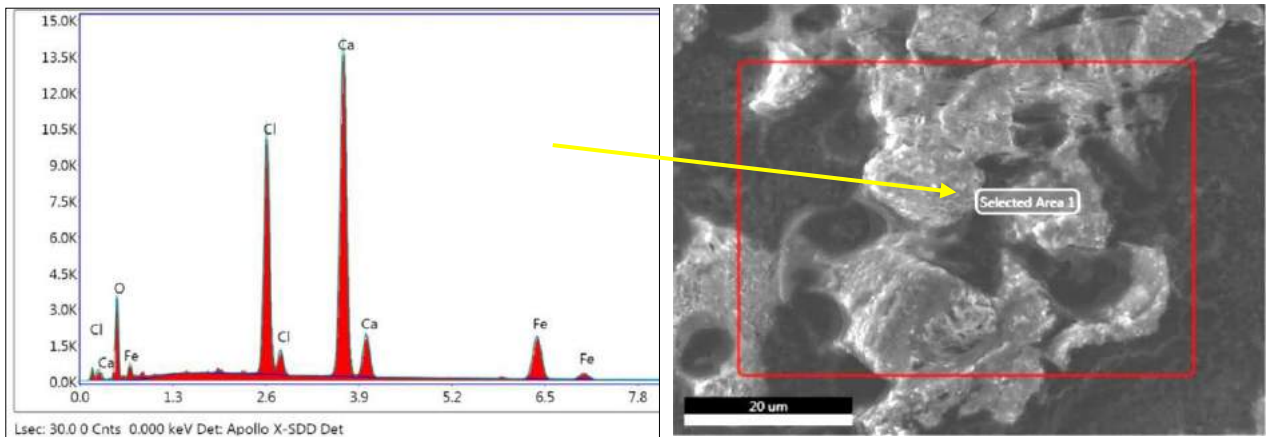


Figura 5.22 - espectro de EDS obtido do filme de produto de corrosão formados no aço API N80 quando exposto ao meio de solução salina de  $\text{CaCl}_2$  0,5M saturada com  $\text{CO}_2$ .

Há indicação de que filmes de carbonatos mistos de Fe e Ca são menos protetores que os de  $\text{FeCO}_3$  com o aumento do tempo de exposição do aço ao meio corrosivo ( Esmaeely et. al., 2013).

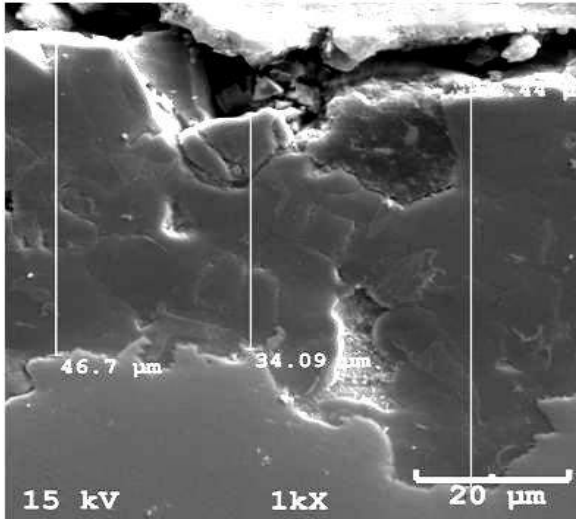
Observou-se também a presença de pites, especialmente em maior quantidade para o meio de  $\text{CaCl}_2$  que é o meio com maior concentração de íons  $\text{Cl}^-$ , como evidenciado na imagens mostradas nas Figuras 5.15 a e b e 5.17 c e d.

Análises complementares de difração de raios-X (DRX) foram realizadas com a finalidade de confirmar os produtos de corrosão formados e são apresentadas no item 5.3.3.

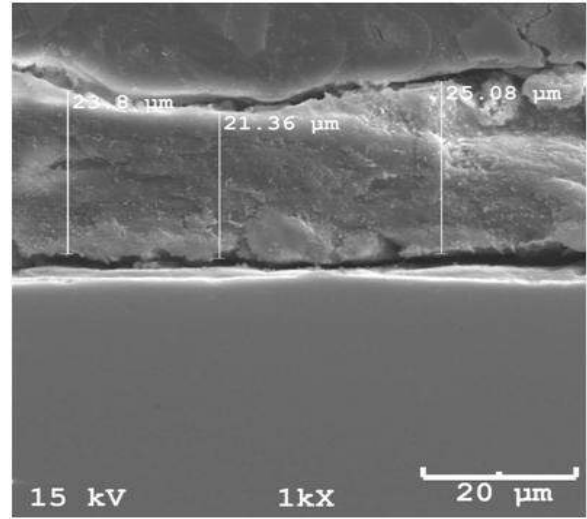


### 5.3.2. Espessura dos Filmes de Produtos de Corrosão

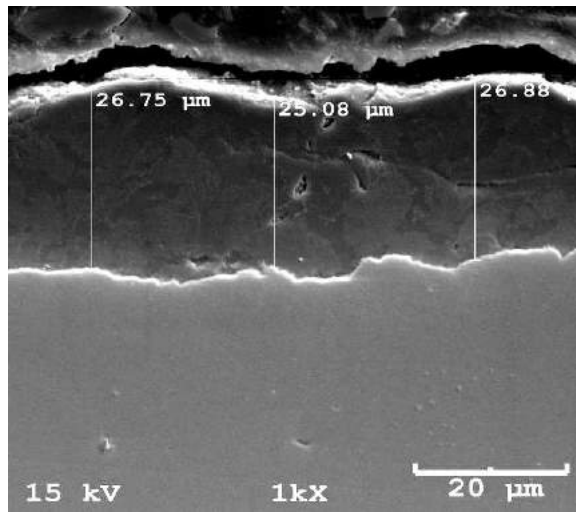
As Figuras 5.23 a 5.27 mostram as imagens de MEV da seção transversal dos filmes de produtos de corrosão para os diferentes aços em condições experimentais. Pode-se observar que a espessura dos filmes de produtos de corrosão formados para o meio de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido é expressivamente menor que para o meio aquoso para todos os aços. Entretanto, não se constatou uma relação direta entre a taxa de corrosão e a espessura do filme de produto de corrosão. A Figura 5.27 ilustra e evidencia este comportamento. Trata-se de uma imagem de um filme de produto de corrosão do aço API K55, sem embutimento da amostra na resina, onde se observa que o filme de produto de corrosão é espesso (mais de 100 μm de espessura), mas que a espessura do aço que foi corroída, cerca de apenas um quarto da espessura do filme depositado na superfície. Vários pesquisadores também observaram que não há uma relação direta da taxa de corrosão com a espessura dos filmes de produtos de corrosão (Lopez, 2003, Nesic, 2007). Propriedades dos filmes de produtos de corrosão como alta aderência ao aço e alta densidade são muito mais importantes para conferir maior resistência à corrosão do que a espessura do filme.



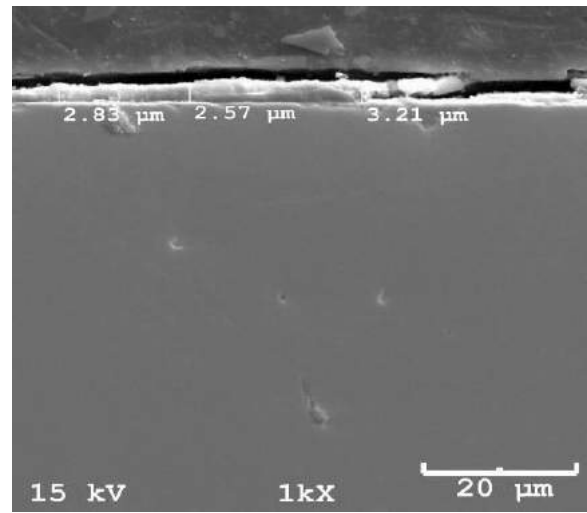
a) Aço SAE 1010, meio: solução NaCl-0,5 M



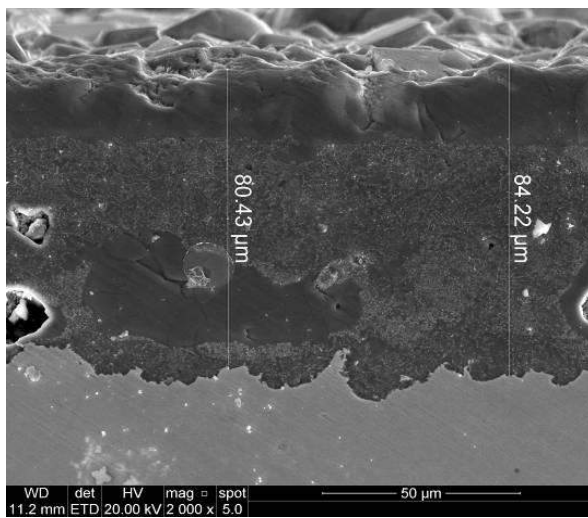
b) Aço SAE 1010, meio: CO<sub>2</sub> (NaCl - 0,5 M)



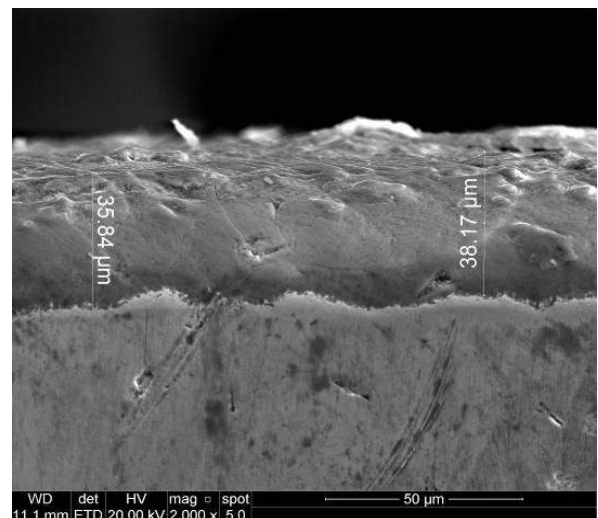
c) Aço API K55, meio: solução NaCl - 0,5 M



d) Aço API K55, meio: CO<sub>2</sub> (NaCl - 0,5 M)

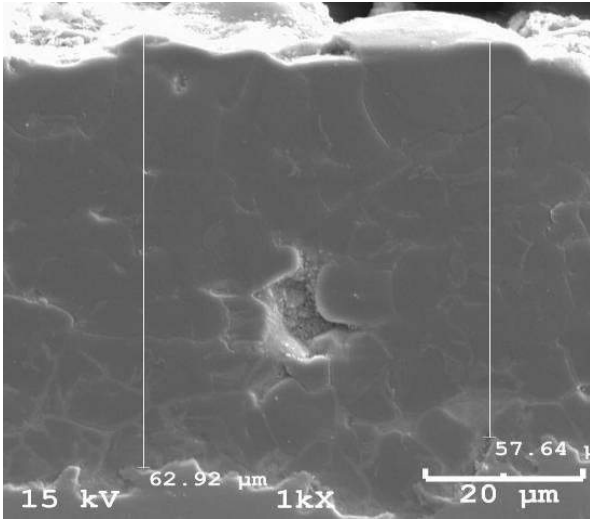


e) Aço API N80, meio: Sol. Salina( NaCl - 0,5 M)

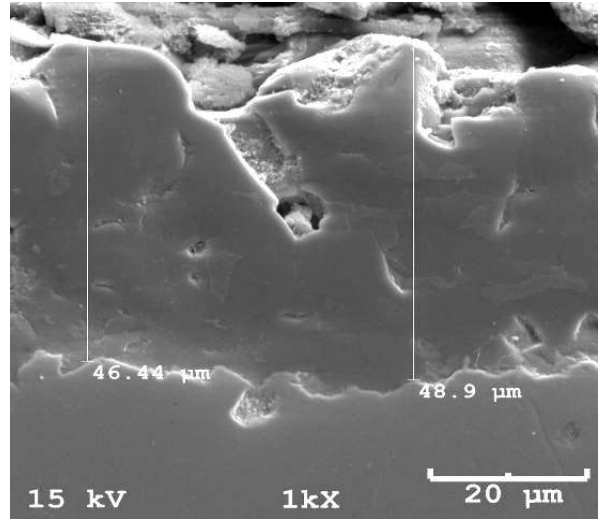


f) Aço API N80, meio: Sol. Salina( NaCl - 0,5 M)

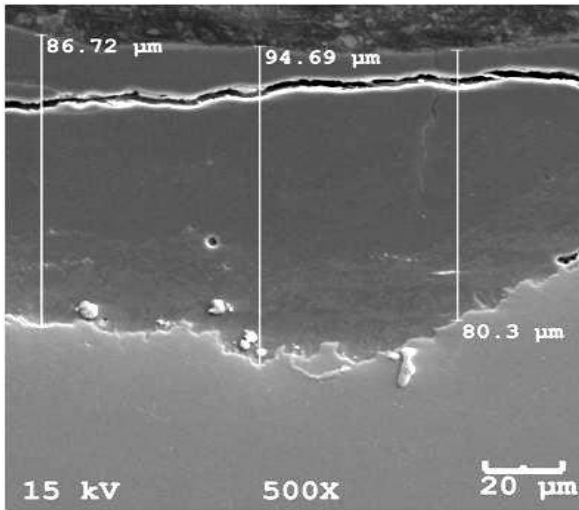
Figura 5.23- Imagens de MEV da seção transversal dos filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80, em solução salina de NaCl 0,5M saturada com CO<sub>2</sub> e para o meio de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido para a temperatura de 50°C.



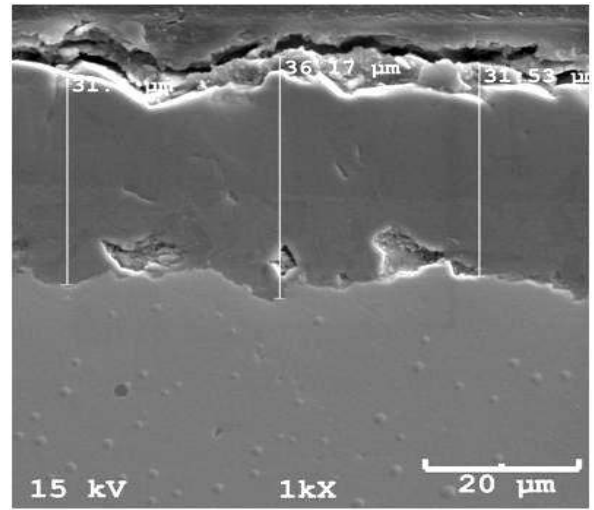
a) Aço SAE 1010, meio: solução NaCl - 0,5 M



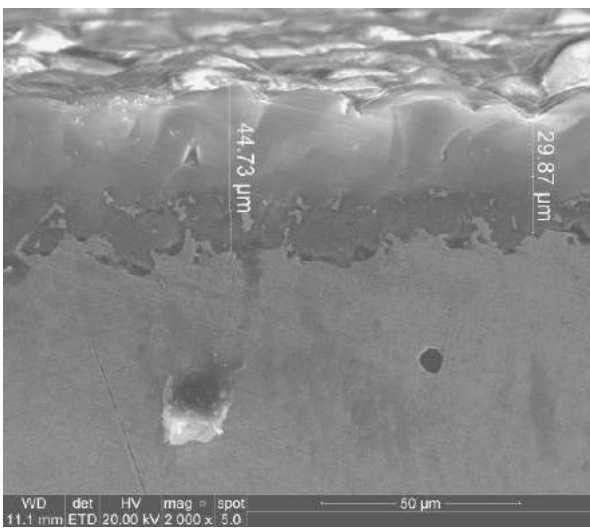
b) Aço SAE 1010, meio: CO<sub>2</sub> (NaCl - 0,5 M)



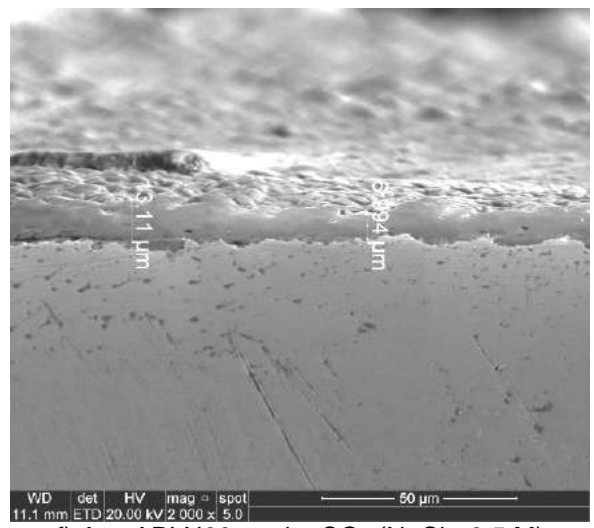
c) Aço API K55, meio: solução NaCl - 0,5 M



d) Aço API K55, meio: CO<sub>2</sub> (NaCl - 0,5 M)



e) Aço API N80 meio: solução NaCl - 0,5 M



f) Aço API N80, meio: CO<sub>2</sub> (NaCl - 0,5 M)

Figura 5.24- Imagens de MEV da seção transversal dos filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80, em solução salina de NaCl 0,5M saturada com CO<sub>2</sub> e para o meio de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido para a temperatura de 90°C.

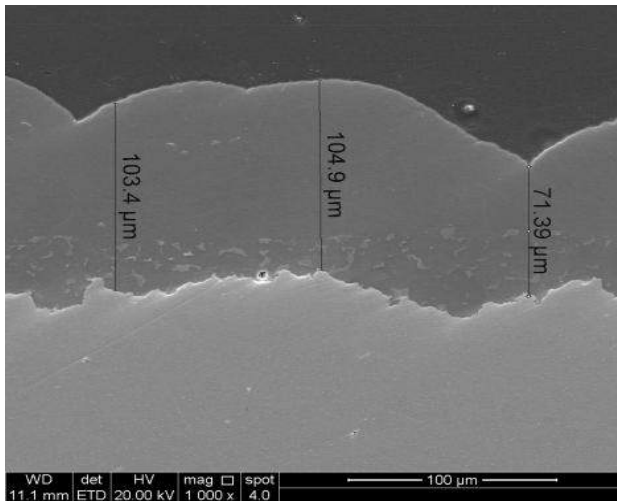
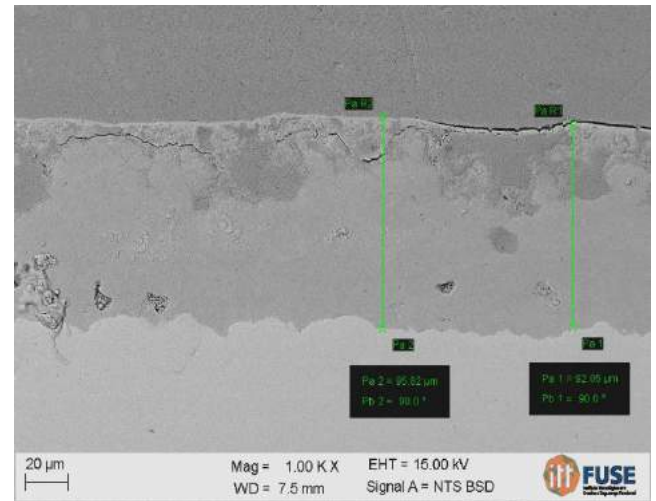
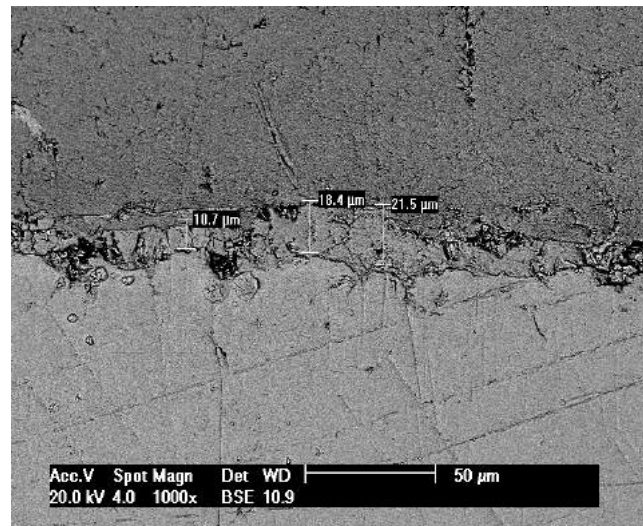
a) Aço SAE 1010, meio: CO<sub>2</sub> (CaCl<sub>2</sub>-0,5 M)b) Aço API K55, meio: solução (CaCl<sub>2</sub>-0,5M)c) Aço API N80, meio: CO<sub>2</sub> (CaCl<sub>2</sub>-0,5 M)

Figura 5.25- Imagens de MEV da seção transversal dos filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80, em solução salina de CaCl<sub>2</sub> 0,5M saturada com CO<sub>2</sub> e para o meio de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido para a temperatura de 50°C.



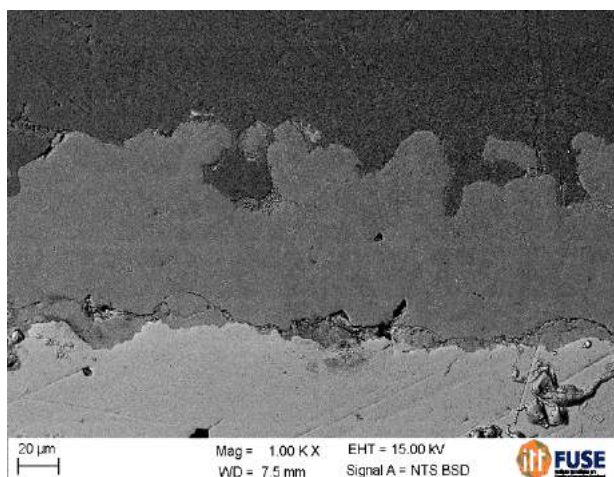
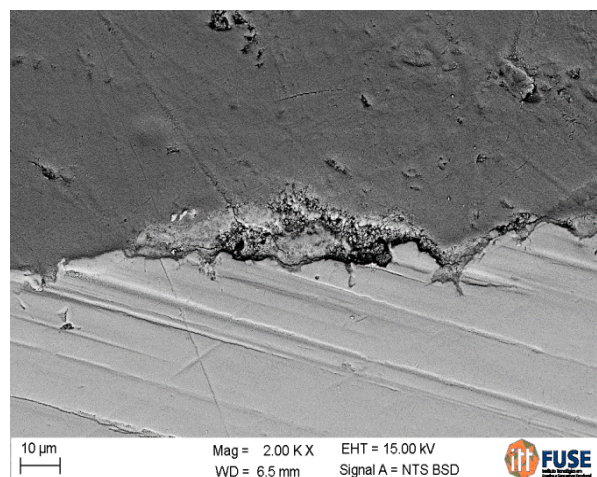
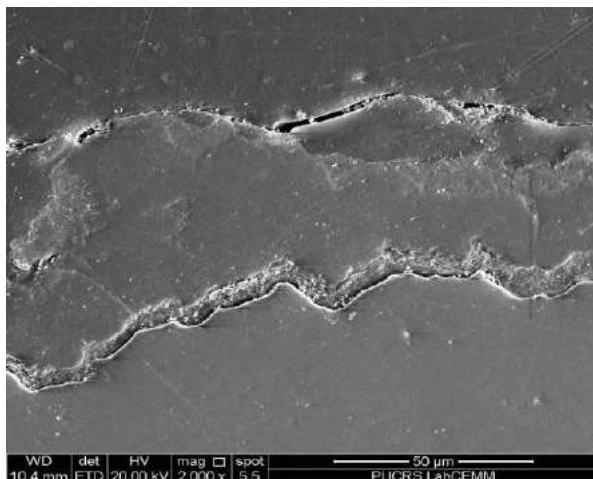
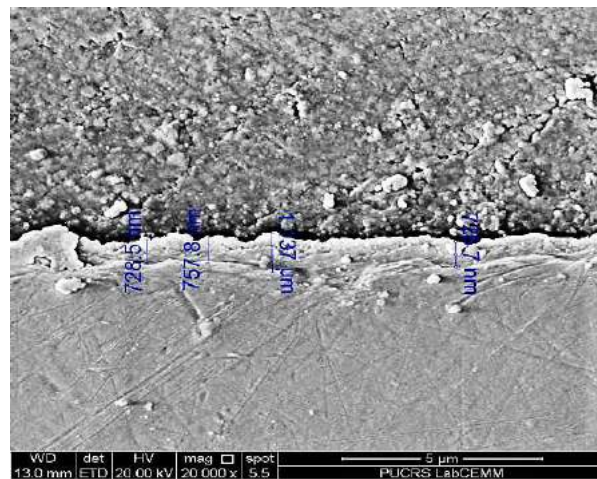
a) Aço API K55, meio: solução  $\text{CaCl}_2$ -0,5 Mb) Aço API K55, meio:  $\text{CO}_2$  ( $\text{CaCl}_2$ -0,5 M)c) Aço API N80, meio: solução  $\text{CaCl}_2$  -0,5 Md) Aço API N80, meio:  $\text{CO}_2$  ( $\text{CaCl}_2$  -0,5 M)

Figura 5.26 - Imagens de MEV da seção transversal dos filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80 em solução salina de  $\text{CaCl}_2$  0,5M saturada com  $\text{CO}_2$  e para o meio de  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido para a temperatura de  $90^\circ\text{C}$ .

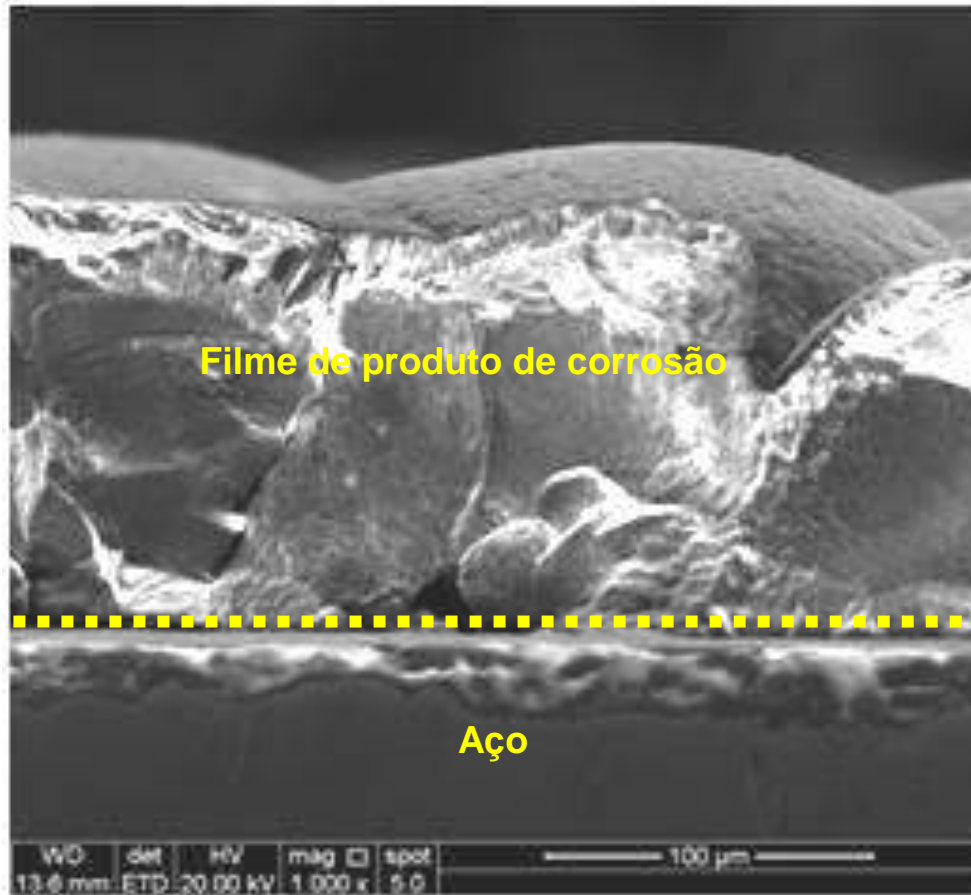
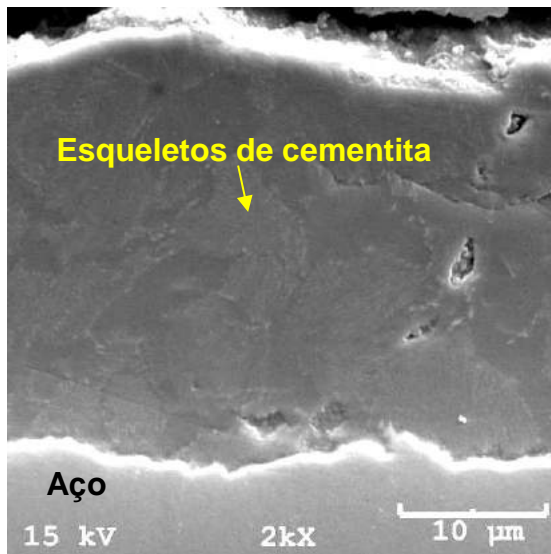


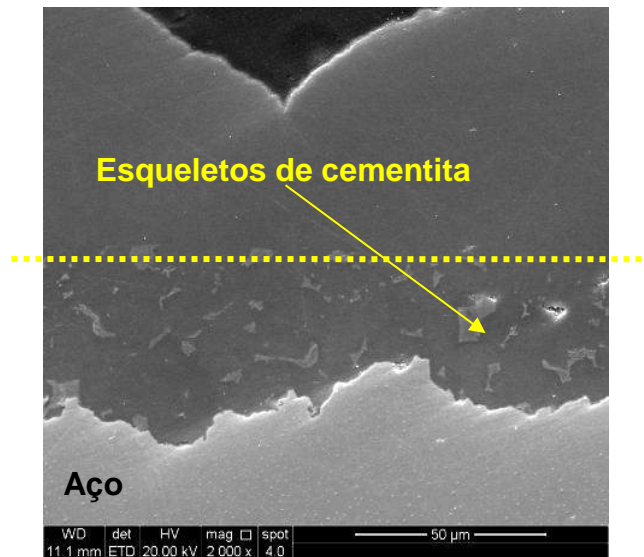
Figura 5.27 – Imagem de MEV da seção transversal do filme de produto de corrosão do aço API K55 formado em solução aquosa de  $\text{CaCl}_2$  0,5 M a 50°C.

Observa-se, que tanto para o aço SAE 1010 quanto para o aço API K55, ambos com microestrutura constituída de perlita e ferrita, o aparecimento da cementita na forma de lamelas nos filmes de produtos de corrosão é devido à corrosão preferencial da ferrita (ver Figura 5.28 a e b).

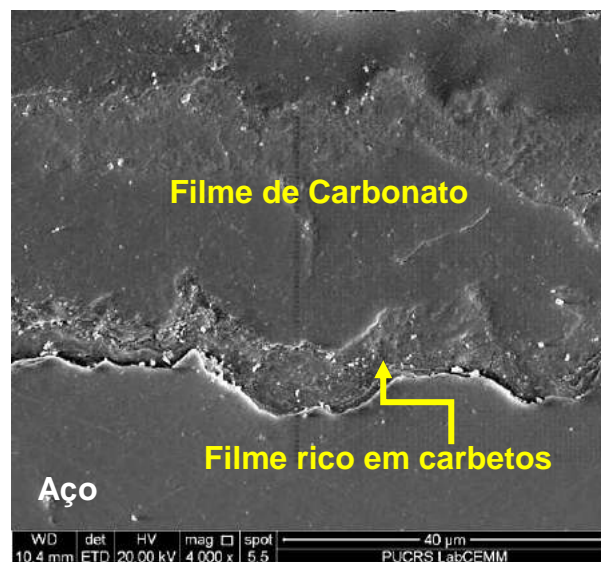
O espaço entre as lamelas da cementita (antes ocupado pela ferrita) foi preenchido com carbonato de ferro ou carbonato misto. Já para o caso do aço API N80 que tem microestrutura diferenciada, com grande quantidade de carbeto precipitados no contorno de grão, não se nota a presença de esqueletos de cementita e sim de um filme rico em carbeto, próximos à superfície do aço que ancora o filme de carbonato (Figura 5.28c).



a) Aço API K55  
Meio corrosivo: Solução aquosa de NaCl 0,5 M  
Temperatura: 50°C



b) Aço API K55  
Meio corrosivo: Solução aquosa de  $\text{CaCl}_2$  0,5 M  
Temperatura: 50°C



c) Aço API N80  
Meio corrosivo: Solução aquosa de  $\text{CaCl}_2$  0,5 M .Temperatura: 90°C.

Figura 5.28 - Imagens da seção transversal dos filmes de produto de corrosão do aço API K55 mostrando a presença de esqueletos de cementita no filme e do aço API N80 mostrando a presença de um filme rico em carbeto próximo à superfície do aço seguido de um filme de carbonato.

### 5.3.3. Difração de Raios-X (DRX) Dos Produtos de Corrosão

A Figura 5.29 mostra o difratograma dos produtos de corrosão do aço API K55 exposto aos meios de solução aquosa de NaCl e  $\text{CaCl}_2$  a 50°C e a Figura 5.30 o

difratograma dos produtos de corrosão do aço API N80 exposto aos meios de solução aquosa de NaCl e  $\text{CaCl}_2$  a  $90^\circ\text{C}$ .

Pelo fato o  $\text{CaCO}_3$  e o  $\text{FeCO}_3$  apresentarem a mesma estrutura e também devido a alta solubilidade do Ca no  $\text{FeCO}_3$  (entrando na rede como elemento substitucional), formando assim carbonatos mistos ( $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$  onde  $x+y=1$ ), geralmente observa-se pequenos deslocamentos no ângulo de difração do  $\text{FeCO}_3$  ou uma pequena diminuição na intensidade dos picos do  $\text{FeCO}_3$  quando ambos estão presentes nos filmes de produtos de corrosão (Esmaelly, 2013; Tavares, 2010).

No caso do aço API K55 observa-se grande similaridade nos difratogramas dos filmes de produtos de corrosão para os meios de NaCl e  $\text{CaCl}_2$ , indicando filme de composição similar. Porém, para o aço API N80, comparando-se o filme formado em presença de NaCl com o formado em  $\text{CaCl}_2$ , percebe-se no difratograma para o meio de  $\text{CaCl}_2$  uma diminuição nítida na intensidade do principal pico correspondente ao  $\text{FeCO}_3$  e a ausência de alguns picos de menor intensidade deste composto, além de um pequeno deslocamento dos picos, indicando a formação de um carbonato misto de Fe e Ca na presença de  $\text{CaCl}_2$  e corroborando com os resultados das análises de MEV e de EDS.

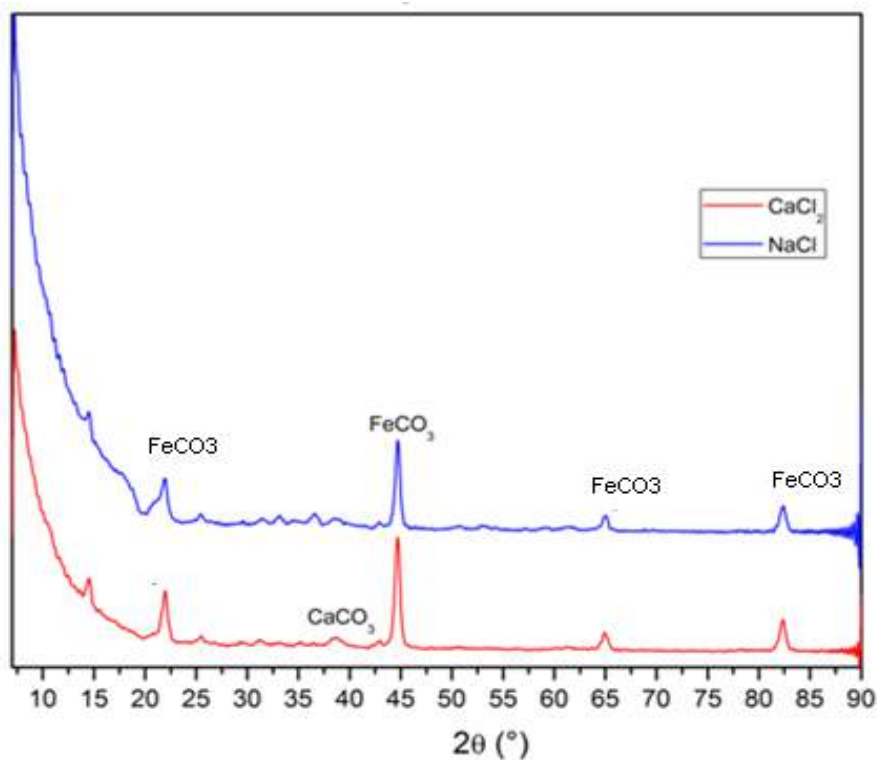


Figura 5.29 - Difratograma dos produtos de corrosão do aço API K55 exposto aos meios de solução aquosa de NaCl e  $\text{CaCl}_2$  a  $50^\circ\text{C}$ .



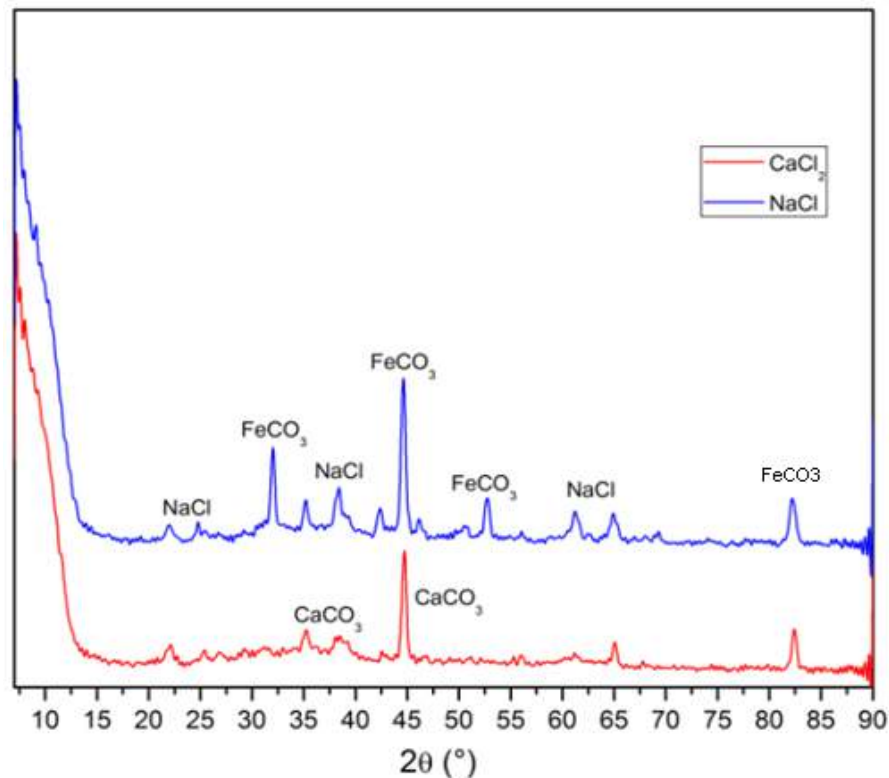


Figura 5.30 - Difratoograma dos produtos de corrosão do aço API N80 exposto aos meios de solução aquosa de NaCl e  $\text{CaCl}_2$  a  $90^\circ\text{C}$ .

#### 5.3.4. Curvas de Polarização dos Aços Pré-Corroídos e Dados Eletroquímicos

A Tabela 5.4 apresenta os dados eletroquímicos, como potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) e a taxa de corrosão obtida para todos os aços pré-corroídos (com filme de produto de corrosão na superfície do aço) para condições experimentais estudadas, juntamente com os aços crus (que não sofreram corrosão).

A Figura 5.31 apresenta as curvas de polarização para os aços crus, SAE 1010, API K55 e API N80. Pode-se observar que o aço API K55 é o que apresenta o  $E_{\text{corr}}$  menos ativo, seguido do aço API N80 e do aço SAE 1010.

Porém, na solução de  $\text{NaSO}_4$  a taxa de corrosão é da mesma ordem de grandeza para os três aços ( $2,73 \times 10^{-2}$  mm/ano para o aço SAE 1010,  $2,52 \times 10^{-2}$  mm/ano para o aço API K55 e  $3,20 \times 10^{-2}$  mm/ano para o aço API N80).

Tabela 5.2- Dados eletroquímicos para todos os aços e condições experimentais estudados.

AÇO	SAL	T(°C)	MEIO	Ecorr (V)	Icorr (A/cm <sup>2</sup> )	Taxa de Corrosão (mm/a)
<b>SAE 1010 CRU</b>				-0,65	2,35E-06	2,73E-02
<b>SAE 1010</b>	NaCl	50	Sol Salina	-0,59	2,47E-05	2,87E-01
			CO <sub>2</sub>	-0,63	1,59E-09	1,84E-05
		90	Sol Salina	-0,71	1,05E-04	1,199
			CO <sub>2</sub>	-0,87	3,49E-05	4,0 E-01
	CaCl <sub>2</sub>	50	Sol Salina	-0,62	6,99E-09	8,13E-05
			CO <sub>2</sub>	-0,68	2,91E-05	3,38 E-01
		90	Sol Salina	-0,62	1,59E-08	1,54 E-04 menor
			CO <sub>2</sub>	-0,66	2,10E-06	2,44 E-02
	<b>API K55 CRU</b>			-0,57	2,17E-06	2,52 E-02
	<b>API K55</b>	NaCl	50	Sol Salina	-0,71	2,57E-05
CO <sub>2</sub>				-0,57	5,39E-06	6,25 E-02
90			Sol Salina	-0,56	1,49E-07	1,69 E-03
			CO <sub>2</sub>	-0,58	1,45E-05	1,64 E-01
CaCl <sub>2</sub>		50	Sol Salina	-0,64	5,08E-05	5,75 E-01
			CO <sub>2</sub>	-0,55	1,24E-06	1,40 E-02
		90	Sol Salina	-0,63	4,32E-05	4,89 E-01
			CO <sub>2</sub>	-0,52	4,61E-06	5,22 E-02
<b>API N80 CRU</b>				-0,60	2,79E-06	3,20 E-02
<b>API N80</b>		NaCl	50	Sol Salina	-0,53	6,84E-07
	CO <sub>2</sub>			-0,61	2,48E-06	2,89E-02
	90		Sol Salina	-0,57	1,89E-07	2,20E-03
			CO <sub>2</sub>	-0,54	1,42E-6	1,65E-02
	CaCl <sub>2</sub>	50	Sol Salina	-0,62	2,88E-05	3,35E-01
			CO <sub>2</sub>	-0,58	1,89E-05	2,20E-01
		90	Sol Salina	-0,58	3,49E-06	4,06 E-02
			CO <sub>2</sub>	-0,59	1,31E-08	1,52 E-04

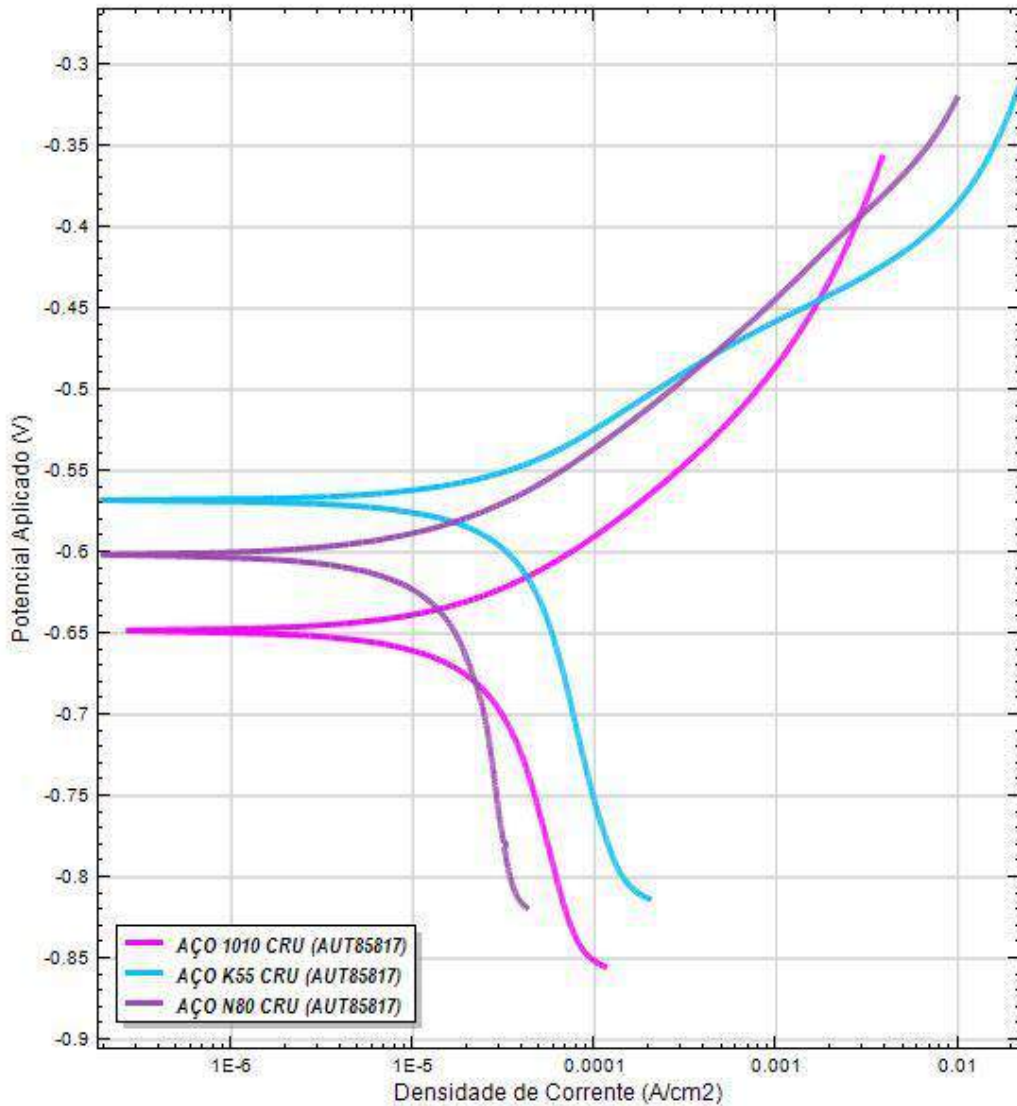
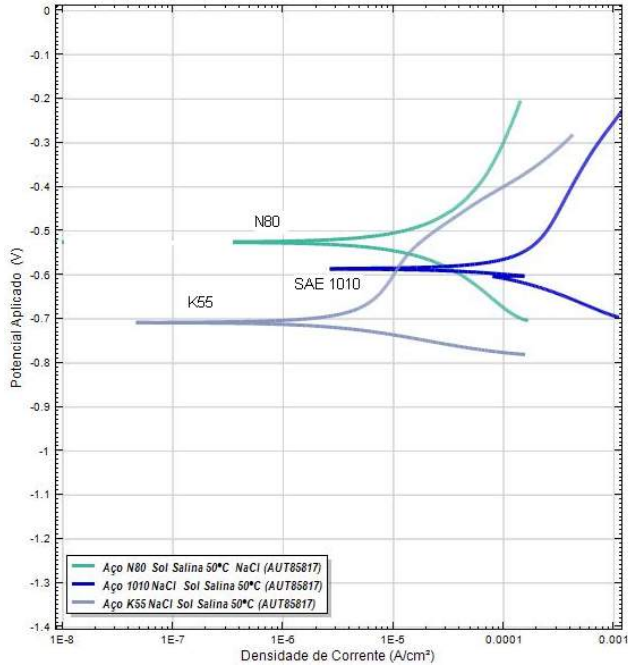


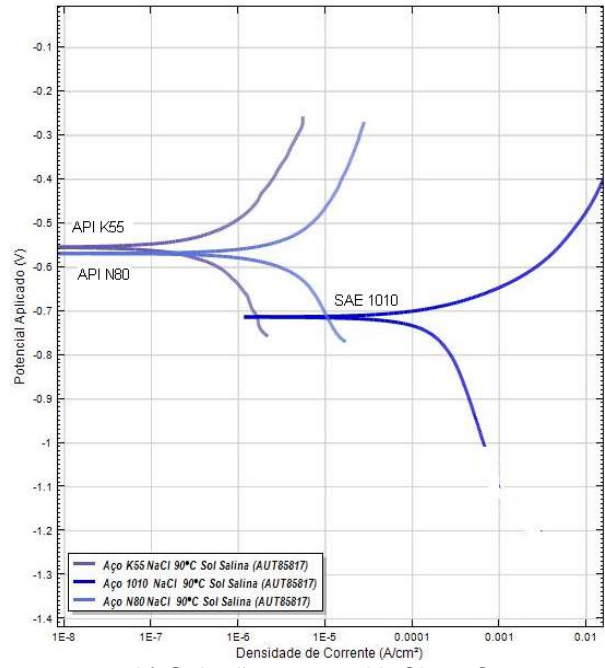
Figura 5.31- Curvas de polarização para os aços crus, SAE 1010, API K55 e API N80.

A Figura 5.32 apresenta as curvas de polarização, a Figura 5.33 o potencial de corrosão e a Figura 5.34 as taxas de corrosão dos aços SAE 1010, API K55 e API N80 com filme de produto de corrosão na superfície, formados nos meios aquosos de NaCl e CaCl<sub>2</sub> e nos meios de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido para as temperaturas de 50°C e 90°C.

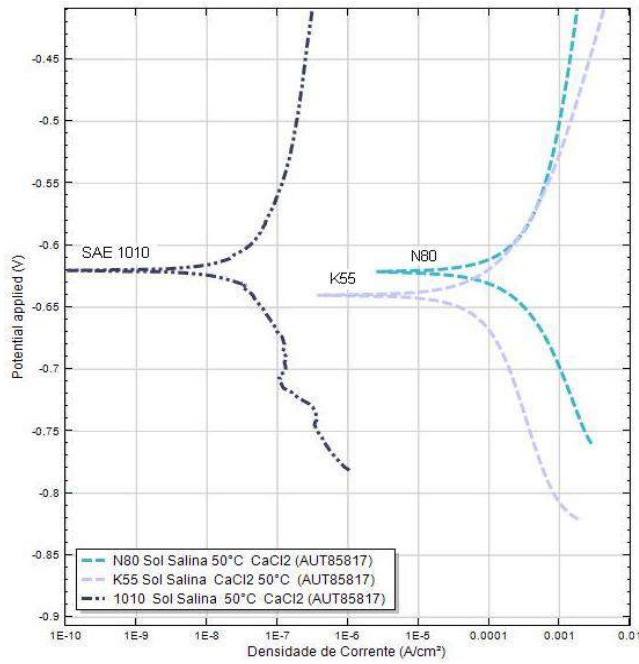
Quanto ao potencial de corrosão (Figura 3.34) observa-se que em geral os aços com filmes de produtos de corrosão na superfície apresentam potenciais de corrosão em geral mais baixo ou próximos dos aços crus. A 50°C e em meio de NaCl ou CaCl<sub>2</sub> o aço que apresentou o E<sub>corr</sub> mais ativo em relação aos aços crus foi o aço API K55 (Figura 5.33a e c). Já a 90°C o aço SAE 1010 em meio de NaCl foi mais ativo que o aço cru e em CaCl<sub>2</sub> foi o aço API K55.



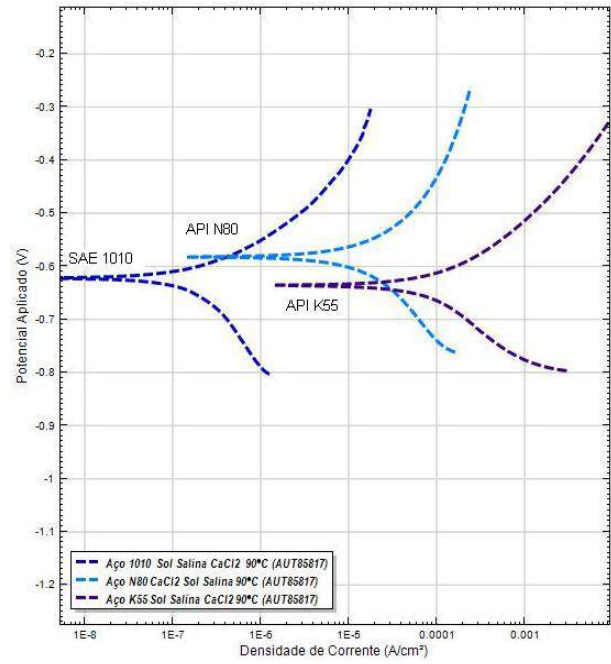
a) Solução aquosa NaCl 50°C



b) Solução aquosa NaCl 90°C

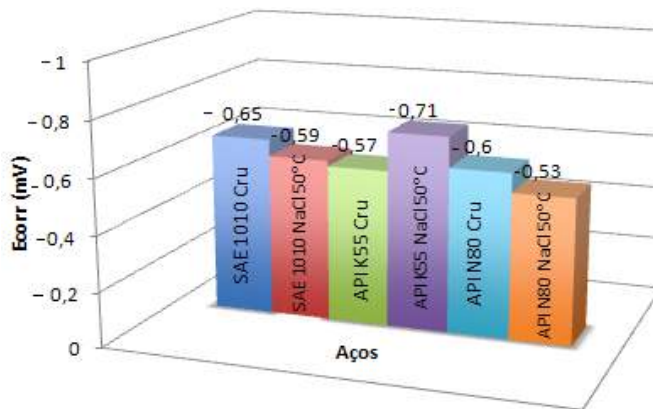


c) Solução aquosa CaCl<sub>2</sub> 50°C

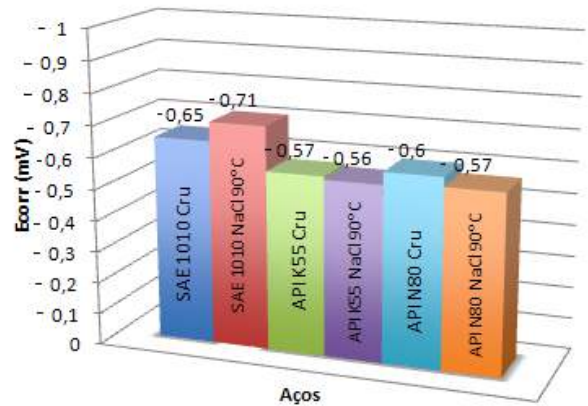


c) Solução aquosa CaCl<sub>2</sub> 90°C

Figura 5.32- Curvas de polarização para os filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80 após exposição ao meio de solução salina de NaCl ou CaCl<sub>2</sub> saturada com CO<sub>2</sub> a 50°C e 90°C.



a) Solução aquosa NaCl 50°C



b) Solução aquosa NaCl 90°C

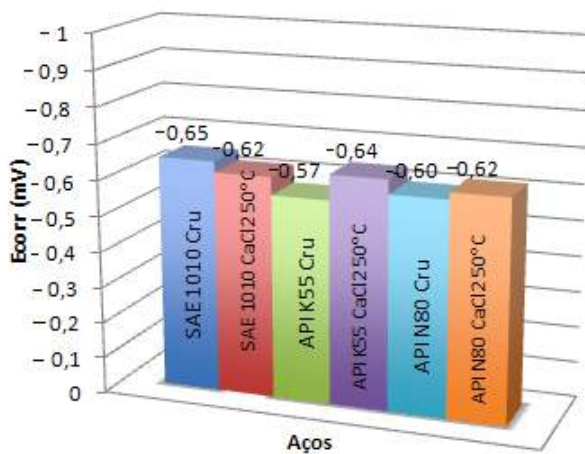
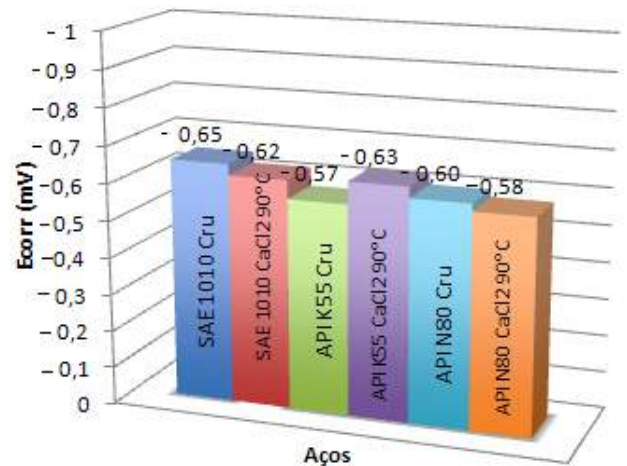
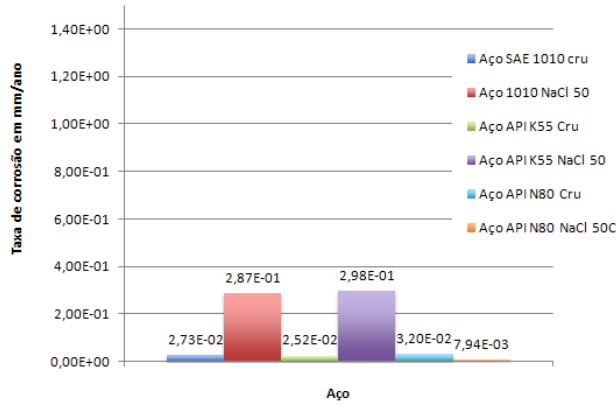
c) Solução aquosa CaCl<sub>2</sub> 50°Cd) Solução aquosa CaCl<sub>2</sub> 90°C

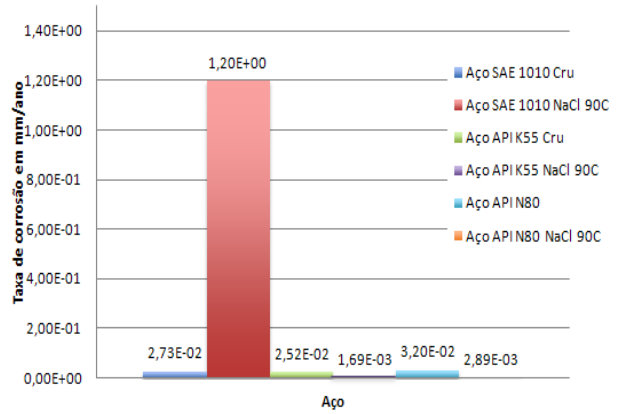
Figura 5.33- Potencial de corrosão para os filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80 após exposição ao meio de solução salina de NaCl ou CaCl<sub>2</sub> saturada com CO<sub>2</sub> a 50°C e 90°C.

Com relação às taxas de corrosão, em meio de NaCl e a 50°C somente para o aço API N80 o filme de produto de corrosão conferiu uma menor taxa de corrosão em relação ao aço cru (Figura 5.34a). Já em CaCl<sub>2</sub> nesta mesma temperatura tanto o aço API K55 quanto o aço API N80 apresentaram taxa de corrosão superior ao aço cru neste meio (Figura 5.34c).

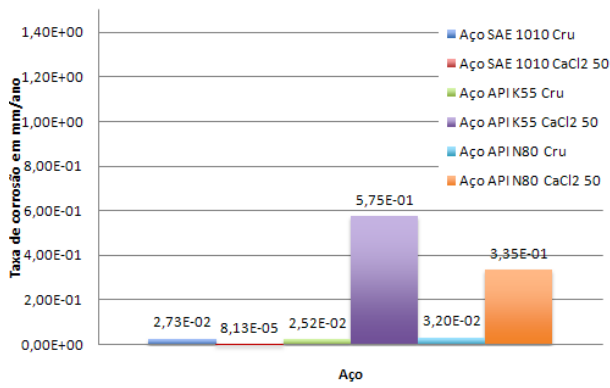
Em meio de NaCl e a 90°C somente o aço SAE 1010 apresentou filme de produto de corrosão que conferiu uma maior taxa de corrosão em relação ao aço cru (Figura 5.34b). Já em CaCl<sub>2</sub> nesta mesma temperatura o aço API K55 foi o filme de produto de corrosão que apresentou taxa de corrosão superior ao aço cru (Figura 5.34d).



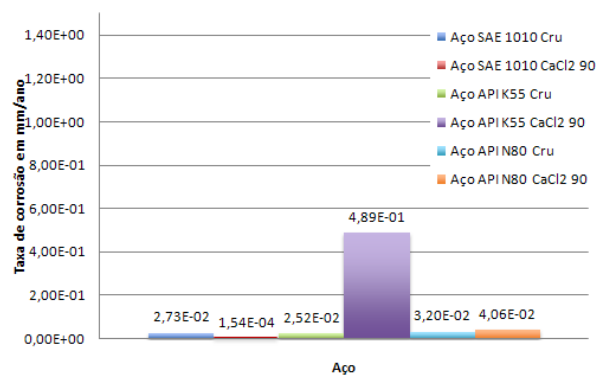
a) Solução aquosa NaCl 50°C



b) Solução aquosa NaCl 90°C



c) Solução aquosa CaCl<sub>2</sub> 50°C

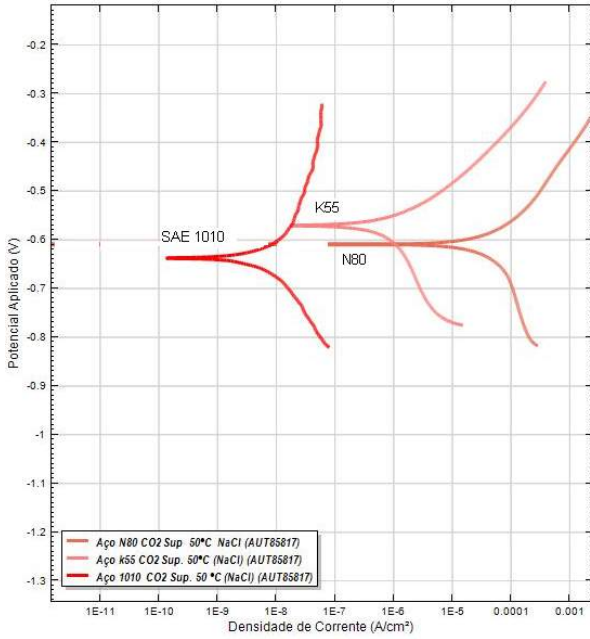


d) Solução aquosa CaCl<sub>2</sub> 50°C

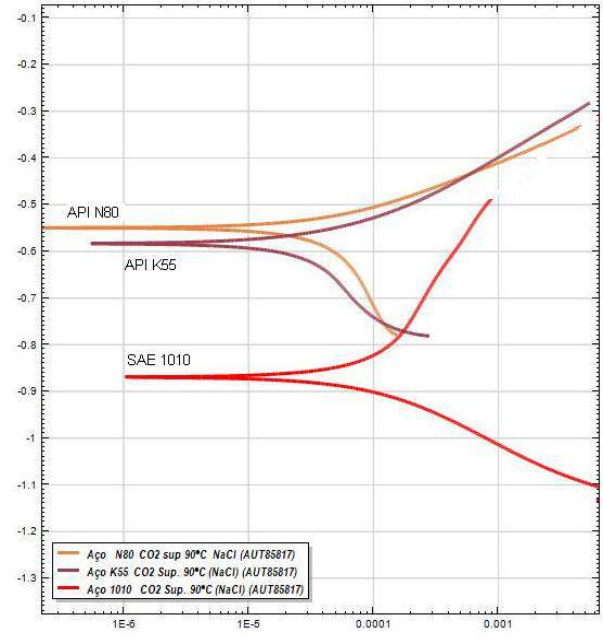
Figura 5.34- Taxas de corrosão para os filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80 após exposição ao meio de solução salina de NaCl ou CaCl<sub>2</sub> saturada com CO<sub>2</sub> a 50°C e 90°C.

Quanto ao efeito da temperatura no potencial de corrosão dos filmes de produtos de corrosão pode-se observar que foi mais importante para o meio de NaCl que CaCl<sub>2</sub>. Para o meio de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido o aço SAE 1010 foi o aço que apresentou o E<sub>corr</sub> mais ativo para as duas temperaturas. E para maioria dos casos o aço que apresentou o E<sub>corr</sub> menos negativo foi o aço K55. Comparados aos aços crus, os aços com filmes de produtos de corrosão na superfície apresentaram E<sub>corr</sub> muito próximos aos crus ou mais baixo, com exceção do aço SAE 1010 a 90°C (com presença de NaCl). No que diz respeito às taxas de corrosão dos filmes de produtos de corrosão, observa-se que o meio de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido proporcionou uma taxa de corrosão inferior ao meio de solução aquosa de NaCl ou CaCl<sub>2</sub>.

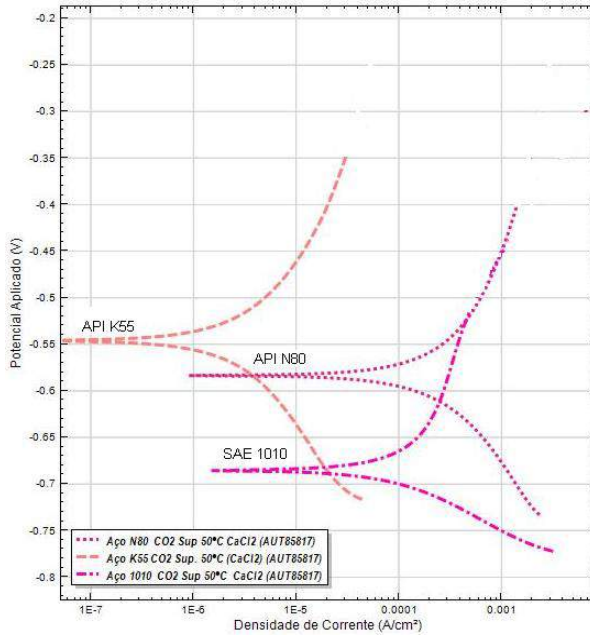




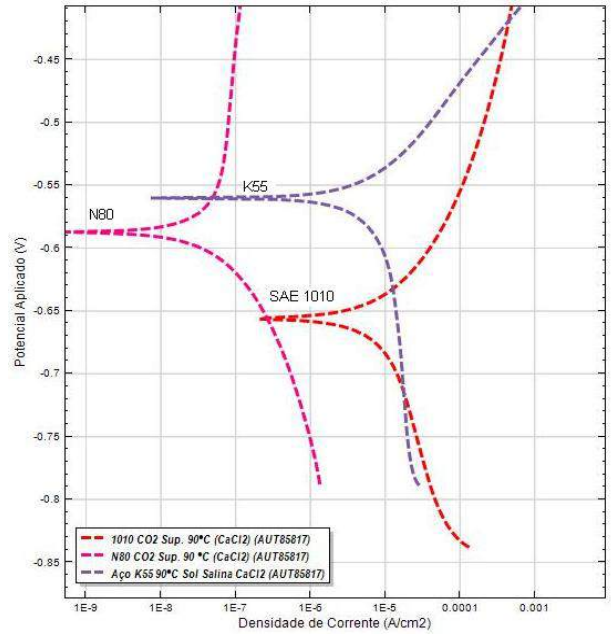
a) CO<sub>2</sub> supercrítico úmido (NaCl) 50°C



b) CO<sub>2</sub> supercrítico úmido (NaCl) 90°C



c) CO<sub>2</sub> supercrítico úmido (CaCl<sub>2</sub>) 50°C



c) CO<sub>2</sub> supercrítico úmido (CaCl<sub>2</sub>) 90°C

Figura 5.35- Curvas de polarização para os filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80 após exposição ao meio de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido (NaCl ou CaCl<sub>2</sub>) a 50°C e 90°C.

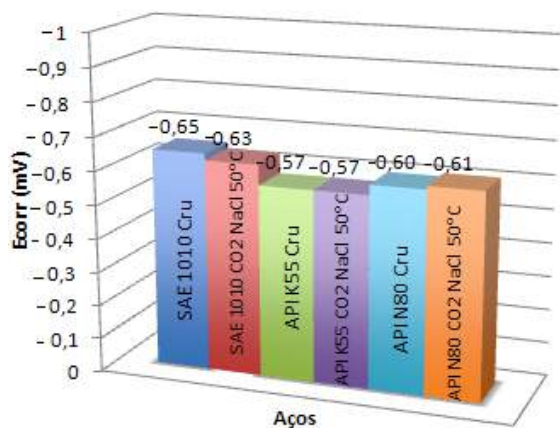
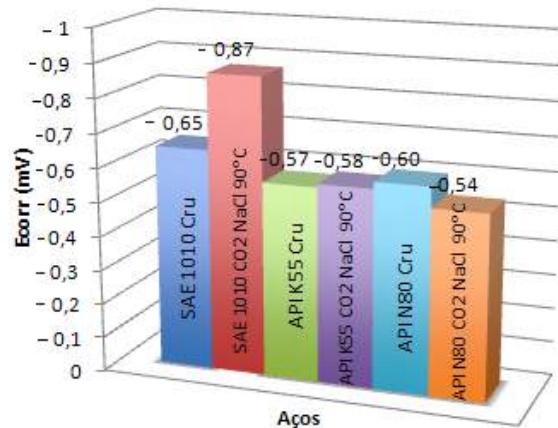
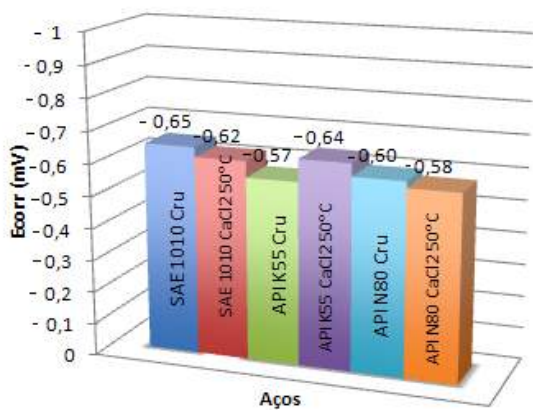
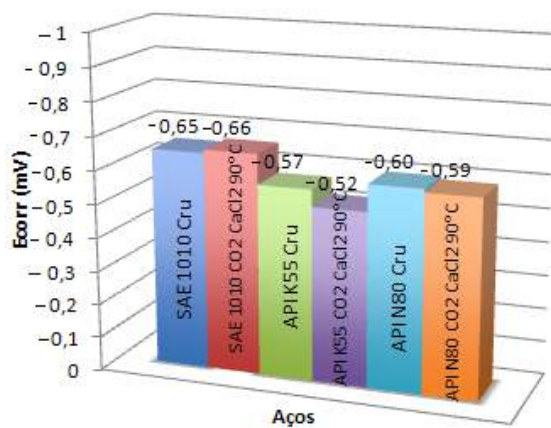
a) CO<sub>2</sub> Supercrítico (NaCl) 50°Cb) CO<sub>2</sub> Supercrítico (NaCl) 90°Cc) CO<sub>2</sub> Supercrítico (CaCl<sub>2</sub>) 50°Cd) CO<sub>2</sub> Supercrítico (CaCl<sub>2</sub>) 90°C

Figura 5.36- Potencial de corrosão para os filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80 após exposição ao meio de solução salina de NaCl ou CaCl<sub>2</sub> saturada com CO<sub>2</sub> a 50°C e 90°C.



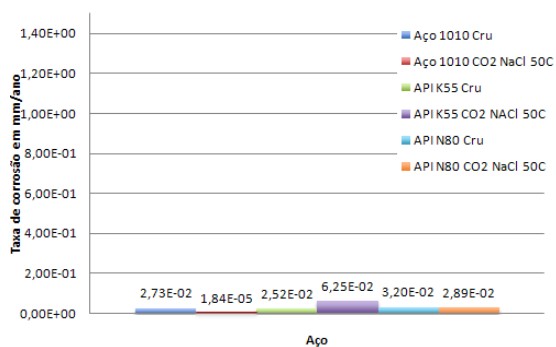
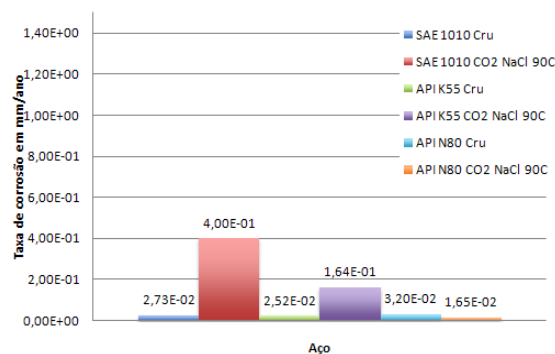
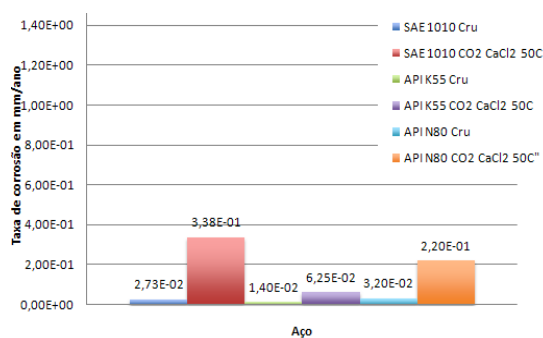
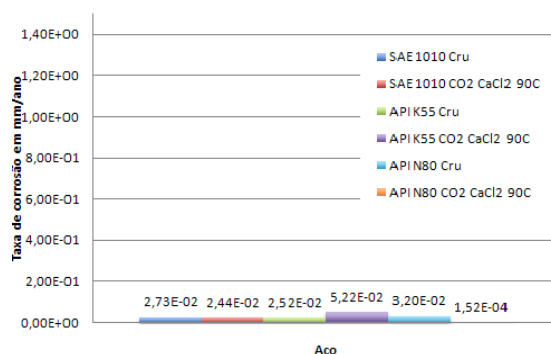
a) CO<sub>2</sub> Supercrítico (NaCl) 50°Cb) CO<sub>2</sub> Supercrítico (NaCl) 90°Cc) CO<sub>2</sub> Supercrítico (CaCl<sub>2</sub>) 50°Cd) CO<sub>2</sub> Supercrítico (CaCl<sub>2</sub>) 90°C

Figura 5.37- Taxas de corrosão para os filmes de produtos de corrosão formados nos aços SAE 1010, API K55 e API N80 após exposição ao meio de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido (em presença de NaCl ou CaCl<sub>2</sub>) a 50°C e 90°C.

A 90°C e em meio de NaCl o aço que apresentou o Ecorr mais ativo foi também o SAE 1010 (Figura 5.25b). O mesmo comportamento se observa para a densidade de corrente de corrosão, ou seja, o aço que apresentou o a densidade de corrente maior foi o SAE 1010, seguido do aço API K55 e API N80. Como se pode observar na Figura 5.33 somente para o aço SAE 1010 o filme de produto de corrosão conferiu uma menor taxa de corrosão em relação ao aço cru (Figura 5.32c).

Observa-se que o filme de produto de corrosão tem papel fundamental no mecanismo, na cinética e na taxa de corrosão por CO<sub>2</sub>. Quando existe uma camada protetora, a transferência de massa de elétrons para a superfície metálica se torna o fator de controle da taxa de corrosão, antes da evolução catódica do hidrogênio. A formação irregular da camada de corrosão e a sua destruição localizada são os principais fatores que contribuem para a corrosão localizada por CO<sub>2</sub> (Lopez, 2003).

Filmes de produtos de corrosão protetores são capazes de diminuir a taxa de corrosão inicial (Lopez, 2003, Nescic, 2007), diminuindo a taxa nula de corrosão com

o passar do tempo. No entanto, observou-se que nem todos os filmes apresentaram características protetoras nas condições testadas, sendo que a proteção conferida pelos mesmos dependeu de uma série de fatores, entre eles o tipo de aço.

## 6 CONCLUSÕES

- Observou-se que o Aço API N80 apresentou a mais alta taxa de corrosão no meio aquoso com NaCl, enquanto que no meio aquoso com CaCl<sub>2</sub> foi o aço SAE 1010;
- Houve uma diferença significativa na taxa de corrosão entre os meios aquosos, independente do tipo de sal presente, NaCl ou CaCl<sub>2</sub>, e os meios de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido, sendo que a taxa de corrosão foi expressivamente mais baixa para este último meio;
- A morfologia dos filmes de produtos de corrosão dependeu do aço, da temperatura, do meio corrosivo e do tipo de sal presente;
- A espessura dos filmes de produtos de corrosão, não teve uma relação direta com a taxa de corrosão, mas as imagens de MEV destes filmes mostraram que os mesmos apresentam características de porosidade/densidade distintas para os diferentes aços e condições experimentais;
- Em geral, a resistência à corrosão foi mais alta a 50°C que à temperatura de 90°C o que pode estar associada com o fato que a solubidade do CO<sub>2</sub> diminui com o aumento da temperatura;
- As medidas eletroquímicas dos aços com filmes de produtos de corrosão na superfície indicam que as taxas de corrosão dos aços poderão diminuir com o tempo de exposição ao meio corrosivo, uma vez que os filmes de produtos de corrosão apresentam em alguns casos características de proteção, pois dificultam a difusão das espécies iônicas através do filme. O grau de proteção conferida por estes filmes dependeu não só do aço como também do meio corrosivo, da temperatura e do tipo de sal presente.
- Os resultados obtidos neste trabalho mostram que a análise do processo de corrosão de diferentes aços em condições de armazenamento geológico de carbono é complexa, uma vez que, constatou-se que a maneira que cada parâmetro afeta a

corrosão depende muito do aço, não só em termos de composição química, mas também da microestrutura. Assim, torna-se difícil generalizar como cada parâmetro afeta a corrosão, especialmente considerando que a taxa de corrosão pode variar muito em função do tempo já que os filmes formados nos distintos aços tem propriedades de proteção diferentes. Esta pode uma das razões de tanta diversidade nas taxas de corrosão obtidas por diferentes pesquisadores. Neste cenário, a padronização de ensaios para avaliar a corrosão dos aços em condições de armazenamento geológico de carbono torna-se de fundamental importância.

## 7 REFERÊNCIAS

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

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

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE - API 5CT: Specification for casing and tubing. 8. ed. 2005.

ASM Handbook. Properties and Selection of Iron, Steels and High Performance Alloys. v. 1, 1993.

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

BACHU, S: Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media: criteria and approach 101 for site selection in response to climate change. **Energy Conversion Management.**, v. 41, p. 953-970, 2000.

BACHU, S.; BENNION, D. B. Experimental assessment of brine and/or CO<sub>2</sub> leakage through well cements at reservoir conditions. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 3, n. 4, p. 494-501, Jul. 2009.

BELTRÃO, R. L. C et al. Challenges and new technologies for the development of the Pre-Salt cluster, Santos Basin, Brazil. **Offshore Technology Conference**. Houston: OTC, 2009. p. 1-11.

CAILLY, B. et al. Geological storage of CO<sub>2</sub>: a state-of-the-art of injection processes and technologies. **Oil and Gas Science and Technology**. v. 60, n. 3, p. 517-525, 2005.

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, n. 1, p. 75- 85, Apr. 2007.

CARVALHO, D. S.; JOIA, C. J. B.; MATTOS, O. R. Corrosion rate of iron and iron-chromium alloys in CO<sub>2</sub> medium. **Corrosion Science**, v. 47, n. 12, p. 2974-2986, Dec. 2005.

CDES – CONSELHO DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL. **Convenções sobre o clima, matriz energética mundial e desenvolvimento sustentável**. Segunda Mesa Redonda da Sociedade Civil Brasil -UE. Belém, 25 e 26 de janeiro de 2010. Disponível em: <[www.cdes.gov.br](http://www.cdes.gov.br)>. Acesso em: 11 mar. 2013.

CHOI, Y. et al. Wellbore integrity and corrosion of carbon steel in CO<sub>2</sub> geologic storage environments: a literature review. **International Journal Greenhouse Gas Control**, v. 16, suppl. 1, p. 570-577, Jun. 2013.

CHOI, Y.; 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, n. 23, p. 9233-9238, 2010.

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.

COSTA, Isabella Vaz Leal da. **Análise do potencial técnico do sequestro geológico de CO<sub>2</sub> no setor petróleo no Brasil**. 2009. Dissertação (Mestrado) - Programa de Planejamento Energético, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

CROLET, J. L.; THEVENOT, N.; NESIC, S. Role of conductive corrosion products in the protectiveness of corrosion layers. **Corrosion**, v. 54, n. 3, p. 194-203, Mar. 1998.

CROW, W. et al. Wellbore integrity analysis of a natural CO<sub>2</sub> producer. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v.4, n. 2, p 186-197, 2010.

CUI, Z. et al. Study on corrosion properties of pipelines in simulated produced water saturated with supercritical CO<sub>2</sub>. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 6, p. 2368-2374, Jan. 2006.

CUI, Z. et al. Corrosion behavior of oil tubes steels under conditions of multiphase flow saturated with super-critical carbon dioxide. **Materials Letters**, v. 58, n. 6, p. 1035-1040. Feb. 2004.

CUNHA, P.; SANTAROSA, C. S. Desenvolvimento tecnológico em seqüestro de carbono na Petrobras. In: **Carbono**: desenvolvimento tecnológico, aplicação e mercado global. Curitiba: UFPR – Instituto Ecoplan, 2006.

DALLA VECCHIA, F. **Avaliação da degradação por CO<sub>2</sub> supercrítico da pasta de cimento empregada em poços de petróleo**. Porto Alegre. 2009. Dissertação. (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil, 2009.

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

DE WAARD, C.; LOTZ, U.; MILLIAMS, D. E. Predictive model for CO<sub>2</sub> corrosion engineering in wet natural gas pipelines. **Corrosion/91**, v. 47, Cincinnati, Ohio; USA, NACE International, Houston, TX, USA, 1991.

DING, C.; GÃO, K.; CHEN, C. Effect of  $\text{Ca}^{2+}$  on  $\text{CO}_2$  corrosion properties of X65 pipeline steel. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 16, n. 6, p. 661-66, Dec. 2009.

DUAN, Z.  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCO}_3$  System Phase Equilibrium Calculation. Disponível em: <[http://www.geochem-model.org/models/h2o\\_co2\\_nacl\\_caco3/calc.php](http://www.geochem-model.org/models/h2o_co2_nacl_caco3/calc.php)>. Acesso em: 15 nov. 2010.

DUGSTAD, A. Mechanism of protective film formation during  $\text{CO}_2$  corrosion of carbon steel. **Corrosion** 1998, Paper 31. Houston, TX: NACE International, 1998.

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

ELIYAN, F. F.; ALFANTAZI, A. Influence of temperature on the corrosion behavior of API-X100 pipeline steel in 1-bar  $\text{CO}_2-\text{HCO}_3$  solutions: an electrochemical study. **Materials Chemistry and Physics**, v. 140, n. 2-3, p. 508-515, Jul. 2013.

ESMAEELY, S. N. et al. S. Effect of Calcium on the formation and protectiveness of Iron carbonate layer in  $\text{CO}_2$  corrosion. **Corrosion**, v. 69, n. 9, p. 912-920, Sep. 2013.

EZUBER, H. M. Influence of temperature and thiosulfate on the corrosion behavior of steel in chloride solutions saturated in  $\text{CO}_2$ . **Materials and Design**, v. 30, n. 9, p. 3420-3427, Mar. 2009.

FIGUEROA, J. D. et al. Advances in  $\text{CO}_2$  capture technology – The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. **International Journal of Greenhouse Gases control**, v. 2, n. 1, p. 9-20, Jan. 2008.

FORMIGLI FILHO, J.; PINTO, A.; ALMEIDA, A. Santos Basin's Pre-Salt reservoirs development – The way ahead. Offshore Technology Conference, p. 1-10, 2009.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara dois, 1983.

GLOBAL CCS INSTITUTE. Disponível em: <<http://www.globalccsinstitute.com>>. Acesso em: 20 jul. 2013.



GOMES, A. C. T. **Análise da corrosão e da erosão-corrosão do aço carbono em meio com NaHCO<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub>**. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos). Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

GOUVEIA, Flávia; Tecnologia nacional para extrair petróleo e gás do pré-sal, *Conhecimento & Inovação*, Maio 2010. Disponível em: <<http://www.dicyt.com/noticia/tecnologia-nacional-para-extrair-petroleo-e-gas-do-pre-sal>>. Acesso em: 29 jul. 2013.

GOZALPOUR, F; REN, S. R; TOHIDI, B. CO<sub>2</sub> EOR and storage in oil reservoirs. **Oil and Gas Science and Technology**. v. 60, n .3, p. 537-546, 2005.

GRAY, Linda 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.

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.

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.

IMPERIAL COLLEGE LONDON. Energy futures lab and grantham institute for climate change. Halving global CO<sub>2</sub> by 2050: technologies and costs September 2013.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Carbon capture and storage**: legal and regulatory review. 4. ed. Paris: OECD/IEA, 2014. Disponível em: <[http://www.iea.org/publications/insights/insightpublications/CCSReview\\_4thEd\\_FINAL.pdf](http://www.iea.org/publications/insights/insightpublications/CCSReview_4thEd_FINAL.pdf)>. Acesso em: 10 ago.2014.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Energy technology perspectives: pathways to a clean energy system. Paris: IEA, 2012.

IPCC: Working Group I – Twelfth Session Stockholm, 23-26 September 2013 - WG-I: 12th/Doc. 2b, Add.1 (22.IX.2013). Agenda Item: 5 english only. working group I Contribution to the IPCC Fifth Assessment Report (AR5), Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Final Draft Underlying Scientific-Technical Assessment. (Submitted by the Co-Chairs of Working Group I). Disponível em: <www.ipcc.ch>. Acesso em: 20 ago. 2014.

JIANG, X. et al. Effect of flow velocity and entrained sand on inhibition performances of two inhibitors for CO<sub>2</sub> corrosion of N80 steel in 3% NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 47, n. 11, p. 2636-2658, 2005.

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, Oct. 2006.

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.

KERMANI, M. B.; MORSHED, A. Carbon dioxide Corrosion in oil and gas production – a compendium. **Corrosion**, v. 59, n. 8, p. 659-683, 2003.

KETZER, J. M. Redução das emissões de gases causadores do efeito estufa através da captura e armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>. In: **Carbono**: desenvolvimento tecnológico, aplicação e mercado global. Curitiba: UFPR – Instituto Ecoplan, 2006.

KETZER, J. M. et al. Carbmap Brazil: CO<sub>2</sub> Sources and Geological Sinks for Dioxide Storage. In: I Carbon Sequestration Leadership Forum: 2007b. Paris. **Proceedings...** Paris.

KING, M. B. et al. The mutual solubilities of water with supercritical and liquid carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 5, p. 296-302, 1992.

KLOK, Simone Maria. **Aplicação da técnica de ruído eletroquímico no estudo do comportamento eletroquímico do aço carbono 1020 em meio de bicarbonato de**

**sódio saturado com dióxido de carbono**. 2013. 152 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais - PIPE. Universidade Federal do Paraná, 2013.

LÉCOLIER, E. et al. A. durability of hardened portland cement paste usef for oil well cementing. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 62, n. 3, p. 335-345, 2007.

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

LI, Z. et al. CO<sub>2</sub> sequestration in depleted oil and gas reservoirs-caprock characterization and storage capacity. **Energy Conversation and Management**, v. 47, n. 11-12, p. 1372-1382, 2006.

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

LOKHORST, A.; WILDENBORG, T. Introduction on CO<sub>2</sub> geological storage. Classification of storage options. **Oil and Gas Science and Technology**. v. 60, n. 3, p. 513-515, May/Jun. 2005.

LÓPEZ, 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, n. 8, p. 561-575, Dec. 2003.

MARCOLINO, J; COSTA, E. M; VECCHIA, F. D. **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> supercrítico**. INTERCORR 2012, Salvador. Maio, 2012.

MISHRA, S. et al. Development of a predictive model for activation-controlled corrosion of steel in solutions containing carbon dioxide. **Corrosion**, v. 53, n. 11, p. 852-859, Nov. 1997.

MORA-MENDOZA, 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.

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. et al. A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films. Part 2: a numerical experiment. **Corrosion**, v. 59, n. 6, p. 489-497, Jun. 2003.

NOAA – National Oceanic and Atmospheric Administration. 2014. Disponível em: <<https://www.climate.gov/maps-data>>. Acesso em: 12 jul. 2014.

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, n. 9, p. 2456-2464, Sep. 2008.

PETROBRAS. Disponível em: <[www.petrobras.com.br](http://www.petrobras.com.br)>. Acesso em: 20 ago. 2013.

PETROBRAS. Norma N-2364 Petrobras. avaliação da corrosão interna através de cupom instalado em provadores, 1991. p. 9.

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

RESENHA Energética Brasileira: exercício de 2009 – preliminar. Brasília: MME, março de 2010.

SCHAEFFER, R. o papel da energia nas ações de mitigação. **Plenarium**, v. 5, p. 118-126, 2008.

SPYCHER, N; PRUESS, K; ENNIS-KING, J. CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Mixtures in the Geological Sequestration of CO<sub>2</sub>. I. Assessment and Calculation of Mutual Solubilities from 12 to 100 °C and up to 600 bar. 2002.

SPYCHER, N.; PRUESS, K.; ENNIS-KING, J. CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixtures in the geological sequestration of CO<sub>2</sub>. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600 bar. **Geochim. Cosmochim. Acta** 67, p. 3015–3031, 2003.

SOLOMON, S. Carbon Dioxide Storage: geological security and environmental issues – Case Study on the Sleipner Gas Field in Norway. The Bellona Foundation, 2006.

TAVARES, L. M. **Estudo da degradação por CO<sub>2</sub> supercrítico de pasta de cimento Portland e suas interfaces em poços de petróleo**. 2010. Tese (Doutorado) - PGETEMA da PUCRS. Porto Alegre, 2010.

THOMAS, J.E. (Org.). **Fundamentos de engenharia de petróleo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Editora 107, Interciência & PETROBRAS, 2004.

UEDA, M.; TAKABE, H. Effect of environmental factor and microstructure on morphology of corrosion products in CO<sub>2</sub> environments. **Corrosion** 99. 1999, NACE International: San Antonio, Tx.

VALLE, Benjamin de Medeiros. **Proposta para um fundo de redução de emissões de gases de efeito estufa advindos do setor petrolífero**. 2011. Tese (Doutorado em Planejamento Energético). Programa de Pós-graduação em Planejamento Energético, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2011.

VAN DER MEER, B. Carbon dioxide storage in natural gas reservoirs. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 60, n.3, p. 527-536, 2005.

WU, 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, n. 1-4, p. 17-25, Apr. 2004.

YIN, 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, Jan. 2009.

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, n. 1, p. 44-49, Feb. 2006.

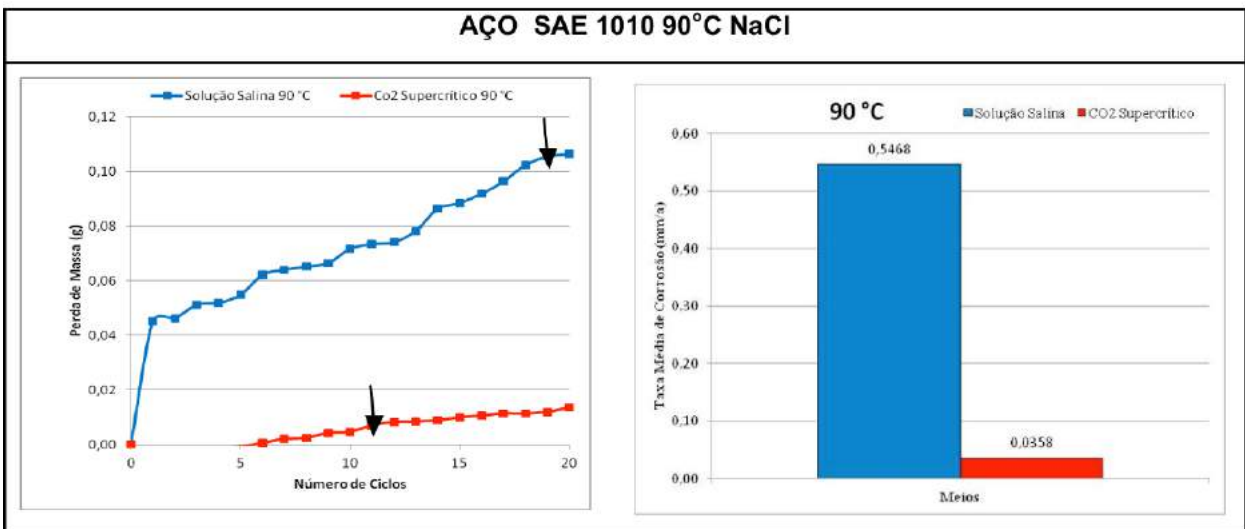
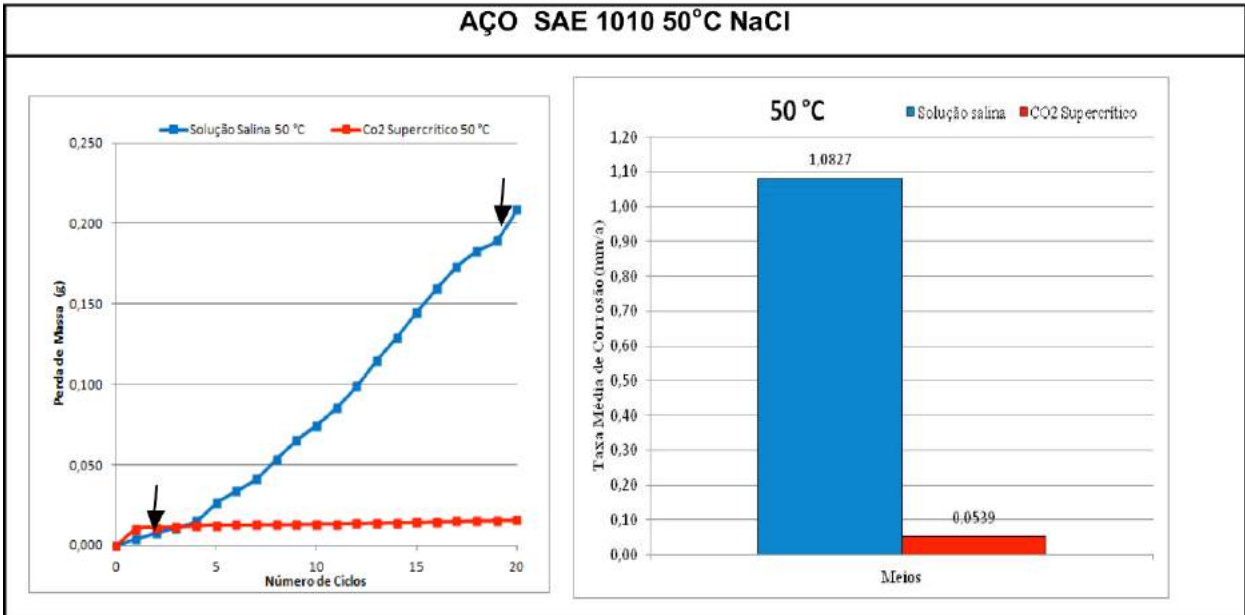
ZHANG, G. et al. Discussion of the CO<sub>2</sub> corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition. **Corrosion Science**, v. 59, p. 186-197, Jun. 2012.

ZHAO, G. et al. Formation characteristic of CO<sub>2</sub> corrosion product layer of p110 steel investigated by SEM and electrochemical techniques. **Journal of Iron and Steel Research, International**, v. 16, n. 4, p. 89-94, Jul. 2009.

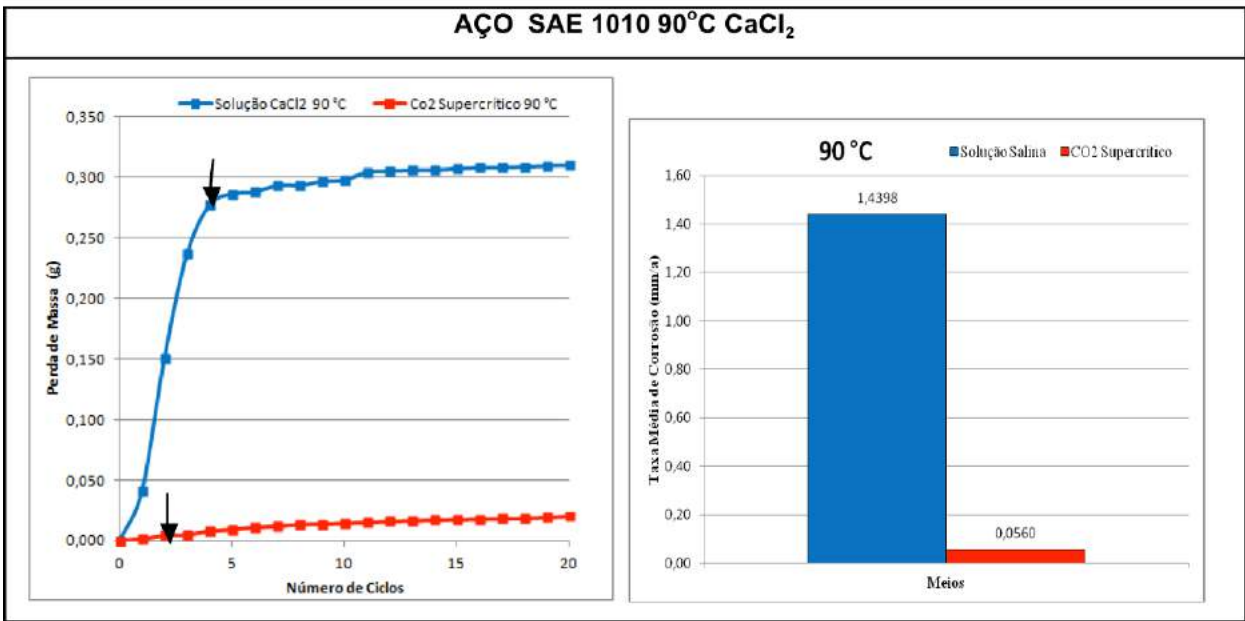
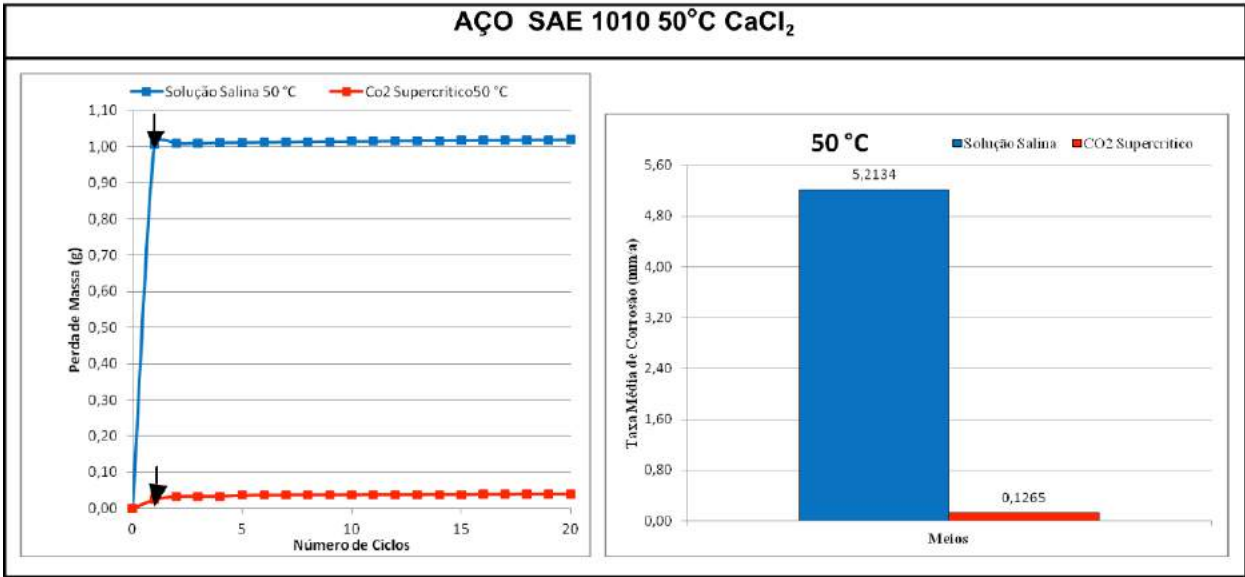
ZHIJUN, J. et al. Effect of calcium ions on CO<sub>2</sub> corrosion of 3Cr low-alloy steel. **Acta Metallurgica Sinica**.(Engl. Lett.), v. 24,n. 5, p. 373-380, Oct. 2011.

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, maio 2012.

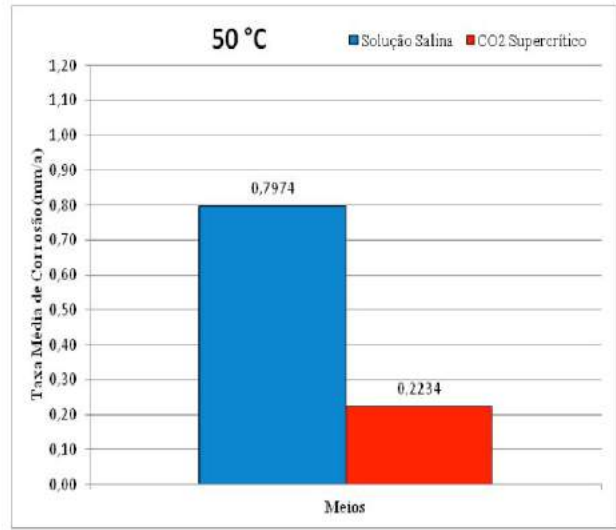
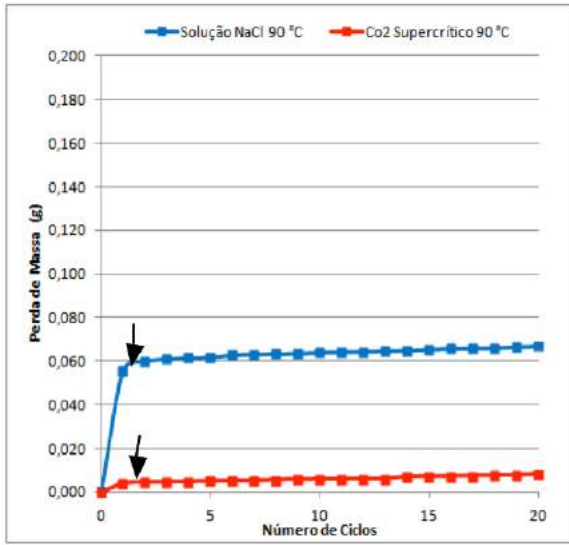
**ANEXO 1: CURVAS DE PERDA DE MASSA E TAXAS DE CORROSAO**



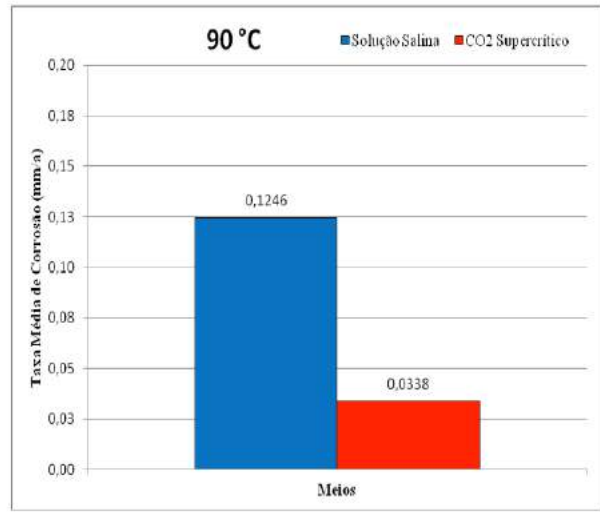
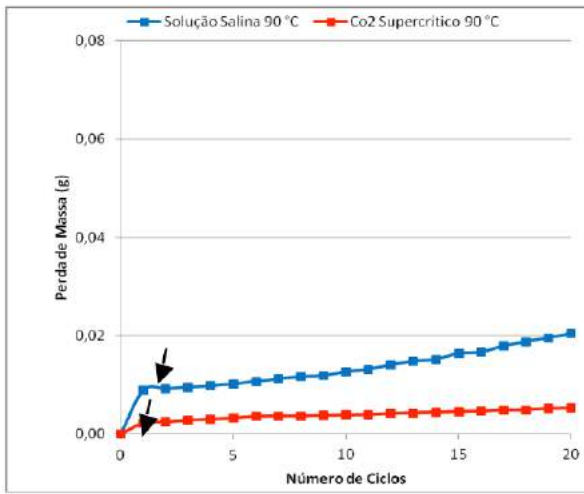


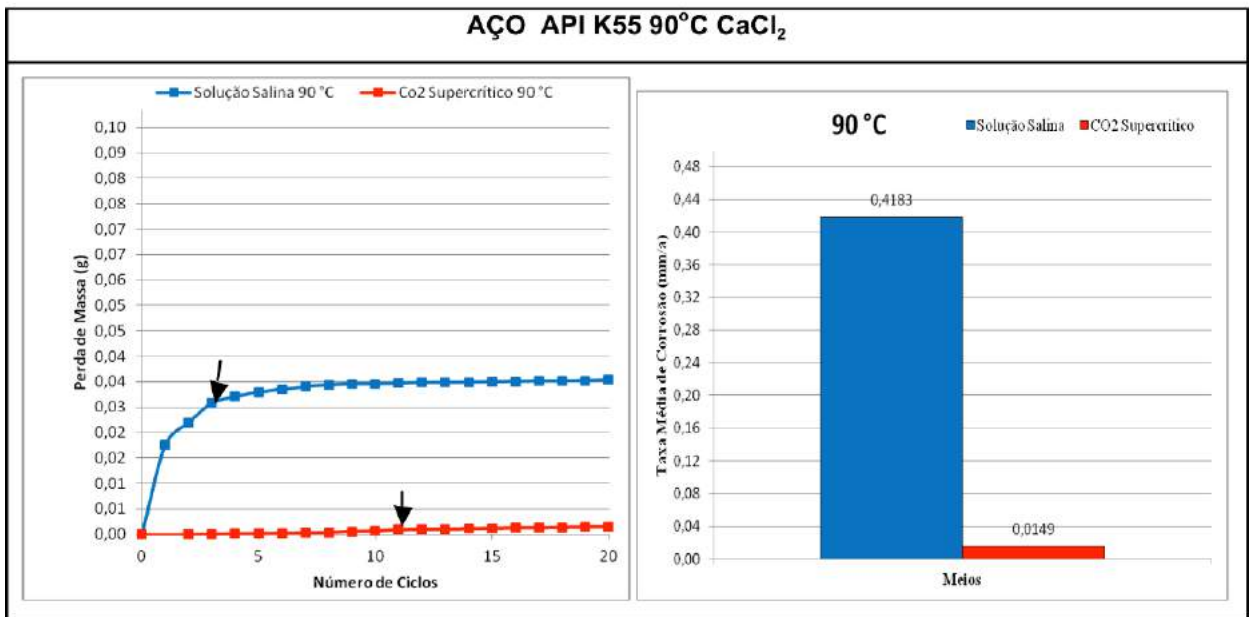
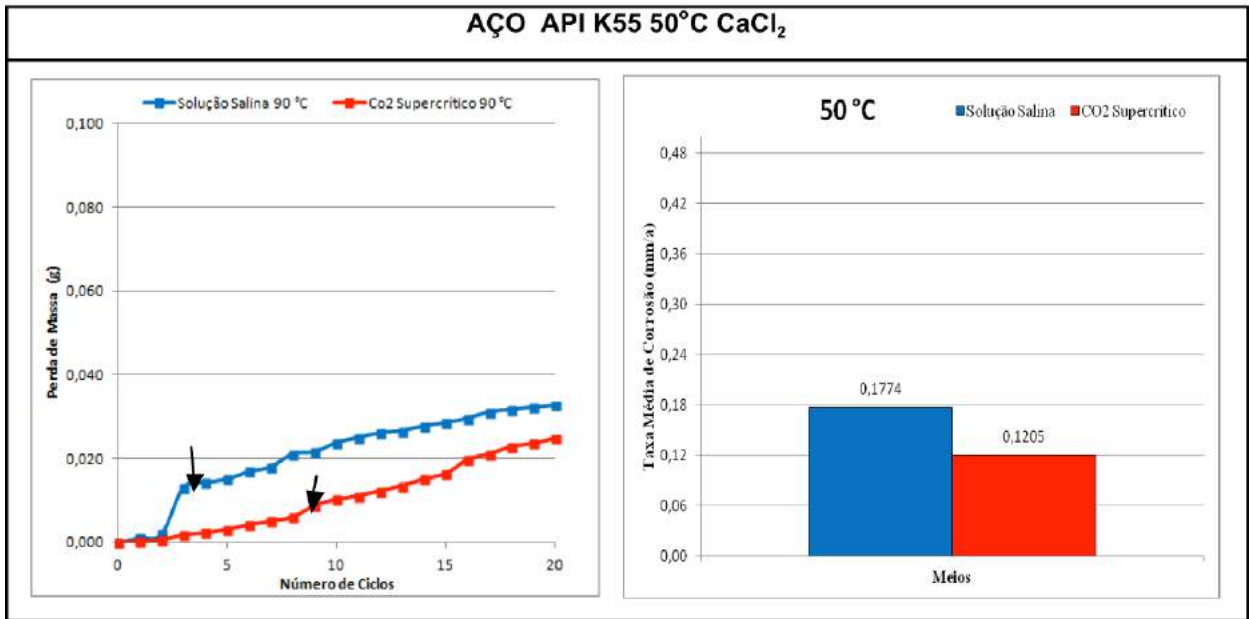


**AÇO API K55 50°C NaCl**

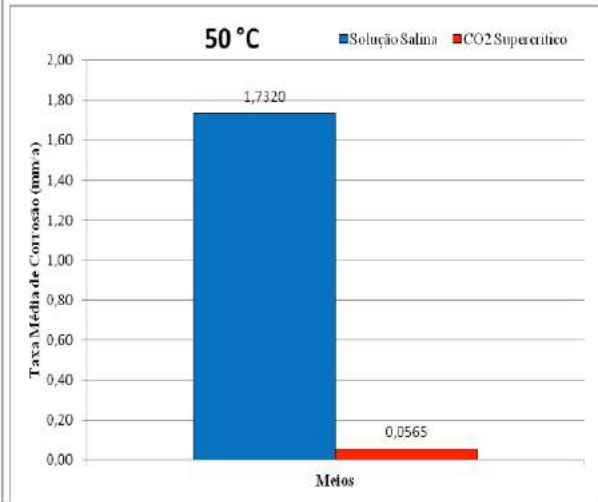
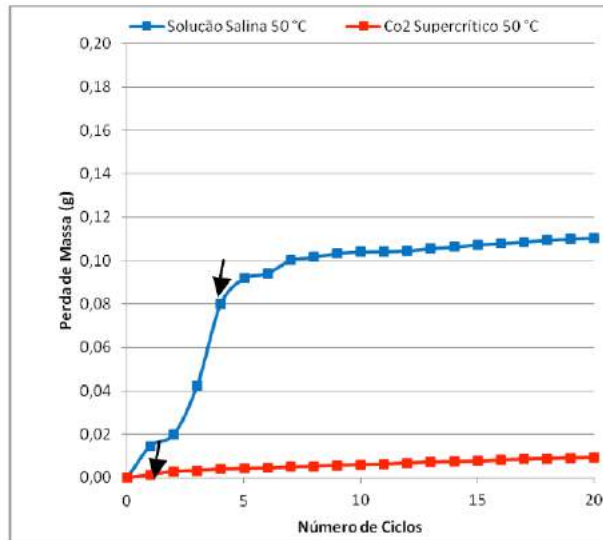


**AÇO API K55 90°C NaCl**

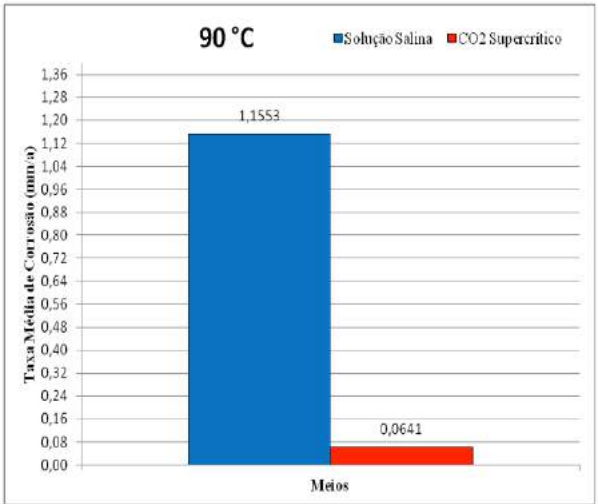
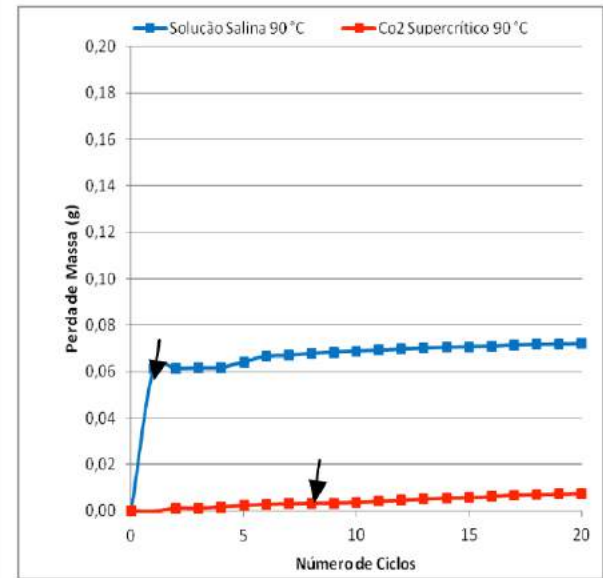




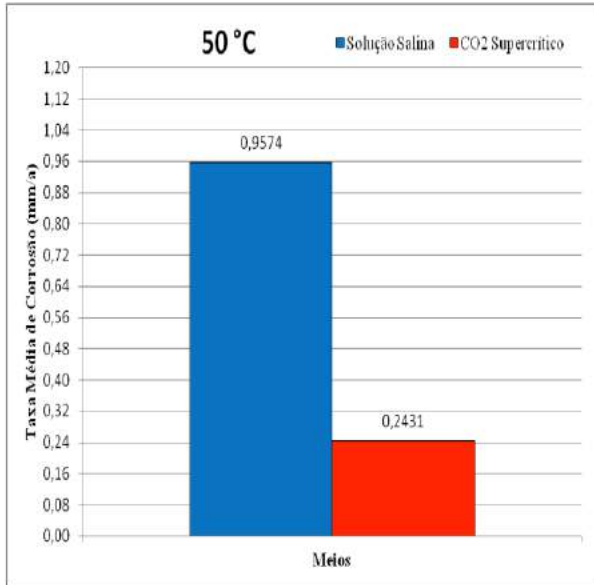
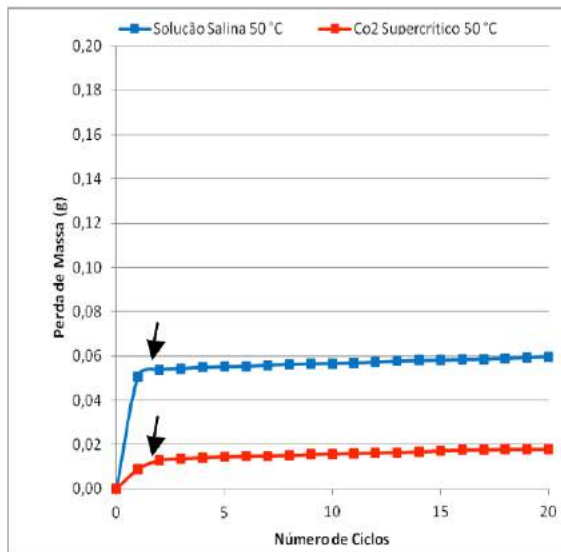
### AÇO N80 50°C NaCl



### AÇO N80 90°C NaCl



### AÇO N80 50°C CaCl<sub>2</sub>



### AÇO N80 90°C CaCl<sub>2</sub>

