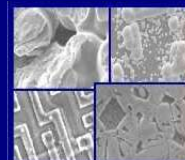




PUCRS

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

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



PGETEMA

**INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE  $\text{CaCO}_3$  NA CORROSÃO DO  
AÇO BAIXO CARBONO EM SOLUÇÕES RICAS DE  $\text{CO}_2$  E  $\text{NaCl}$   
A ALTA PRESSÃO E ALTA TEMPERATURA**

**LISIANE MORFEO TAVARES**

ARQUITETA E MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE  
MATERIAIS

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

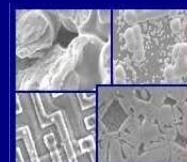
**Porto Alegre**

**Outubro, 2010**



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

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



PGETEMA

# **INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE $\text{CaCO}_3$ NA CORROSÃO DO AÇO BAIXO CARBONO EM SOLUÇÕES RICAS DE $\text{CO}_2$ E $\text{NaCl}$ A ALTA PRESSÃO E ALTA TEMPERATURA**

**LISIANE MORFEO TAVARES**

ARQUITETA E MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE  
MATERIAIS

ORIENTADOR: PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. ELEANI MARIA DA COSTA

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. JAIRO JOSÉ DE OLIVEIRA ANDRADE

Tese 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**

**Outubro, 2010**

*“Seja a mudança que você  
quer ver no mundo.”*

*Dalai Lama*

## AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos vão para todos aqueles que acompanham e contribuem para o acontecimento deste trabalho:

Acima de tudo a Deus.

A PETROBRAS, pelo suporte financeiro.

A SCHLUMBERGER SRPC (Clamart/França), pelo apoio científico e financeiro.

A PUCRS, pelo suporte técnico / científico.

Ao CEMM/PUCRS, pelo apoio técnico.

Aos amigos e ao apoio técnico do CEPAC/PUCRS.

Aos professores e amigos do PGETEMA.

Em especial agradeço,

Aos meus pais.

À professora e orientadora Eleani Maria da Costa.

Ao professor e co-orientador Jairo José de Oliveira Andrade.

À pesquisadora Veronique Barlet-Gouedard (Schlumberger SRPC/ França).

Ao pesquisador Bruno Huet (Schlumberger SRPC/França).

Ao professor Cesar Edil da Costa (Universidade do Estado de Santa Catarina).

À professora Denise Schermann Azambuja (Universidade Federal do Rio Grande do Sul).

Ao professor Carlos Alexandre dos Santos (Pontifícia Universidade do Rio Grande do Sul).

Ao professor Roberto Hubler (Pontifícia Universidade do Rio Grande do Sul).

# SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	ii
SUMÁRIO .....	iii
LISTA DE FIGURAS .....	vi
LISTA DE TABELAS .....	xii
LISTA DE SÍMBOLOS .....	xiii
RESUMO .....	xiv
ABSTRACT.....	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVO .....	4
2.1 Objetivos Específicos .....	4
3 RISCO DE CORROSÃO EM CAMPOS DE PETRÓLEO E LOCAIS DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO <sub>2</sub> .....	5
3.1 Locais de Armazenamento Geológico de Carbono .....	7
3.1.1 Vantagens Econômicas da Tecnologia de Captura e Armazenamento de Carbono.....	8
3.1.2 Mecanismos de Aprisionamento Geológico de CO <sub>2</sub> e Interações com o Meio .....	8
3.1.3 Propriedades do Dióxido de Carbono .....	10
3.1.4 Os Equilíbrios Físico-Químicos Envolvidos em Soluções Contendo CO <sub>2</sub> .....	13
4 CAMADAS DE ROCHAS PRÉ-SAL .....	15
4.1 O Pré-Sal da Bacia de Santos, Brasil: Uma Visão Geral.....	15
4.1.1 Desafios do Pré-Sal da Bacia de Santos .....	16
5 PROCESSO DE CARBONATAÇÃO EM MATERIAIS À BASE DE CIMENTO .....	21
5.1 Carbonatação por CO <sub>2</sub> Supercrítico em Pasta de Cimento Portland.....	22
5.2 Degradação da Pasta de Cimento em Poços de Petróleo.....	24
5.2.1 Precipitação do Carbonato de Cálcio na Pasta de Cimento.....	26
5.3 Degradação da Interface Pasta de Cimento-Aço.....	26
6 CORROSÃO DO AÇO NA PRESENÇA DE CO <sub>2</sub> .....	29
6.1 Reação de Precipitação da Siderita.....	29

6.2	Efeito da Temperatura na Corrosão por CO <sub>2</sub> .....	33
6.3	Efeito da Água de Formação na Corrosão por CO <sub>2</sub> .....	35
6.4	Efeito do pH na Corrosão por CO <sub>2</sub> .....	37
6.5	O Efeito da Microestrutura do Aço na Corrosão por CO <sub>2</sub> .....	41
6.6	O Efeito da Composição Química do Aço na Corrosão por CO <sub>2</sub> .....	42
6.7	Cinética de Corrosão do Aço com a Presença de CO <sub>2</sub> .....	45
6.7.1	Ação das espécies de carbono sobre a dissolução anódica do aço	46
6.8	Modelos de Corrosão do Aço em Solução Salmoura Rica em CO <sub>2</sub> .	49
6.9	Mecanismos Chaves e Desafios.....	51
6.9.1	Intervalo de Análise de Parâmetros .....	53
7	MATERIAIS E MÉTODOS .....	55
7.1	Preparação das Amostras de Aço .....	55
7.2	Eletrólito.....	57
7.3	Ensaio de Corrosão .....	59
7.4	Caracterização das Amostras Após Ensaio de Corrosão .....	61
7.4.1	Análise Microestrutural.....	61
7.4.2	Medidas Eletroquímicas.....	62
7.4.3	Medida de Perda de Massa .....	63
7.4.4	Difração de Raios-X (DRX) .....	64
8	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	65
8.1	Aspectos Gerais da Corrosão do Aço.....	65
8.2	Características Microestruturais do Aço e do Filme de Produtos de Corrosão Formado .....	68
8.3	Medidas Eletroquímicas.....	78
8.4	Perda de Massa.....	86
8.5	Difração de Raios-X.....	89
9	CONCLUSÕES.....	94
10	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	96
11	REFERÊNCIAS .....	97
12	APÊNDICES .....	108
12.1	Apêndice A: procedimento de limpeza das amostras.....	108
12.2	Apêndice B: conservação da amostra após os ensaios .....	108
12.3	Apêndice C: preparação de amostras para análise em MEV .....	108

12.4	Apêndice D: Procedimento para análise metalográfica .....	109
12.5	Apêndice E: Procedimento para as medições de perda de massa	
	109	

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1: Possíveis vias de fuga do CO <sub>2</sub> e de fluídos através de um poço abandonado (32).....	6
Figura 3-2: Esquema demonstrativo do armazenamento geológico de CO <sub>2</sub> e possíveis interações com água, rocha e o poço (6).....	10
Figura 3-3: Diagrama de fases do CO <sub>2</sub> em diferentes temperaturas e pressões (47).....	11
Figura 3-4: Densidade do CO <sub>2</sub> em diferentes temperaturas e pressões (48).	12
Figura 3-5: Viscosidade do CO <sub>2</sub> em diferentes temperaturas e pressões (48). .....	12
Figura 3-6: Proporção das espécies carbônicas em função do pH a 20°C (12). .....	14
Figura 4-1: Representação das diferentes camadas geológicas da Bacia de Santos e os respectivos diâmetros dos tubos de revestimento dos poços para diferentes profundidades (2). ....	17
Figura 4-2: Ilustração esquemática da camada de sal com os diferentes tipos de sal e as suas espessuras no Campo de Tupi na Bacia de Santos (52)....	17
Figura 4-3: Desenho esquemático representando a flexão do tubo de revestimento devido ao fluxo de sal (54). ....	18
Figura 4-4: Carregamento não uniforme no aço causado pelo movimento do sal. (A) Aço em oposição à formação rochosa, e (B) Lacunas de lama em contato com a pasta de cimento. Adaptado de Stiles, 2006 (56). ....	19
Figura 4-5: Distribuição das tensões ( $\sigma_t$ = tensão de tração, $\sigma_c$ = tensão de compressão e $\sigma_h$ = tensão radial) no poço sob carregamento lateral. Adaptado de Stiles, 2006 (56). ....	20
Figura 5-1: Reação do hidróxido de cálcio com o CO <sub>2</sub> , em carbonatação natural e carbonatação acelerada por CO <sub>2</sub> supercrítico, onde Nat refere-se à carbonatação atmosférica e SC à carbonatação por CO <sub>2</sub> supercrítico (68). .	23
Figura 5-2: Esquema mostrando a dissolução e lixiviação do cálcio e a formação de distintas zonas na pasta de cimento (30).....	25
Figura 5-3: Formação de minerais de carbonato de cálcio: (a) calcita e (b) aragonita na pasta de cimento Portland Classe G, após 7 dias de	



carbonatação por CO <sub>2</sub> supercrítico em 150°C e 10 MPa (74). .....	26
Figura 5-4: Testemunho de pasta de cimento extraído de um poço da unidade de Sacroc no Texas, EUA, o qual foi exposto ao CO <sub>2</sub> supercrítico por 30 anos (9). .....	27
Figura 5-5: Microscopia da dissolução do aço (abaixo, cor brilhante) adjacente a pasta de cimento (cinza, com pontos brilhantes). A dissolução do aço é preenchida com a deposição de carbonato de ferro (77). .....	28
Figura 6-1: Mecanismos de corrosão do aço em uma solução desoxigenada contendo CO <sub>2</sub> (11). .....	31
Figura 6-2: Difração de Raios-X da camada de produtos de corrosão após reação em 70°C de temperatura no aço carbono P110 (82). .....	32
Figura 6-3: Espectros de DRX da formação do filme de produtos de corrosão na superfície do aço carbono X65 (83). .....	33
Figura 6-4: Morfologia do filme de produtos de corrosão formados em várias temperaturas: (A) 50°C e (B) 180°C, no aço carbono P110 (82). .....	34
Figura 6-5: Influência da temperatura nas taxas de corrosão do aço carbono P110 (82). .....	35
Figura 6-6: Espectro de DRX do filme formado na superfície do aço carbono N80, com indicação da distância interplanar de cada pico (84). .....	36
Figura 6-7: Gráfico do Ecorr versus Tempo da corrosão do aço em solução com CO <sub>2</sub> e NaCl (86). .....	38
Figura 6-8: Gráfico potencial versus densidade de corrente em diferentes pH para o aço carbono (5). .....	39
Figura 6-9: (A) A especiação do Fe(II) em água com a adição de NaHCO <sub>3</sub> , (B) A especiação do Fe(II) em 0,7 M de NaCl e 0,03 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com a adição de NaHCO <sub>3</sub> (89). .....	40
Figura 6-10: Efeito do teor de cromo do aço na taxa de corrosão em água do mar artificial. Pressão parcial de CO <sub>2</sub> de 0,45 MPa, em uma temperatura de 60°C, em 150h de ensaio e uma velocidade de fluxo de 2,5 m/s (95). .....	43
Figura 6-11: Apresentação esquemática do efeito relativo dos elementos de liga na taxa de corrosão do aço microligado (18). .....	44
Figura 6-12: Diagramas esquemáticos da morfologia da superfície de diferentes temperaturas: (a) 90°C; (b) 120°C; (c) 150°C (96). .....	44
Figura 6-13: Gráfico de taxa de corrosão por temperatura dos aços 13%Cr e	

Super 13%Cr (97).....	45
Figura 6-14: Curva de polarização típica de ferro em meio ácido deaerado (100). .....	47
Figura 6-15: Efeito do pH sobre a reação de dissolução do ferro em solução de CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O e 3% de NaCl, em pressão e temperatura ambiente, em condições estáticas, usando um aço baixo carbono (14). .....	49
Figura 6-16: Monograma da corrosão do aço por CO <sub>2</sub> (13).....	50
Figura 6-17: Previsão do efeito da taxa de corrosão versus o tempo para diferentes pHs (26). .....	51
Figura 6-18: Gráfico da taxa de corrosão versus o pH com a indicação da tendência de concentração de carbonatos (5).....	52
Figura 6-19: Gráfico da salinidade versus temperatura: os pontos azuis - os dados da literatura e o ponto vermelho - presente trabalho.....	53
Figura 6-20: Gráfico da salinidade versus pH: pontos azuis - dados da literatura, ponto vermelho - este trabalho, a curva verde - a evolução do pH versus salinidade em uma solução saturada com CO <sub>2</sub> e CaCO <sub>3</sub> a 80 ° C e 15 MPa. ....	54
Figura 7-1: Grãos de ferrita e perlita na microestrutura. Mag. 500x.....	56
Figura 7-2: Amostra de aço antes da reação .....	57
Figura 7-3: Gráfico da solubilidade do CO <sub>2</sub> em diferentes concentrações de NaCl em solução com e sem CaCO <sub>3</sub> (117).....	58
Figura 7-4: Gráfico da solubilidade do CaCO <sub>3</sub> em diferentes concentrações de NaCl em solução saturada de CO <sub>2</sub> (117).....	59
Figura 7-5: Gráfico de temperatura por tempo de reação do aço em CO <sub>2</sub> : pontos azuis=literatura analisadas e pontos vermelhos=condições analisadas neste trabalho. ....	60
Figura 7-6: Célula eletroquímica .....	63
Figura 8-1: (A) Antes da reação (B) após 72 h de reação em H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -NaCl-CaCO <sub>3</sub> e, (C) após 72 h de reação em H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -NaCl. ....	65
Figura 8-2: Crescimento dos cristais de NaCl após 72h, 336h e 672h (de cima para baixo) de reação em solução sem a presença de CaCO <sub>3</sub> . ....	66
Figura 8-3: Crescimento dos cristais de NaCl após 336h e 672h (de cima para baixo) de reação em solução com a presença de CaCO <sub>3</sub> . ....	67
Figura 8-4: Medida do pH das soluções após os diferentes tempos de reação.	

.....	68
Figura 8-5: Desenvolvimento do tamanho dos cristais de carbonato do filme de produtos de corrosão com o tempo de exposição: (A) 72h em H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -NaCl-CaCO <sub>3</sub> , (B) 336h em H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -NaCl-CaCO <sub>3</sub> , (C) 672h em H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -NaCl-CaCO <sub>3</sub> , (D) 72h em H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -NaCl, (E) 336h em H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -NaCl, (F) 672h em H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -NaCl. Mag. 1000x.....	69
Figura 8-6: Formação dos cristais após 672h de reação em ambos os meios: (A) H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -NaCl-CaCO <sub>3</sub> e, (B) H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -NaCl. Mag. 4000x.....	70
Figura 8-7: Mapeamento da rugosidade do filme de produtos de corrosão, após 72h de reação em solução de H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -NaCl-CaCO <sub>3</sub> .....	70
Figura 8-8: Perfil transversal dos filmes de corrosão: (A) 72h, (B) 336h e (C) 672h em H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -NaCl-CaCO <sub>3</sub> ; (D) 72h (E) 336h e (F) 672h em H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -NaCl. Mag. 4000x. ....	71
Figura 8-9: Microestrutura da seção transversal do aço após 72h de reação em solução com CaCO <sub>3</sub> . (Mag. 1400X).....	72
Figura 8-10: Microestrutura da seção transversal do aço após 72h em ambos os meios: (A) H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -NaCl-CaCO <sub>3</sub> e (B) H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -NaCl (Mag. 500x). ....	73
Figura 8-11: Representação esquemática da dissolução preferencial da ferrita da perlita no processo de corrosão do aço. ....	73
Figura 8-12: Detalhe do filme de produtos de corrosão ilustrando a presença do esqueleto da cementita, após 336h de reação em solução sem a presença de CaCO <sub>3</sub> .....	74
Figura 8-13: Imagem do filme de produtos de corrosão da superfície externa do tubo de aço após 672 horas de reação em solução sem a presença de CaCO <sub>3</sub> . ....	74
Figura 8-14: Direção das análises por EDS realizada nos filme de produtos de corrosão após 336 horas de reação: (A) H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -NaCl-CaCO <sub>3</sub> e (B) H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -NaCl.....	75
Figura 8-15: Espectros de EDS em amostras reagidas por 336 horas: (A) Interface solução/filme, (B) filme, (C) interface aço/filme, das amostras em solução com CaCO <sub>3</sub> , e (D) Interface solução/filme, (E) filme, (F) interface aço/filme, das amostras em solução sem CaCO <sub>3</sub> .....	76
Figura 8-16: Modelo em 3D da célula unitária do composto Fe <sub>0,85</sub> Ca <sub>0,15</sub> CO <sub>3</sub> . Modificado de NIMSoffice (122).....	77

Figura 8-17: Gráfico da relação das concentrações das espécies iônicas da solução $H_2O-CO_2-NaCl-CaCO_3$ em $80^\circ C$ de temperatura e 15 MPa de pressão (117).....	77
Figura 8-18: Gráfico Ecorr x icorr da amostra branco.....	79
Figura 8-19: Gráfico Ecorr x icorr após 72 horas de reação do aço em solução com o $CaCO_3$ .....	80
Figura 8-20: Gráfico Ecorr x icorr: após 72 horas (curva vermelha), 336 horas (curva azul) e 672 horas (curva verde) de reação do aço em solução com o $CaCO_3$ . ....	81
Figura 8-21: Gráfico Ecorr x icorr após 72 horas de reação do aço em solução sem o $CaCO_3$ .....	82
Figura 8-22: Gráfico Ecorr x icorr: após 72 horas (curva vermelha), 336 horas (curva azul) e 672 horas (curva verde) de reação do aço em solução sem o $CaCO_3$ . ....	83
Figura 8-23: Gráfico de potencial de corrosão x tempo: em solução com o $CaCO_3$ (curva azul) e em solução sem o $CaCO_3$ (curva vermelha).....	83
Figura 8-24: Gráfico de densidade de corrente de corrosão x tempo: em solução com o $CaCO_3$ (curva azul) e em solução sem o $CaCO_3$ (curva vermelha).....	84
Figura 8-25: Gráfico de resistência de polarização x tempo: em solução com o $CaCO_3$ (curva azul) e em solução sem o $CaCO_3$ (curva vermelha).....	84
Figura 8-26: Gráfico Ecorr x icorr após 72 horas de reação: em solução com o $CaCO_3$ (curva azul) e em solução sem o $CaCO_3$ (curva vermelha).....	85
Figura 8-27: Gráfico Ecorr x icorr após 336 horas de reação: em solução com o $CaCO_3$ (curva vermelha) e em solução sem o $CaCO_3$ (curva azul).....	86
Figura 8-28: Gráfico Ecorr x icorr após 672 horas de reação: em solução com o $CaCO_3$ (curva vermelha) e em solução sem o $CaCO_3$ (curva azul).....	86
Figura 8-29: Perda de massa em função ao número de ciclos de limpeza das amostras. Curva azul amostras com adição de $CaCO_3$ e curva vermelha amostras sem a adição de $CaCO_3$ .....	87
Figura 8-30: Gráfico de taxa de corrosão média por tempo de exposição das amostras em ambos os meios. ....	88
Figura 8-31: Relação da concentração de $CO_2$ em solução com diferentes pressões de ensaio. Valores calculados por meio do modelo de Duan (117).	

.....	89
Figura 8-33: Difratoograma do filme de produtos de corrosão, após 72h de reação em solução com $\text{CaCO}_3$ . Setas vermelhas indicam a presença de cristais de carbonato.....	90
Figura 8-34: Espectros de difração de Raios-X após 72, 336 e 672 horas de reação em ambos os meios.....	91
Figura 8-35: Espectros de difração de Raios-X com indicação dos planos cristalinos: (A) 72h e (B) 672h de reação em solução com $\text{CaCO}_3$ ; (C) 72h e (D) 672h de reação em solução sem $\text{CaCO}_3$ .....	92
Figura 8-36: Esquema da distorção da rede cristalina do $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ ocasionada pelo presença do cálcio como elemento substitucional.....	93
Figura 12-1: Modelo do gráfico de ciclos de limpeza por perda de massa (120). .....	110

## LISTA DE TABELAS

Tabela 6-1: Reações envolvidas na corrosão do aço em uma solução desoxigenada contendo CO <sub>2</sub> (11; 22; 81).....	32
Tabela 6-2: Relação do pH com a inclinação da reta de Tafel na região anódica (102).....	48
Tabela 7-1: Composição química do aço fornecido pela Vallourec & Mannesmann.....	55
Tabela 7-2: Composição química e os parâmetros experimentais das soluções.....	59
Tabela 12-1: Procedimento de limpeza das amostras antes dos ensaios ...	108
Tabela 12-2: Procedimento de conservação das amostras após os ensaios .....	108
Tabela 12-3: Preparação de amostras para análise em MEV. ....	108
Tabela 12-4: Procedimento do ataque químico (Nital) nas amostras para análise metalográfica.....	109
Tabela 12-5: Processo de decapagem de amostras para análise de perda de massa. ....	109

## LISTA DE SÍMBOLOS

T	Temperatura	°C
P	Pressão	MPa
V	Volume	cm <sup>3</sup>
A	Área	m <sup>2</sup>
m	Massa	g
TC	Taxa de corrosão	mm/ano
D	Massa específica	kg/m <sup>3</sup>
t	Tempo	anos
ba e bc	Constantes de Tafel anódica e catódica	mV/dec
E <sub>corr</sub>	Potencial de corrosão	mV
i <sub>corr</sub>	Densidade de corrente de corrosão	A/cm <sup>2</sup>
I <sub>corr</sub>	Corrente de corrosão	Ampéres
R <sub>P</sub>	Resistência de polarização	ohm.cm <sup>2</sup>
c	Concentração	mol/kg
W	Perda de massa	g
σ <sub>t</sub>	Tensão de tração	MPa
σ <sub>c</sub>	Tensão de compressão	MPa
σ <sub>h</sub>	Tensão radial	MPa

## RESUMO

TAVARES, Lisiane. M. **Influência da Presença de CaCO<sub>3</sub> na Corrosão do Aço Baixo Carbono em Soluções Ricas de CO<sub>2</sub> e NaCl a Alta Pressão e Alta Temperatura.** Porto Alegre. 2010. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL

Este estudo visa analisar a influência da presença de CaCO<sub>3</sub> na corrosão do aço baixo carbono (API 5L - grau B), a fim de simular a degradação da pasta de cimento em contato com os tubos de revestimento em aço de poços de petróleo em soluções ricas de CO<sub>2</sub> e NaCl. A composição da solução foi baseada no cenário geológico do campo de petróleo de Tupi na Bacia de Santos sobre a camada geológica do pré-sal: solução saturada com CO<sub>2</sub>, NaCl e CaCO<sub>3</sub> e solução com CO<sub>2</sub> e NaCl em uma temperatura de 80°C e uma pressão de 15 MPa. Neste estudo foram analisados os filmes de produtos de corrosão na superfície do aço no que diz respeito à taxa de corrosão, morfologia, composição química e estabilidade química. A corrosão uniforme foi predominante e observaram-se pequenas heterogeneidades no filme de produtos de corrosão, influenciadas pela dissolução preferencial da ferrita presente na microestrutura do aço. O principal produto de corrosão, na presença do CaCO<sub>3</sub> em solução, foi o carbonato de ferro enriquecido de cálcio e a taxa de corrosão média observada foi de 0,67 mm/ano durante as primeiras 72 horas de reação. Ao contrário do cimento fresco, os resultados experimentais indicam que o cimento degradado (carbonatado) não impede a corrosão inicial do aço, apesar da sua degradação promover elevada quantidade de carbonatos alcalinos em solução. Além disso, a presença do cálcio como elemento substitucional proporcionou distorção na rede cristalina do filme de carbonato de ferro enriquecido de cálcio formado na superfície do aço, o que pode contribuir para uma menor resistência do filme.

**Palavras-chave:** corrosão do aço, cimento carbonatado, solução saturada, alta pressão e alta temperatura.



## ABSTRACT

TAVARES, Lisiane. M. **Influence of the Presence of CaCO<sub>3</sub> in the Corrosion of Low Carbon Steel by CO<sub>2</sub> Rich Brine Solution in High Pressure and High Temperature.** Porto Alegre. 2010. Doctor Thesis. Post-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The study aims to analyze the influence of the presence of CaCO<sub>3</sub> in the corrosion behavior of low carbon steel (API 5L – grade B), in order to simulate the presence of carbonated cement in contact with the oil well casing in an interstitial CO<sub>2</sub>-rich brine solution. The water composition represents a scenario of Tupi oil-field in the Santos Basin (offshore) above the geological layer of the pre-salt: solution saturated with CO<sub>2</sub>, NaCl and CaCO<sub>3</sub> and a solution saturated with CO<sub>2</sub> and NaCl at temperature of 80°C and pressure of 15 MPa. In this study were analyzed the corrosion films on the steel surface with respect to corrosion rate, morphology, chemical composition and chemical stability. The uniform corrosion was predominant and there was small heterogeneities in the corrosion film influenced by preferential dissolution of ferrite present in the steel microstructure. The main corrosion product in presence of CaCO<sub>3</sub> in solution was a calcium enriched siderite and the average corrosion rate observed was about 0.67mm/y over the first 72 hours of reaction. As opposed to fresh cement, the experimental results indicate that initially the carbonated cement does not passivate standard carbon steel, despite the high carbonate alkalinity in solution. Besides, the presence of calcium as a substitucional element promoted a distortion on the crystalline lattice of the calcium enriched siderite film formed on the steel surface, which may contribute to decreased resistance of this film.

**Key-words:** steel corrosion, carbonated cement, saturated solution, high pressure and high temperature.

## 1 INTRODUÇÃO

Compostos como o dióxido de carbono, água e sulfetos estão muitas vezes presentes naturalmente nas camadas geológicas de campos de petróleo. No caso do dióxido de carbono, além da sua presença natural na geologia do local, este pode ser injetado para armazenamento ou recuperação avançada de petróleo e de gás (EOR e EGR, respectivamente) (1). Uma das descobertas mais recentes é a camada de pré-sal na Bacia de Santos no Brasil, que conta com um grande acúmulo natural de CO<sub>2</sub> (8-12%) e, portanto, apresenta grande potencial para a recuperação avançada de petróleo por meio da re-injeção do CO<sub>2</sub> retirado (2; 3). Devido ao acúmulo de CO<sub>2</sub>, o reservatório geológico do pré-sal é do tipo carbonático sob uma rocha selo de sal a mais de 5 km de profundidade da superfície do mar (*offshore*), nele se encontra a maior reserva de petróleo do Brasil com alta qualidade (4).

O CO<sub>2</sub> presente no local se combina com a água de formação para formar um ambiente corrosivo, sob diferentes condições geológicas em termos de temperatura, pressão, pH e concentrações iônicas (5-9). A corrosão por dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é um dos maiores problemas na indústria de petróleo e gás, que custa bilhões de dólares a cada ano (10). O CO<sub>2</sub> gasoso dissolve-se em água para formar os íons de bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), que se dissociam em íons carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), prótons (H<sup>+</sup>) e íons hidróxido (OH<sup>-</sup>) (5; 11; 12).

Existem diferentes tipos de aço que podem ser usados na construção de poços de petróleo, e entre eles estão os aços carbono, aços baixa liga, aços alta liga e aços inoxidáveis duplex. Porém, devido ao baixo custo e disponibilidade, o aço carbono é usado como o principal material de construção de poços (tubos de condução, tubos de revestimento e etc.), porém tende a ser suscetível a corrosão por CO<sub>2</sub> (13).

Segundo Beltrão *et al.* (2009) (2) para o caso do pré-sal, a escolha do tubo de revestimento dos poços deve-se levar em conta o custo, disponibilidade e resistência à corrosão. A primeira opção de um aço especial de mais baixo custo e maior disponibilidade seria um aço alto cromo (13Cr), porém este aço apresenta uma limitante com relação ao conteúdo de cloreto presente no meio. Outra opção seria o aço 13Cr-5Ni-2Mo, apesar deste aço resistir melhor a altas concentrações de cloreto, o pH do meio deve ser maior que 4 para não haver o risco de corrosão, não sendo possível para a situação em questão. Então segundo os autores, a melhor opção seria um aço SuperDuplex (25Cr-7Ni-3Mo).

O estudo da corrosão do aço por CO<sub>2</sub> em solução aquosa tem sido de interesse para pesquisadores nas indústrias do petróleo por muitos anos e existem muitas teorias sobre os seus mecanismos (5; 13-18). A corrosão por CO<sub>2</sub> envolve entre outros fatores a deposição do filme de carbonato de ferro (siderita) na superfície do aço, que tende a trazer benefícios, servindo como uma barreira de difusão iônica para o aço, diminuindo assim as taxas de corrosão do aço evitando assim a evolução subsequente da corrosão (14; 15; 18-25). Porém os mecanismos de formação do filme de siderita sobre o aço não são totalmente conhecidos devido à complexidade da sua formação e os fatores ambientais que afetam a sua formação (26). Além dos fatores geológicos que podem afetar os mecanismos de formação do filme de produtos de corrosão, a completação do poço com pasta de cimento pode afetar diretamente a formação do filme de corrosão no aço, pois ao longo do poço os dois materiais formam uma interface contínua (27; 28).

O principal produto de hidratação da pasta de cimento é o hidróxido de cálcio, ou portlandita (Ca(OH)<sub>2</sub>), que tende a se dissociar na forma de íons de cálcio e íons hidróxido em solução (7). Em presença de CO<sub>2</sub> aquoso, os íons de bicarbonato ligam-se aos íons de cálcio para formar o carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) (7; 9; 29; 30). Logo, o principal produto de degradação da pasta de cimento é o CaCO<sub>3</sub>, o qual tende a influenciar os mecanismos de corrosão do aço por CO<sub>2</sub> (9).

Compreender as propriedades dos filmes de corrosão e determinar a velocidade que os mesmos se formam na superfície do aço irá contribuir para o

desenvolvimento de uma melhor proteção dos tubos a serem usados na indústria do petróleo na presença de CO<sub>2</sub>.

Por outro lado, a exploração do pré-sal cria novos desafios em pesquisa sobre a corrosão dos materiais dos poços, pois pela primeira vez foram atingidas estas camadas geológicas, no qual, a Petrobras foi a primeira companhia petrolífera do mundo, que perfurou, testou e avaliou as rochas do pré-sal. Os primeiros e mais importantes estudos sobre a exploração e as dificuldades de construção de poços nesta área, incluindo questões relacionadas com a possibilidade de corrosão dos poços e a tecnologia e os materiais que poderiam ser usados na construção dos poços foram apresentados pela Petrobras em maio de 2009 na *Offshore Technology Conference* (Houston, Texas, USA) (2-4; 31). No entanto, efetivos testes de corrosão dos materiais utilizados em poços não foram realizados ainda, tais como o aço, sob as condições geológicas do pré-sal na Bacia de Santos.

O principal foco deste trabalho é no estudo da corrosão do aço baixo carbono em solução de salmoura saturada com o CO<sub>2</sub> em 80°C de temperatura e 15 MPa de pressão, na presença do principal produto de degradação da pasta de cimento, o carbonato de cálcio ou a calcita (CaCO<sub>3</sub>), afim de simular as condições de pré-sal.

## **2 OBJETIVO**

O objetivo deste estudo é analisar a influência da presença de  $\text{CaCO}_3$ , principal produto de degradação da pasta de cimento em presença de  $\text{CO}_2$ , na corrosão do aço baixo carbono API 5L (grau B), a fim de contribuir para o entendimento das condições que poderiam comprometer a integridade dos tubos de aço em contato com a pasta de cimento de um poço de petróleo, em soluções de salmoura rica com  $\text{CO}_2$ .

### **2.1 Objetivos Específicos**

O estudo visa a análise dos filmes de produtos de corrosão formados na superfície do aço API 5L (grau B) após as reações de corrosão em contato com soluções saturadas de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NaCl}$  e  $\text{CaCO}_3$  e de  $\text{CO}_2$  e  $\text{NaCl}$ , que simulam as condições de pré-sal, no que diz respeito à:

- taxa de corrosão;
- morfologia;
- composição química;
- estabilidade química.

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

A pasta de cimento para poços de petróleo tem, entre outras funções, proteger o tubo de revestimento (*casing*) contra a corrosão. No entanto, a pasta de cimento tende a reagir quimicamente ao longo do tempo devido à exposição a fluidos agressivos, como as águas salinas de formações profundas e águas saturadas com CO<sub>2</sub> já presente na formação ou acumulado devido a sua injeção que ocorre nas atividades de Recuperação Avançada de Petróleo (EOR). A ocorrência de reações químicas envolvendo o CO<sub>2</sub> leva a degradação da pasta de cimento, reduzindo assim o isolamento zonal fornecido pela pasta de cimento na interface com a rocha e com o tubo. A presença de fissuras na pasta de cimento pode também prejudicar o isolamento contribuindo para a degradação da pasta de cimento, uma vez que gera caminhos preferenciais para a migração dos agentes corrosivos (32).

A corrosão na interface pasta de cimento-aço no espaço anular tem sido documentada como uma das maiores preocupações em relação à integridade dos poços (33-36), podendo levar à fuga de fluidos e gases (37), como, por exemplo, a fuga do CO<sub>2</sub> para a superfície, sobretudo no que diz respeito ao uso da tecnologia de captura e armazenamento de carbono (33; 37; 38). A fuga de CO<sub>2</sub> pode ocorrer principalmente através de poços depletados (Figura 3-1) de bacias sedimentares maduras após o período de produção devido ao longo tempo de armazenamento do CO<sub>2</sub> (mais de 1000 anos), no qual o desempenho dos materiais constituintes dos poços é, muitas vezes, negligenciado (6; 32; 39).

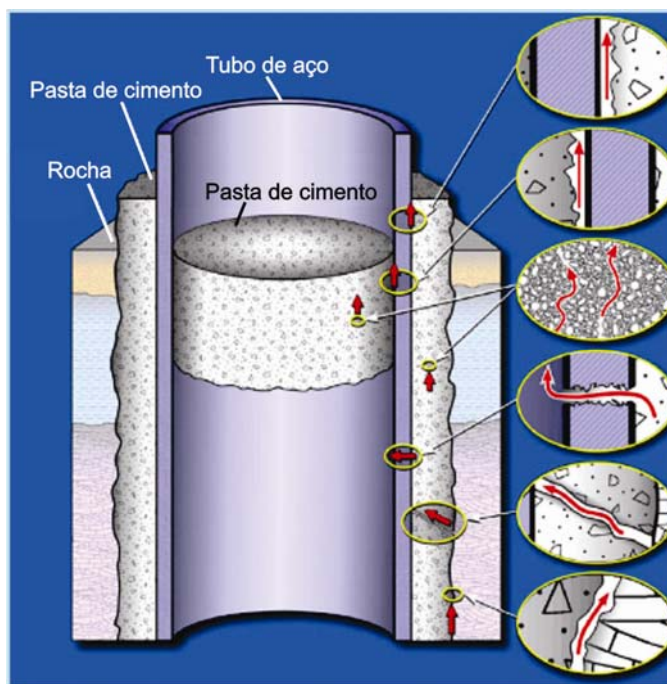


Figura 3-1: Possíveis vias de fuga do CO<sub>2</sub> e de fluidos através de um poço abandonado (32).

O tubo de aço basicamente pode sofrer corrosão por pites (formação de pequenos buracos na superfície do aço) ou corrosão uniforme (formação de uma camada de produtos de corrosão em toda superfície do aço). A pasta de cimento pode sofrer o fenômeno de carbonatação em meio ácido, gerando como principal produto de degradação o carbonato de cálcio, além da formação de fissuras (devido às tensões geradas no processo de degradação) (7; 29; 30).

Alguns estudos realizados em laboratório (29; 30; 40) têm mostrado que o processo de degradação da pasta de cimento pode ocorrer em alguns dias de ensaio, mostrando que a pasta de cimento não oferece resistência ao ataque ácido e que pode sofrer perdas nas propriedades físicas e químicas, especialmente na região de interface com o tubo de revestimento ou a rocha de formação.

Carey *et al.* (2007) (9) demonstraram, através de estudos realizados em testemunhos de pasta de cimento, tubo e rocha retirados de um poço de petróleo na unidade de Sacroc, Texas, EUA, o qual foi exposto ao CO<sub>2</sub> por 30 anos, que a degradação ocorre principalmente nas interfaces da pasta de cimento com o tubo metálico e formação rochosa. No entanto, há poucos estudos sobre interfaces que

demonstrem o desenvolvimento desta degradação por CO<sub>2</sub> com o tempo.

De acordo com Guen *et al.* (2009) (33) a corrosão do tubo de aço pode favorecer a ruptura, o colapso, a formação de trincas e a perda de aderência com a pasta de cimento. Além disso, a pressão da formação rochosa no subsolo pode favorecer o colapso do tubo e propiciar a transferência das tensões para a pasta de cimento.

Bonis e Crolet (1989) (16) descreveram a previsão para o risco de corrosão do aço carbono em presença de CO<sub>2</sub> em águas de formação (*brine*) e em águas condensadas no tubo. Segundo esses autores, os riscos de corrosão são muito baixos (<0,2 mm/ano) quando a pressão parcial de CO<sub>2</sub> é baixa (<0,1 MPa) e a alcalinidade é elevada (>pH 5,6). Um médio risco de corrosão (0,2 até 1 mm/ano) ocorre até 0,5 MPa de pressão parcial de CO<sub>2</sub> e com uma baixa alcalinidade (<pH 5,6 ou uma relação Ca<sup>2+</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> muito baixa). Finalmente, o alto risco de corrosão ocorre para todas as outras condições.

O armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> geralmente ocorre em profundidades superiores a 800 m, na qual o CO<sub>2</sub> encontra-se no estado supercrítico, ou seja, a uma temperatura e pressão acima de 31,6°C e 7,3 MPa (ponto crítico do CO<sub>2</sub>), respectivamente (1). Ou seja, o fator determinante muitas vezes do risco de corrosão do aço é em relação à alcalinidade ou acidez presente no local. Porém, ainda há muitas perguntas a serem respondidas a respeito dos mecanismos de corrosão do aço, na presença de soluções complexas, como as águas de formação, e especialmente sobre a influência da pasta de cimento sobre os mecanismos de corrosão do aço em um poço de petróleo.

### **3.1 Locais de Armazenamento Geológico de Carbono**

Existem diferentes tipos de reservatórios geológicos com capacidade suficiente para armazenar grandes quantidades de CO<sub>2</sub> capturado. Os principais locais de armazenamento de CO<sub>2</sub> em formações geológicas incluem, os reservatórios ativos



em processo de recuperação avançada de petróleo e gás, em camadas de carvão para recuperação avançada de metano, em reservatórios depletados de petróleo e gás e em aquíferos salinos profundos (*offshore* e *onshore*). Dentre os mais importantes em termos de capacidade de armazenamento podem ser citados os aquíferos salinos profundos que podem atingir a magnitude de armazenamento de 10.000 GtCO<sub>2</sub> e em reservatórios depletados de petróleo e gás que podem atingir níveis de 900 GtCO<sub>2</sub> (1; 8; 41).

### **3.1.1 Vantagens Econômicas da Tecnologia de Captura e Armazenamento de Carbono**

A Tecnologia de Captura e Armazenamento de Carbono tem como principal objetivo reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> a fim de atingir as metas estabelecidas pelo Protocolo de Kyoto. Estimativas representativas do custo para o armazenamento em formações salinas e em campos depletados de petróleo e gás são tipicamente entre 0,5-8 US\$/tCO<sub>2</sub> injetados. Para viabilizar o cumprimento das metas, o Protocolo de Kyoto estabeleceu os mecanismos de flexibilização ou mecanismos de Kyoto, que prevêm o comércio de reduções de emissões de GEEs e remoções de CO<sub>2</sub> atmosférico, os chamados Créditos de Carbono ou Redução Certificada de Emissões (RCE), expressos em toneladas de CO<sub>2</sub> equivalente (tCO<sub>2</sub>). Estes mecanismos são: Comércio Internacional de Emissões - CIE (*Emissions Trading – ET*), Mecanismo de Desenvolvimento Limpo - MDL (*Clean Development Mechanism – CDM*) e Implementação Conjunta - IC (*Joint Implementation – JI*) (42). Além disso, quando o armazenamento de CO<sub>2</sub> é combinado com os processos de recuperação de petróleo e gás, o processo pode render benefícios líquidos de 10-16 US\$/tCO<sub>2</sub> (43).

### **3.1.2 Mecanismos de Aprisionamento Geológico de CO<sub>2</sub> e Interações com o Meio**

Um armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> eficiente depende de uma combinação de mecanismos de aprisionamentos físicos e geoquímicos, que controlam a

migração do volume de CO<sub>2</sub> injetado em uma fase imiscível (1).

O principal meio de aprisionamento geológico de CO<sub>2</sub> é via mecanismo físico sob selos (rochas) de baixa permeabilidade (conhecidos como *caprock*), tais como os xistos e as camadas de sal. As bacias sedimentares são fisicamente ligadas por armadilhas estruturais, que incluem formações rochosas fraturadas ou dobradas. Tais falhas podem agir como barreiras de permeabilidade. As armadilhas estratigráficas são formadas por mudanças nos tipos de rochas causadas pela variação do meio onde foram depositadas, gerando também barreiras de permeabilidade. As armadilhas hidrodinâmicas ocorrem em formações salinas, onde o CO<sub>2</sub> dissolvido pode migrar lentamente. Subseqüentemente a redução da pressão poderia, então, liberar o CO<sub>2</sub> dissolvido para formar uma fase mineral via precipitação (44).

Os aprisionamentos geoquímicos incluem reações CO<sub>2</sub>-água-rocha, aumentando a capacidade de armazenamento do reservatório. Parte do CO<sub>2</sub> pode solubilizar em águas de formação em um aprisionamento de solubilidade ou ser convertido em minerais de carbonato estáveis, conhecido como armadilha mineral, diminuindo a probabilidade de migração do CO<sub>2</sub> (44). Entretanto, nem todas as interações do CO<sub>2</sub> no reservatório geológico são benéficas, pois as reações de dissolução/precipitação podem alterar as características de porosidade e permeabilidade do meio de tal forma que pode dificultar a injeção de CO<sub>2</sub> ou mesmo propiciar a migração do fluido. Por exemplo, a precipitação excessiva de calcita (CaCO<sub>3</sub>) poderia bloquear o percurso do fluxo de CO<sub>2</sub> na rocha reservatório necessário para manter elevadas as taxas de injeção. Contrariamente, a dissolução de minerais da rocha selo poderia resultar na abertura de caminhos para migração do CO<sub>2</sub>. Os mesmos problemas podem ocorrer nos materiais de completação do poço, porém de uma forma acelerada entre o CO<sub>2</sub> e a pasta de cimento (ver Figura 3-2) e o tubo de revestimento do poço. Porém um dos aspectos mais negligenciados pelo meio técnico-científico é o entendimento dos efeitos em longo prazo da durabilidade e integridade dos poços no meio geológico (6).

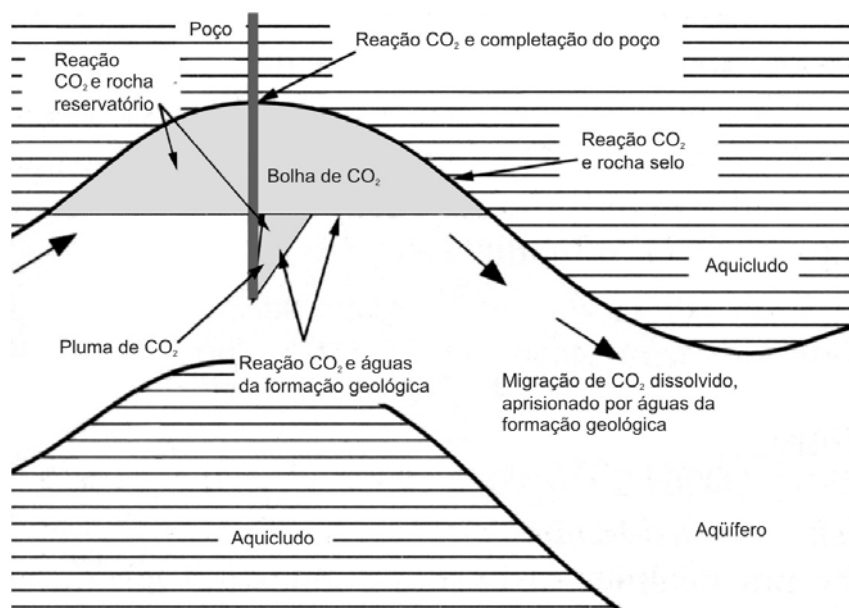


Figura 3-2: Esquema demonstrativo do armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> e possíveis interações com água, rocha e o poço (6).

### 3.1.3 Propriedades do Dióxido de Carbono

Os reservatórios geológicos situam-se geralmente em grandes profundidades, no qual geralmente encontra-se elevada temperatura (gradiente geotérmico de aproximadamente 30°C/km) e elevada pressão (gradiente hidrostático de aproximadamente 10 MPa/km) (1; 45). No entanto, a profundidade em que o CO<sub>2</sub> apresenta as condições supercríticas é bastante variável, pois depende da temperatura superficial de injeção e os gradientes geotérmicos do local (46-48).

O diagrama de fases do CO<sub>2</sub>, a variação de densidade e viscosidade do dióxido de carbono em função da temperatura e pressão são apresentados nas Figura 3-3, Figura 3-4 e Figura 3-5, respectivamente.

Em condições atmosféricas normais, o CO<sub>2</sub> é termodinamicamente estável, com uma densidade de 1,87 kg/m<sup>3</sup>, maior que a do ar. Já em temperaturas superiores a 31,1°C e pressões superiores a 7,38 MPa (Figura 3-3) o CO<sub>2</sub> encontra-se no estado supercrítico, se comportando como um gás mas com densidades elevadas que variam entre 150 kg/m<sup>3</sup> a > 800 kg/m<sup>3</sup> (Figura 3-4), similares ao estado

líquido (48).

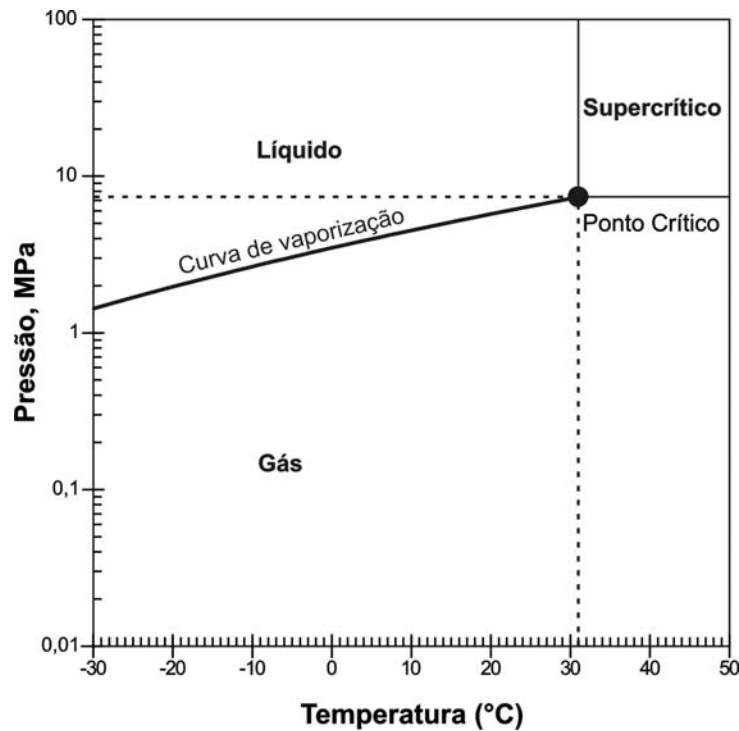


Figura 3-3: Diagrama de fases do CO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas e pressões (47).

Quanto maior a densidade do CO<sub>2</sub>, mais eficiente será o seu aprisionamento geológico como uma fase imiscível. Além disso, as forças ascendentes que proporcionam a migração do CO<sub>2</sub> diminuem com o aumento da densidade, sendo mais eficiente o armazenamento do gás (48).

Já a viscosidade do CO<sub>2</sub> supercrítico diminui com o aumento da profundidade do local de armazenamento devido ao aumento da temperatura e pressão (Figura 3-5) (1).

A baixa viscosidade do CO<sub>2</sub> favorece uma maior mobilidade e penetração nos poros das rochas, gerando uma fase miscível com o petróleo, proporcionando assim o seu deslocamento no reservatório para o uso em recuperação avançada de petróleo (1; 39).

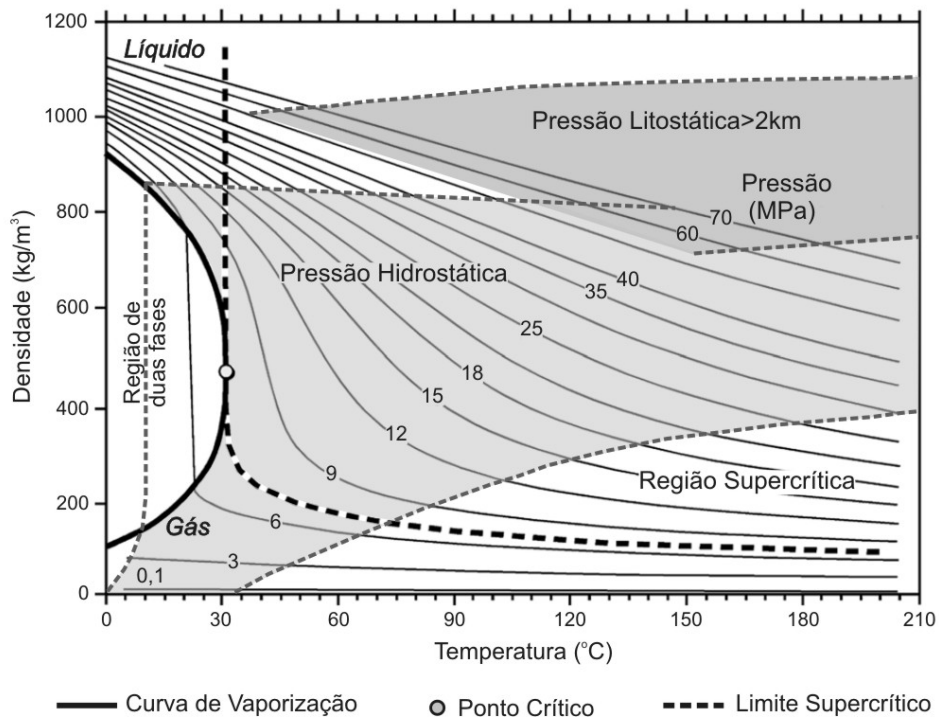


Figura 3-4: Densidade do CO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas e pressões (48).

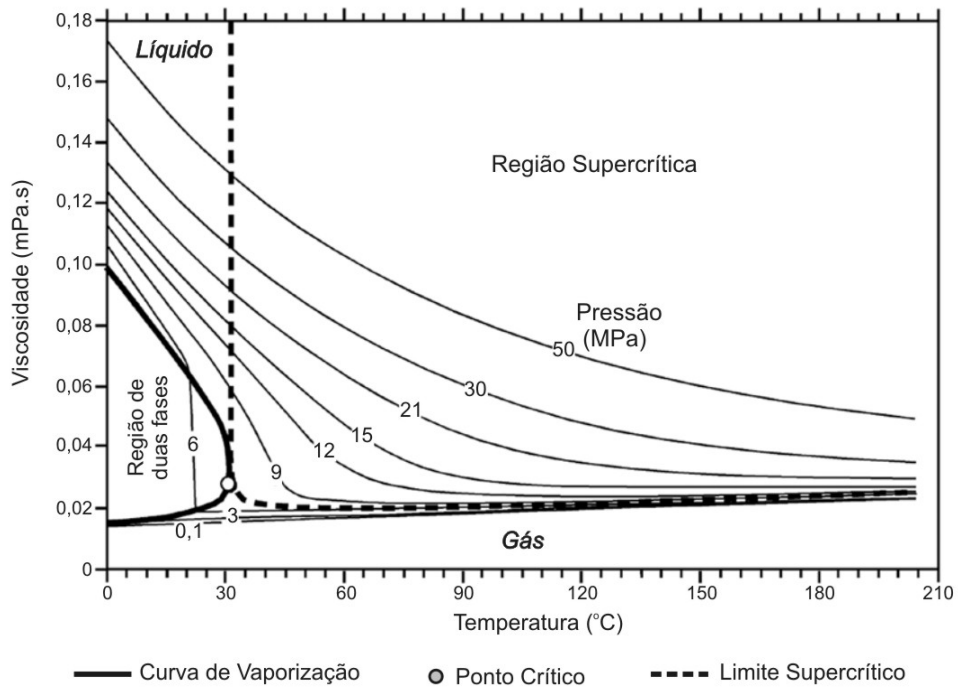


Figura 3-5: Viscosidade do CO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas e pressões (48).

### 3.1.4 Os Equilíbrios Físico-Químicos Envolvidos em Soluções Contendo CO<sub>2</sub>

As prováveis espécies químicas presentes nas soluções contendo o dióxido de carbono são o CO<sub>2</sub> dissolvido ou aquoso (Equação 3-1), os íons de bicarbonato (Equação 3-2), íons carbonato (Equação 3-3), prótons de hidrogênio (Equação 3-2, Equação 3-3 e Equação 3-4) e íons hidróxido (Equação 3-4).

- Dissolução do CO<sub>2</sub>:



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



- Segunda etapa de dissociação do CO<sub>2(aq)</sub>:



- Dissociação da água:



A concentração de espécies carbônicas em solução influencia diretamente no pH da mesma (Figura 3-6), porém é possível no máximo o equilíbrio de duas espécies ao mesmo tempo. A elevação da concentração dos íons de bicarbonato e íons carbonato tende a elevar o pH da solução.

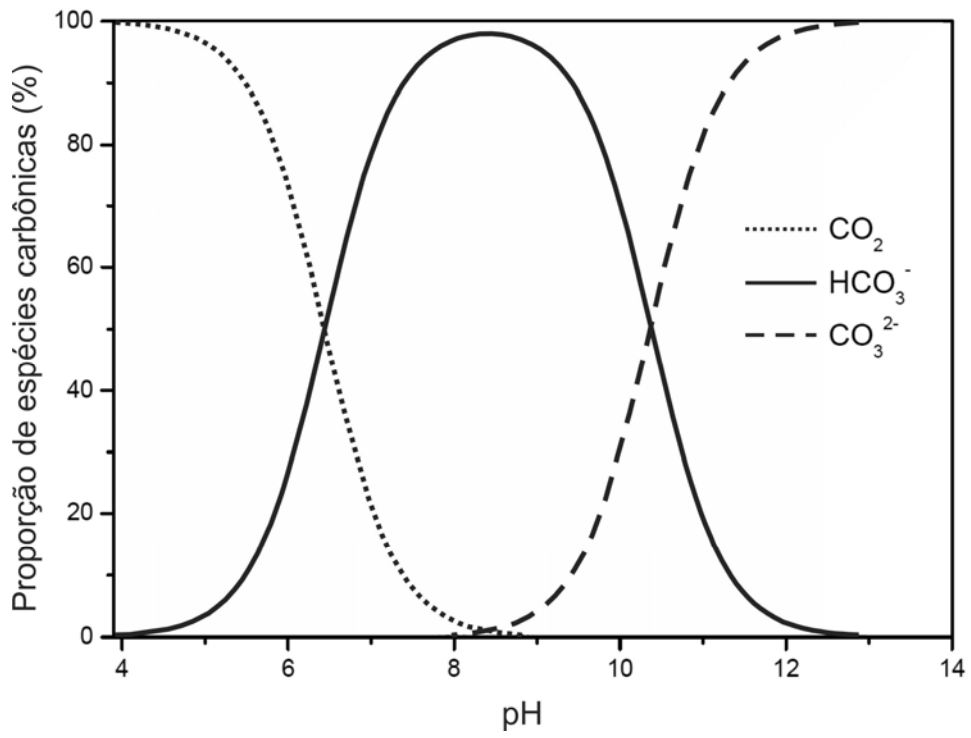


Figura 3-6: Proporção das espécies carbônicas em função do pH a 20°C (12).

## 4 CAMADAS DE ROCHAS PRÉ-SAL

A camada pré-sal refere-se a um conjunto de reservatórios mais antigos que a camada de sal, principalmente na forma de halita (NaCl). Esses reservatórios podem ser encontrados do Nordeste ao Sul do Brasil (*onshore* e *offshore*). De forma similar existem áreas de pré-sal em processo de exploração e mapeamento de reservas no Congo (Brazzaville) e no Gabão, pertencentes ao continente da África (49). Além da América do Sul e da África, também existem camadas de rochas pré-sal sendo mapeado à procura de petróleo no Golfo do México e no Mar Cáspio (50), na zona marítima pertencente ao Cazaquistão.

### 4.1 O Pré-Sal da Bacia de Santos, Brasil: Uma Visão Geral

As reservas de petróleo encontradas na camada pré-sal do litoral brasileiro estão dentro da área marítima considerada zona econômica exclusiva do Brasil. Um exemplo é o campo de petróleo de Tupi localizado ao largo da costa do Brasil na Bacia de Santos. Este grande campo de petróleo foi descoberto em uma formação geológica de pré-sal com quantidades significativas de petróleo e gás natural. O campo de Tupi se encontra abaixo de uma lâmina d'água de 2.140 metros, seguido por uma camada de sal de aproximadamente 2.000 metros de profundidade, com alto teor de CO<sub>2</sub> (8-12%) e alta pressão (51).

O campo petrolífero de Tupi, no bloco BM-S-11 da bacia de Santos, contém, pelo menos uma quantidade de 5-8 bilhões de barris de óleo recuperável, de acordo com a estatal petrolífera. Isto representa o dobro da capacidade do Roncador, previamente o maior campo do Brasil. Tupi não tem apenas o potencial de aumentar 50% do petróleo e das reservas de gás no país em 14 bilhões (BOE), mas também



abriu um novo horizonte de exploração no Brasil: é a descoberta do pré-sal. Anteriormente a esta exploração as reservas do Brasil tinham sido encontradas em formações pós-sal, ou seja, acima da camada de sal (51).

#### **4.1.1 Desafios do Pré-Sal da Bacia de Santos**

Segundo Beltrão et al. (2009) (2), a Bacia de Santos tem graves problemas de deposição de carbonato de cálcio na camada do pré-sal. A precipitação de carbonato ocorre devido à liberação do  $\text{CO}_2$  dissolvido.

Mas, talvez o principal desafio associado à construção de poços na região se deve ao fato de que a rocha é composta de diferentes tipos de sal com diferentes taxas de deformação. A halita ( $\text{NaCl}$ ) e anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) são predominantes, mas camadas de carnalita ( $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e tachihidrita ( $\text{CaMgCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) também estão presentes e têm taxas de fluência muito maior (2; 52).

A Figura 4-1 mostra um desenho esquemático das camadas geológicas da Bacia de Santos e os respectivos diâmetros dos tubos de revestimento dos poços para diferentes profundidades, e a Figura 4-2 detalha o perfil da camada de sal.

Os tubos de aço usados em poços têm geralmente uma parede de 12,7 mm (0,5") a 22,8 mm (0,9") de espessura (53). A espessura da parede do tubo é selecionada dependendo da resistência do aço e das solicitações do local. Em regiões que exigem elevada resistência ao colapso, como no caso da camada de sal, a espessura da parede do tubo é uma característica importante na construção do poço.

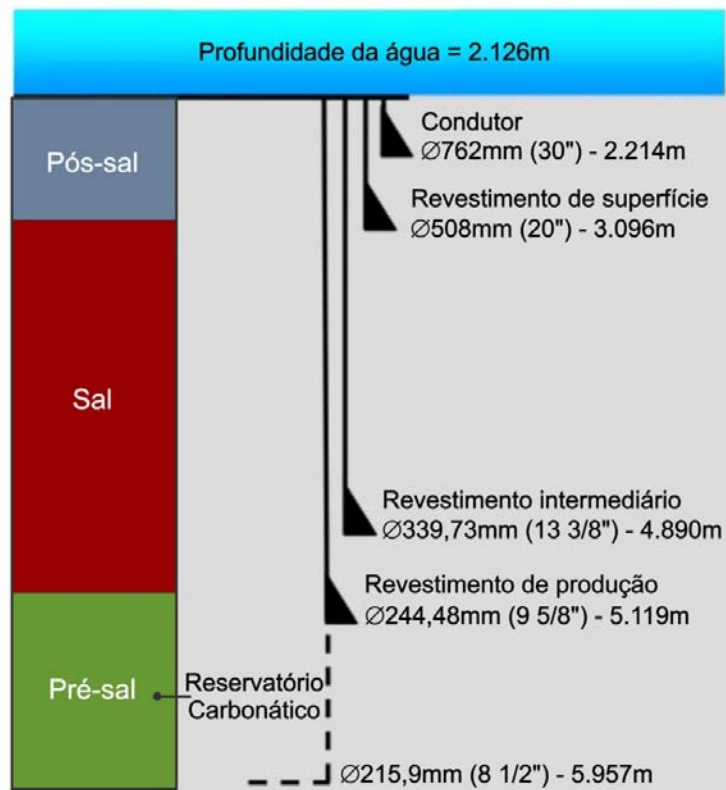


Figura 4-1: Representação das diferentes camadas geológicas da Bacia de Santos e os respectivos diâmetros dos tubos de revestimento dos poços para diferentes profundidades (2).

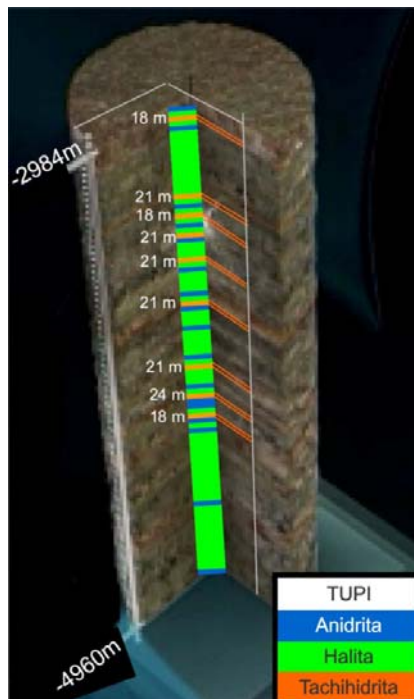


Figura 4-2: Ilustração esquemática da camada de sal com os diferentes tipos de sal e as suas espessuras no Campo de Tupi na Bacia de Santos (52)

Os graves efeitos do carregamento mecânico não uniforme no tubo de aço causado pelo movimento de sal são significativamente ampliados, onde o poço tem uma forma irregular. Se o espaço anular entre o tubo e sal não é preenchida corretamente com a pasta de cimento, a flexão do tubo pode ocorrer e o fluxo de sal tende a fechar o poço (Figura 4-3) (2). Além disso, se a colocação da pasta de cimento resultar em um parcial preenchimento do espaço anular em torno do tubo, um movimento subsequente de sal provavelmente irá causar uma deformação plástica e abrirá uma lacuna anular. (Figura 4-4) (52).

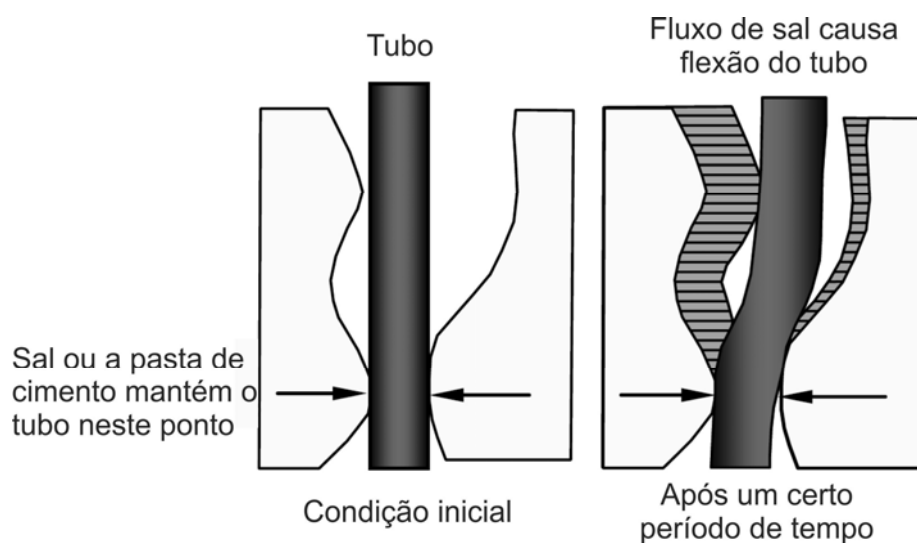


Figura 4-3: Desenho esquemático representando a flexão do tubo de revestimento devido ao fluxo de sal (54).

Nas zonas mais profundas do poço através da camada de sal é muito provável que o espaço anular entre o sal e o tubo esteja sem a presença da pasta de cimento devido a dificuldade de cimentação da região (52).

A espessura da pasta de cimento na região anular do poço pode variar, provocando alterações na taxa de atenuação. Porém, uma espessura adequada em um poço é de aproximadamente 20 mm (55).

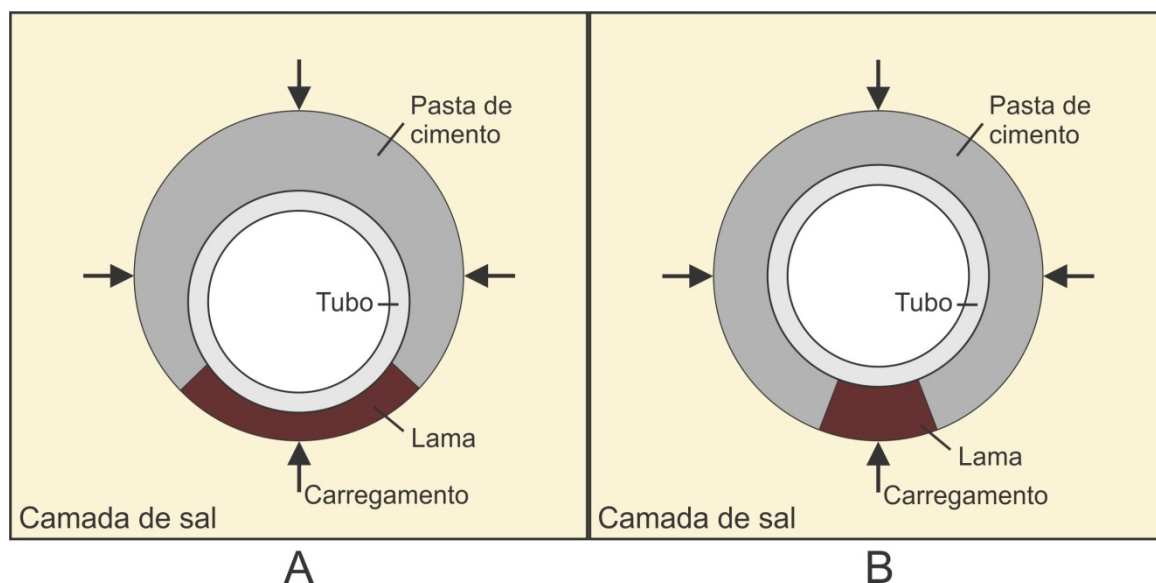


Figura 4-4: Carregamento não uniforme no aço causado pelo movimento do sal. (A) Aço em oposição à formação rochosa, e (B) Lacunas de lama em contato com a pasta de cimento. Adaptado de Stiles, 2006 (56).

Poiate *et al.* (2006) (52) simularam diferentes tipos de rochas (tachihidrita, carnalita e halita) com alta taxa de fluência para prever a evolução de um carregamento não-uniforme para o fechamento de um poço. O estudo indica um grave cenário de falhas da cimentação do poço (5-20% de fissuração da pasta de cimento) e deformação do tubo de aço do poço.

A fratura da pasta de cimento causada por imposição de tensões de tração e de compressão também podem proporcionar caminhos de migração de fluidos no espaço anular do poço. As tensões do buraco do poço podem ser responsáveis pelas falhas provocadas na pasta de cimento do poço, que podem ser geradas por mudanças nas tensões e fluência da formação rochosa local. As propriedades mecânicas da formação rochosa fornecem perspectivas na determinação do impacto sofrido pela pasta quando exposto às tensões do buraco do poço. Além disso, as formações rochosas com elevada fluência não irão fornecer um suficiente confinamento a fim de evitar as rachaduras da pasta de cimento (56).

A Figura 4-5 mostra um esquema da distribuição das tensões na estrutura de um poço sob carregamento lateral (zonal), devido à fluência do sal, que pode causar

a formação de micro-fissuras, fendas e aberturas. A presença de micro-fissuras, fissuras, rachaduras, lacunas e os canais são todos os defeitos que podem facilitar o fluxo de uma solução intersticial entre o aço e o cimento.

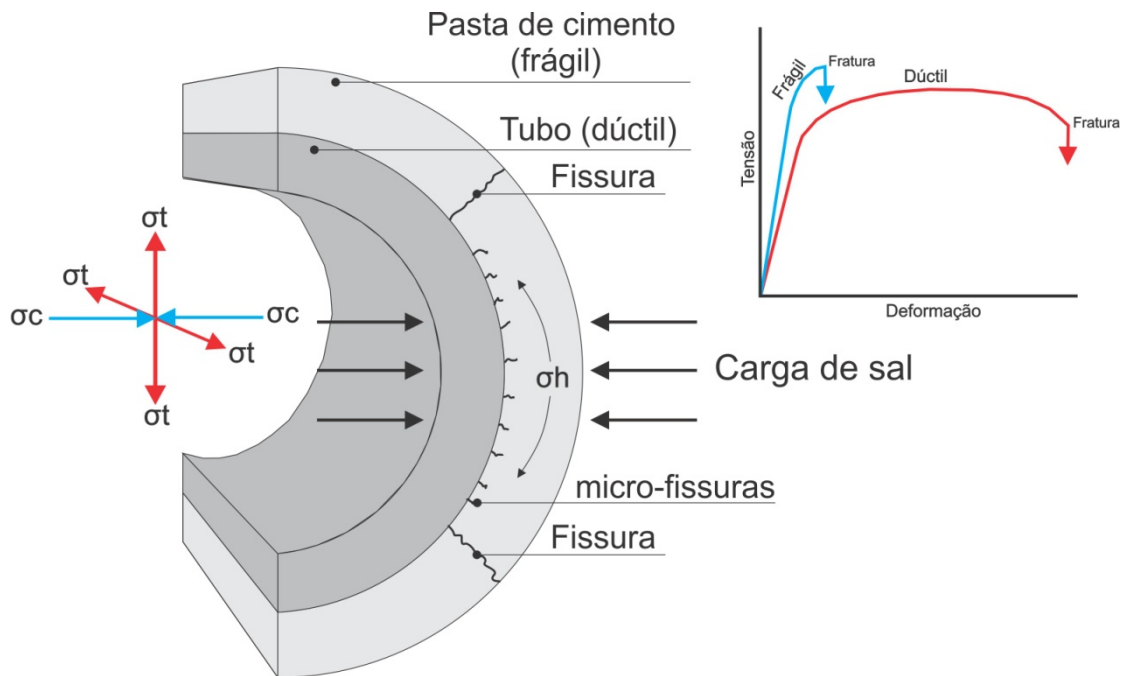


Figura 4-5: Distribuição das tensões ( $\sigma_t$ = tensão de tração,  $\sigma_c$ = tensão de compressão e  $\sigma_h$ = tensão radial) no poço sob carregamento lateral. Adaptado de Stiles, 2006 (56).

## 5 PROCESSO DE CARBONATAÇÃO EM MATERIAIS À BASE DE CIMENTO

Os materiais que contêm cimento como matriz em sua composição, como o concreto, a pasta de cimento e a argamassa, têm geralmente uma estrutura porosa e rígida após o processo de hidratação. Quando expostos a ambientes que contenham dióxido de carbono sofrem o fenômeno de carbonatação. A carbonatação é um processo físico-químico complexo, onde ocorre o transporte do gás de CO<sub>2</sub> por difusão no material, diluindo-se na solução dos poros. Nesse processo, os compostos alcalinos do cimento são transformados em carbonatos insolúveis, reduzindo assim o pH da solução dos poros que era de aproximadamente 12,5 para valores inferiores a 9, tendendo a neutralização dos mesmos (57).

A velocidade de carbonatação depende diretamente da estrutura da rede de poros destes materiais e das suas condições de umidade. Se os poros estiverem secos, a carbonatação não ocorre pela falta de solução. Se os poros estiverem saturados, a carbonatação é dificultada pela baixa velocidade de difusão do CO<sub>2</sub> em solução. Mas se os poros estiverem parcialmente preenchidos por solução (umidade relativa entre aproximadamente 50 a 70% ou em ambientes sujeitos a ciclos de molhagem e secagem), a carbonatação avança até onde os poros mantiverem essa condição (57). A carbonatação atmosférica de materiais à base de cimento é lenta e não é uniforme devido à baixa pressão parcial de CO<sub>2</sub> na atmosfera. O aumento da pressão do CO<sub>2</sub> influencia no processo de carbonatação com a elevação da taxa de reação (7).

Anstice *et al.* (2005) (58) ensaiaram amostras de pastas de cimento hidratadas que foram expostas ao CO<sub>2</sub>. A análise da solução dos poros das amostras não

carbonatadas indicou a presença de um pH de 13,49, correspondente a alta concentração de hidroxilas (307 mmol/l) e as amostras de pasta de cimento carbonatadas apresentaram na solução dos poros baixa concentração de hidroxilas (>1 mmol/l) devido à dissolução do hidróxido de cálcio e pH mais baixo (>11) (7; 59). O estudo realizado por Anstice *et al.* (2005) (58) também revelou que o aumento da concentração de CO<sub>2</sub> proporciona um aumento da densidade da pasta de cimento hidratada associada com o decréscimo da porosidade total devido a precipitação de carbonato de cálcio nos poros, resultados estes também obtidos por Steffens *et al.* (2002) (60) e Johanneson e Utgenannt (2001) (59). Porém, com relação aos poros capilares grandes (acima de 30 nm) a tendência é contrária, ocorrendo um aumento nas suas dimensões com o aumento da concentração de CO<sub>2</sub>. Conseqüentemente, as pastas de cimento carbonatadas em atmosferas ricas em CO<sub>2</sub> são mais suscetíveis à penetração de agentes agressivos que as pastas carbonatadas na atmosfera (58).

Muitos estudos já foram realizados sobre carbonatação atmosférica de materiais à base de cimento, maiores detalhes sobre o assunto podem ser encontrados nas seguintes referências: Chang e Chen (2006) (61); Song *et al.* (2006) (62); Anstice *et al.* (2005) (58); Lo e Lee (2002) (63); Houst e Wittmann (2002) (64); Steffens *et al.* (2002) (60); Johanneson e Utgenannt (2001) (59); Neville (1997) (65); Cascudo (1997) (66); Taylor (1990) (67); e Cánovas (1988) (57). Já os estudos relacionados com a carbonatação por CO<sub>2</sub> supercrítico em meio ácido são recentes (27-30; 68).

### **5.1 Carbonatação por CO<sub>2</sub> Supercrítico em Pasta de Cimento Portland**

A carbonatação por CO<sub>2</sub> supercrítico na pasta de cimento ocorre de forma acelerada devido à aplicação de temperatura, pressão e da característica de alta difusividade do CO<sub>2</sub> devido a sua baixa viscosidade e alta densidade (68-70). Além disso, a taxa de dissolução do hidróxido de cálcio é reduzida, dando lugar à descalcificação do C-S-H, dissolução do aluminato de cálcio hidratado e da etringita, o que eleva significativamente a quantidade de precipitação de carbonato de cálcio (68).

O CO<sub>2</sub> supercrítico aumenta a superfície reativa dos poros da pasta de cimento pela dissolução da água intersticial da microestrutura, reduzindo a água dos poros quimicamente ligada ao hidróxido de cálcio e ao silicato de cálcio hidratado, além da água livre (68; 70).

Segundo García-González *et al.* (2008) (68), a carbonatação de amostras de pasta de cimento Portland expostas por 2 e 7 horas a um fluxo de CO<sub>2</sub> supercrítico apresentou maiores níveis de carbonatação que as amostras expostas a carbonatação atmosférica por 200 dias (Figura 5-1).

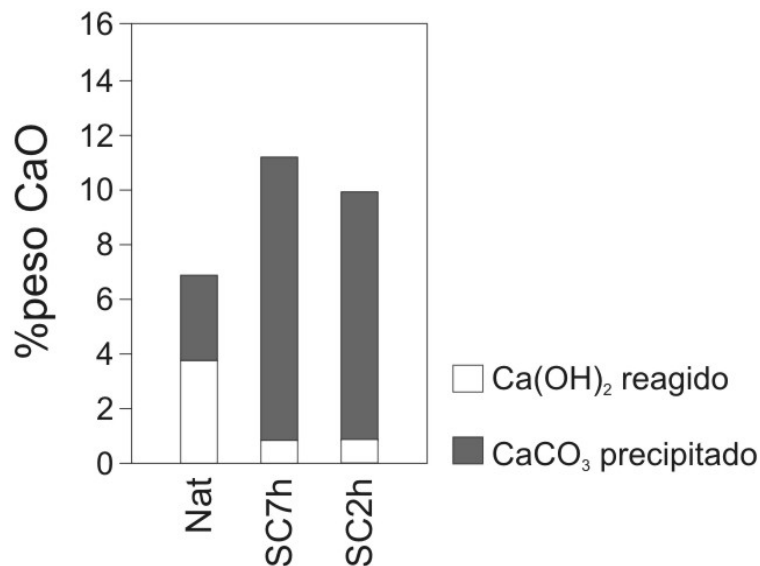


Figura 5-1: Reação do hidróxido de cálcio com o CO<sub>2</sub>, em carbonatação natural e carbonatação acelerada por CO<sub>2</sub> supercrítico, onde Nat refere-se à carbonatação atmosférica e SC à carbonatação por CO<sub>2</sub> supercrítico (68).

Estudos recentes (68; 71) indicaram que a carbonatação dos componentes de hidratação do concreto e da pasta de cimento proporcionam o desaparecimento quase completo do silicato de cálcio hidratado, quando ocorre a precipitação do CaCO<sub>3</sub> sobre os cristais de hidróxido de cálcio, inibindo a sua dissolução. Além disso, a precipitação do CaCO<sub>3</sub> pode apresentar diferentes estados, como por exemplo: a forma estável, meta-estável e amorfo, e que principalmente as formas mais amorfas estão relacionadas com a carbonatação do C-S-H (71).



## 5.2 Degradação da Pasta de Cimento em Poços de Petróleo

A principal preocupação em termos de degradação dos materiais da estrutura de completação de poços como o tubo de revestimento e principalmente a pasta de cimento, é a possibilidade de fuga do CO<sub>2</sub> armazenado para a superfície em longo prazo.

Quando o CO<sub>2</sub> dilui-se em água ou salmoura (de aquíferos, águas subterrâneas ou águas pluviais infiltradas) ocorrem alterações químicas formando o ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), sendo uma solução extremamente agressiva para a pasta de cimento alcalina (7; 72).

A reação de degradação da pasta de cimento por ácido carbônico se caracteriza por frentes de reações químicas de carbonatação acelerada (Figura 5-2) (29; 30), nas quais se apresentam com estrutura de multi-camadas (29; 40). Observa-se que existem características próprias em cada uma das regiões do sistema devido às reações químicas que buscam a condição mais favorável de equilíbrio através da dissolução e precipitação de fases (6). As regiões resultantes do processo de degradação se formam devido às diferentes taxas de reação em cada uma delas, na qual apresentam uma variação de densidade, expansão volumétrica, dureza e porosidade definindo as características de cada região presente (30). A portlandita (Ca(OH)<sub>2</sub>) e o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) do cimento são progressivamente consumidos para produzir o carbonato de cálcio, sílica e água (29).

Devido à dissolução do Ca(OH)<sub>2</sub>, os íons Ca<sup>2+</sup> e OH<sup>-</sup> lixiviam para a solução dos poros, reagindo com o bicarbonato e íons carbonatos, precipitando o carbonato de cálcio, predominantemente em forma de calcita (7; 29; 30; 68; 70).

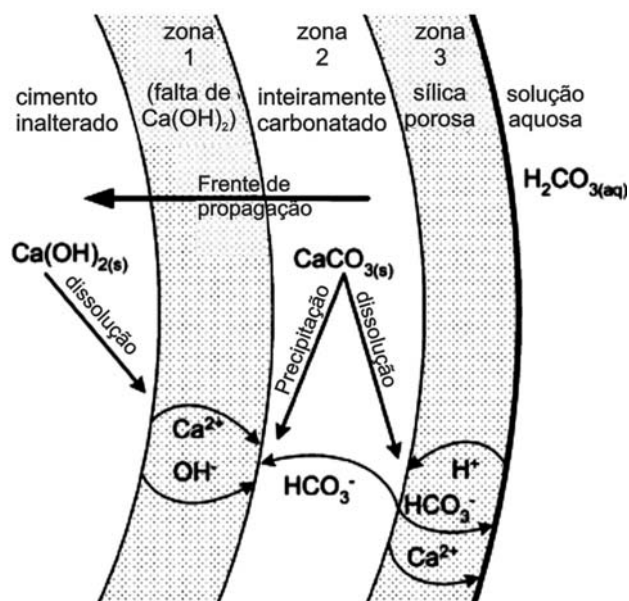


Figura 5-2: Esquema mostrando a dissolução e lixiviação do cálcio e a formação de distintas zonas na pasta de cimento (30).

Conforme Barlet-Gouedard *et al.* (2009) (28) a difusividade aparente ( $D_a$ ) da frente de carbonatação em uma pasta de cimento Classe-G na presença de uma solução saturada de  $\text{CO}_2$  ( $T=90^\circ\text{C}$ ,  $P=28\text{ MPa}$ ) é da ordem de  $D_a \sim 1,0 \times 10^{-11}\text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Portanto, é mais provável que a composição do fluido anular seja controlado pela fase  $\text{CaCO}_3/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  ao invés da fase  $\text{Ca}(\text{OH})_2/x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ . Além disso, é sabido que o aço carbono passiva em soluções cujo pH é tamponado pela portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), ou seja, a corrosão do aço pela solução presente nos poros da pasta de cimento em equilíbrio com os hidratos da pasta de cimento não é um problema, devido a passivação do aço carbono.

Note-se que Kutchko *et al.* (2008) (27) mediu uma menor reatividade para a pasta de cimento de Classe-H nos estágios iniciais, em baixa temperatura ( $50^\circ\text{C}$ ), mas com uma pressão similar (30,3 MPa). Esses autores sugeriram uma passivação da pasta de cimento para além de três meses de exposição. Para este cenário, e se a calcita não pode ser lixiviada, é mais provável que a composição do fluido anular seja controlada apenas pela fase  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ .

### 5.2.1 Precipitação do Carbonato de Cálcio na Pasta de Cimento

O carbonato de cálcio mais comum após a carbonatação da pasta de cimento é a calcita, que tem estrutura hexagonal-R e escalenoédrica-hexagonal e pode se apresentar de variadas formas (Figura 5-3a), sendo predominante incolor. O outro carbonato que pode ser formado é a aragonita, que tem estrutura ortorrômbica e bipiramidal (Figura 5-3b) e sendo também de coloração incolor.

A aragonita é menos estável do que a calcita e muito menos comum. Os cristais formam-se geralmente na pasta de cimento submerso em soluções contendo  $\text{CaCO}_3$  dissolvido, formando-se sobre os cristais de calcita, sendo estes os cristais mais superficiais formados na pasta de cimento. Após a precipitação de calcita e aragonita, os fragmentos dos minerais desagregam-se sob a forma de pó (7; 73).

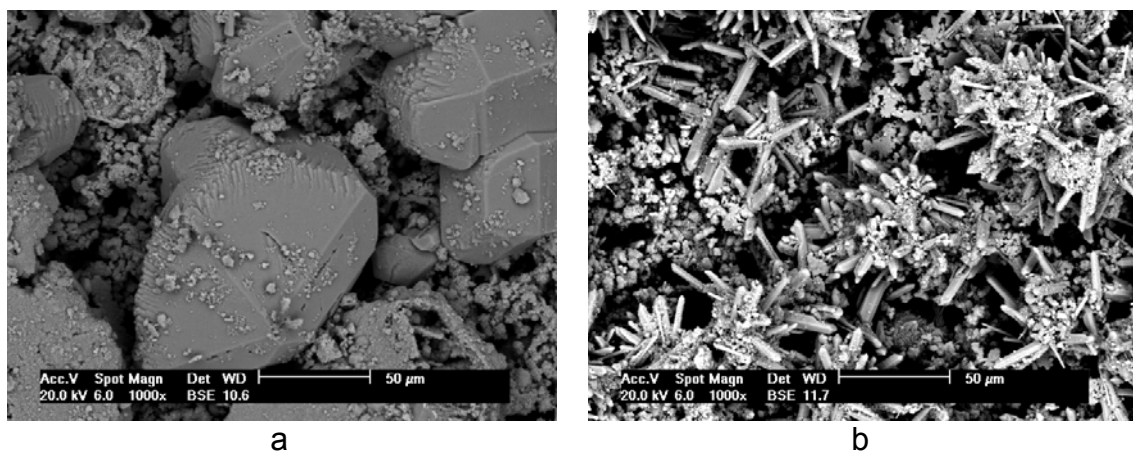


Figura 5-3: Formação de minerais de carbonato de cálcio: (a) calcita e (b) aragonita na pasta de cimento Portland Classe G, após 7 dias de carbonatação por  $\text{CO}_2$  supercrítico em  $150^\circ\text{C}$  e 10 MPa (74).

### 5.3 Degradação da Interface Pasta de Cimento-Aço

A integridade de aderência das interfaces da pasta de cimento de completção com o tubo de revestimento e a formação rochosa é considerada um fator preponderante para a integridade do sistema de selamento do poço (75). Porém, um dos preferenciais percursos de fluxo (gás e fluído) ocorre ao longo das interfaces

cimento-tubo e cimento-rocha, pois a microestrutura da pasta de cimento apresenta baixa permeabilidade, na ordem de  $10^{-20}$  m<sup>2</sup>, não demonstrando um significativo fluxo quando não apresenta nenhum tipo de degradação (55; 72; 76).

Em estudo recente Carey *et al.* (2007) (9) analisaram testemunhos de pasta de cimento (Figura 5-4) extraídos a 6 metros acima da rocha selo de um poço de petróleo que foi exposto ao CO<sub>2</sub> supercrítico por 30 anos, na unidade de Sacroc no Texas, EUA. Na análise da pasta de cimento identificaram a migração do CO<sub>2</sub> devido à presença de duas zonas distintas de carbonatação correspondentes às interfaces. Na interface cimento-tubo identificaram uma camada escura (1-3 mm) com a presença de carbonato de cálcio (calcita e aragonita), halita (NaCl) e poucos componentes amorfos. Na interface cimento-rocha foi identificado, uma camada laranja (1-10 mm) com a presença de CaCO<sub>3</sub> (calcita, aragonita e vaterita), NaCl e substancial quantidade de componentes amorfos residuais de alumino-sílica com elevada porosidade.



Figura 5-4: Testemunho de pasta de cimento extraído de um poço da unidade de Sacroc no Texas, EUA, o qual foi exposto ao CO<sub>2</sub> supercrítico por 30 anos (9).

A fim de complementar a análise de campo em Sacroc no Texas, outro estudo foi realizado por esse mesmo grupo de pesquisa (77) no qual foi investigada em laboratório a corrosão da interface aço-pasta de cimento em solução salina com o CO<sub>2</sub>. Neste estudo os autores concluíram que o aço foi mais reativo que o cimento, ocorrendo uma acumulação de carbonato de ferro na interface. A Figura 5-5 mostra a dissolução do ferro e formação do filme de carbonato de ferro na superfície do aço em interface com uma pasta de cimento Portland (77).

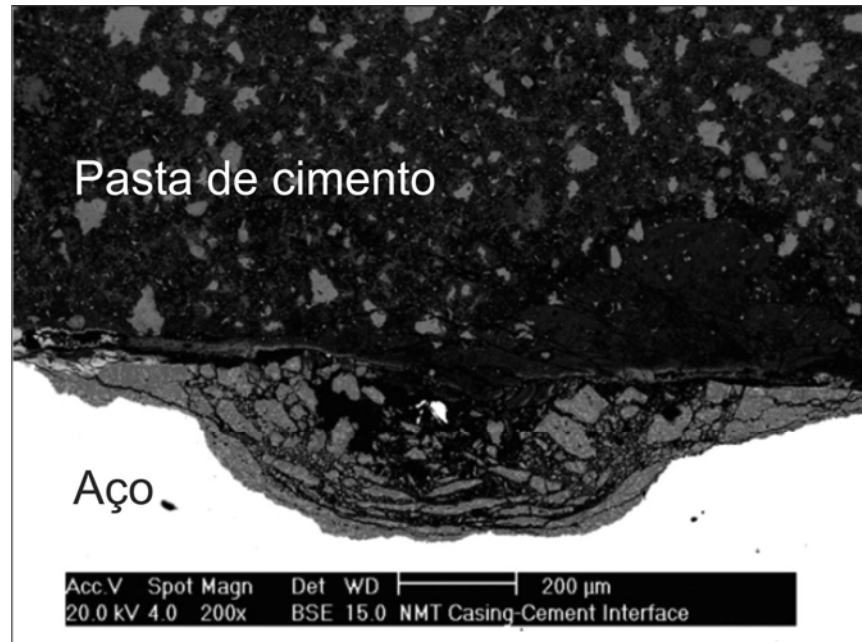


Figura 5-5: Microscopia da dissolução do aço (abaixo, cor brilhante) adjacente a pasta de cimento (cinza, com pontos brilhantes). A dissolução do aço é preenchida com a deposição de carbonato de ferro (77).

## 6 CORROSÃO DO AÇO NA PRESENÇA DE CO<sub>2</sub>

O estudo da corrosão do aço envolvendo a presença de CO<sub>2</sub> supercrítico é recente. Embora o estudo da corrosão do aço na presença de CO<sub>2</sub> em solução aquosa a pressão atmosférica tenha sido investigado por muitos anos, ainda há incertezas sobre os seus mecanismos.

A corrosão do aço envolve, entre outros mecanismos, a deposição de filmes de produtos de corrosão na superfície do aço. A precipitação de filme de carbonato de ferro (siderita) pode promover a desaceleração do processo de corrosão do aço, dependendo de suas características, tais como espessura, morfologia, taxa de precipitação e etc. A formação desse filme é principalmente afetada pela concentração de ferro na solução, relação volume de eletrólito por área exposta do aço, temperatura, pH (presença ou não de carbonatos alcalinos), pressão parcial de CO<sub>2</sub>, microestrutura do aço, salinidade e composição química do eletrólito (5; 14; 15; 21; 78; 79).

### 6.1 Reação de Precipitação da Siderita

Na corrosão do aço carbono por CO<sub>2</sub>, quando as concentrações de íons de ferro e de carbonato excedem o limite da solubilidade, o carbonato de ferro precipita (Equação 6-1).



A tendência da formação do carbonato de ferro está relacionada com o fator de saturação definida na Equação 6-2 (17; 26; 80).

$$S = \frac{c_{Fe^{2+}} c_{CO_3^{2-}}}{K_{sp}} \quad 6-2$$

onde,  $K_{sp}$  é o limite de solubilidade de  $FeCO_3$ ,  $c_{Fe^{2+}}$  é a concentração de  $Fe^{2+}$  e  $c_{CO_3^{2-}}$  é a concentração de  $CO_3^{2-}$ .

Quando o carbonato de ferro precipita na superfície do aço ocorre a desaceleração do processo de corrosão do aço, devido à formação de uma barreira (carbonato de ferro) para a difusão iônica (26).

Segundo Johnson *et al.* (1991) (80) o crescimento do filme de carbonato de ferro depende da taxa de precipitação ( $R_{FeCO_3}$ ), descrito na Equação 6-3. Quanto maior é a precipitação de carbonato de ferro, maior é a densidade e a espessura do filme.

$$R_{FeCO_3(s)} = \frac{A}{V} f(T) K_{sp} f(S) \quad 6-3$$

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

Porém no processo de precipitação do filme de  $FeCO_3$  pode haver a ocorrência de vazios entre a superfície do aço e o filme de carbonato de ferro. No caso, se a taxa de precipitação de  $FeCO_3$  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 (26). Nesic *et al.* (2003) (26) propuseram a Equação 6-4 que descreve a cinética de crescimento do filme e a conservação de massa do carbonato de ferro.

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

onde,  $c_{FeCO_3(s)}$  é a concentração de  $FeCO_3$  ( $kmol/m^3$ ),  $t$  é o tempo (segundos),  $x$  é a distância (metros) e  $R_{FeCO_3(s)}$  é a taxa de precipitação do  $FeCO_3$ .

Remita *et al.* (2008) (11) propuseram sete processos físico-químicos envolvidos no processo de corrosão do aço por  $CO_2$ , apresentados na Figura 6-1, nos quais são os seguintes: as duas reações eletroquímicas heterogêneas que ocorrem durante a corrosão do aço ((I) e (II)), as dissociações homogêneas do  $CO_2$  dissolvido ((V) e (VI)) e da água (VII), a precipitação heterogênea da siderita (III), e a dissolução heterogênea do  $CO_2$  gasoso (IV).

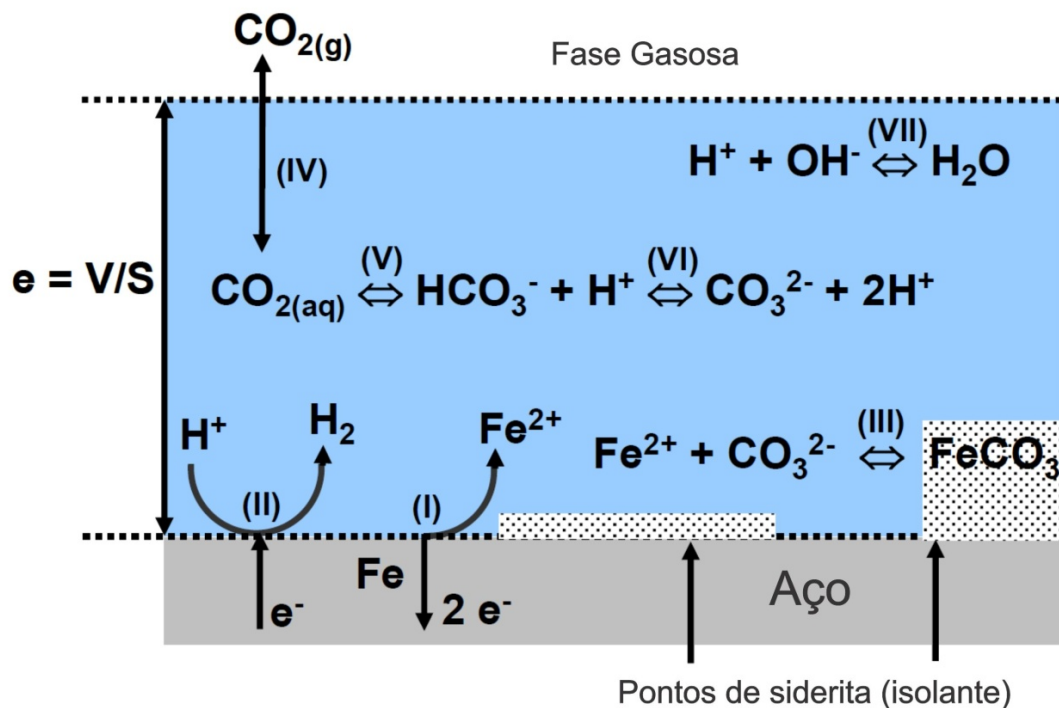


Figura 6-1: Mecanismos de corrosão do aço em uma solução desoxigenada contendo  $CO_2$  (11).

A Tabela 6-1 apresenta um resumo das possíveis reações que podem estar envolvidas no processo de corrosão do aço em presença do  $CO_2$  dissolvido em água.



Tabela 6-1: Reações envolvidas na corrosão do aço em uma solução desoxigenada contendo CO<sub>2</sub> (11; 22; 81).

Processo	Equação
I-Dissolução Anódica	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
II-Reação Catódica	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
III-Precipitação da Siderita (pH > 7) (11; 22) Ou, Precipitação da Siderita (pH < 7) (81)	$\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{FeCO}_3$ $\text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{FeCO}_3 + \text{H}^+$
IV-Dissolução do CO <sub>2</sub> gasoso	$\text{CO}_{2(\text{g})} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{aq})}$
V-Primeira dissociação ácida	$\text{CO}_{2(\text{aq})} \leftrightarrow \text{HCO}_3^{2-} + \text{H}^+$
VI-Segunda dissociação ácida	$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$
VII-Dissociação da água	$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$

A Figura 6-2 apresenta o difratograma do carbonato de ferro formado na superfície do aço carbono P110 (0,31% em massa de C) em 70°C de temperatura (82). De acordo com Yin et al. (2009) (82) nesta temperatura foi identificado somente o FeCO<sub>3</sub>, porém muitos outros produtos de corrosão podem ser precipitados na superfície do aço em diferentes temperaturas, como por exemplo, a magnetita em altas temperaturas. O difratograma do FeCO<sub>3</sub> apresenta dois principais picos em termos de intensidade, sendo eles em 33,52 graus ( $d_{\text{hkl}} = 2,79$ ) e 25,41 graus ( $d_{\text{hkl}} = 3,59$ ).

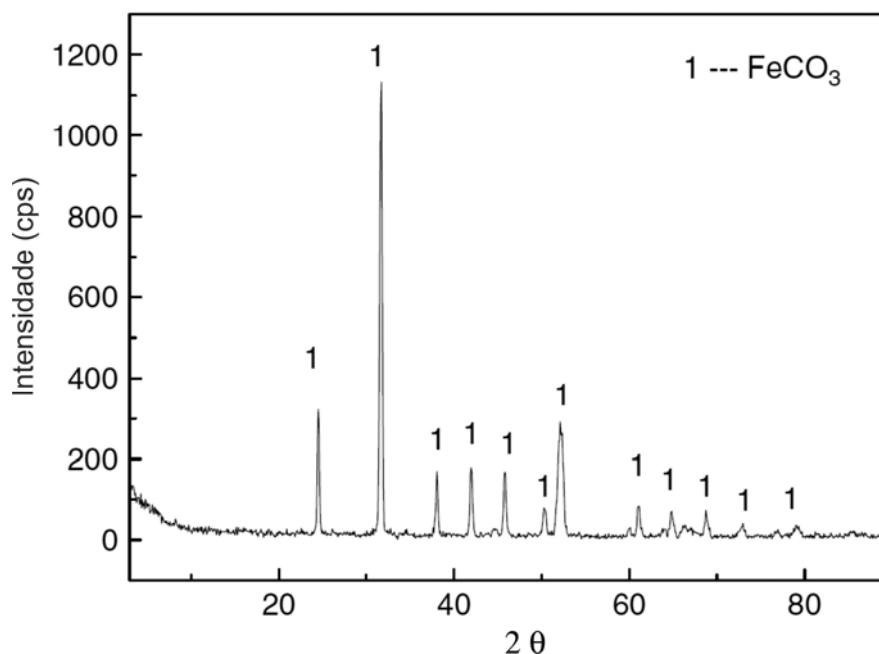


Figura 6-2: Difração de Raios-X da camada de produtos de corrosão após reação em 70°C de temperatura no aço carbono P110 (82).

A formação do filme de carbonato de ferro na superfície do aço carbono X65 (0,04% em massa de C) pelo tempo de reação também foi identificada por difração de raios-X (Figura 6-3) para diferentes tempos de reação. Segundo Li *et al.* (2008) (83) não há a formação do carbonato de ferro até 24 horas de reação.

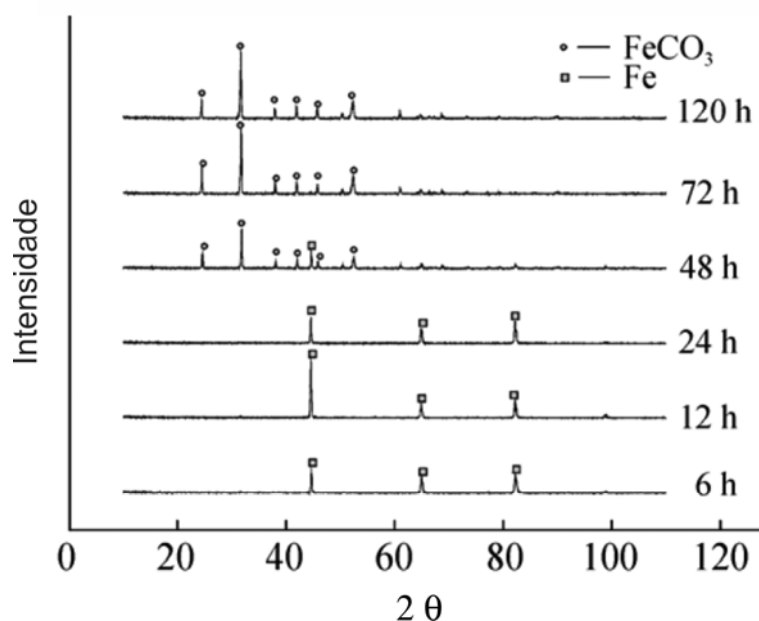


Figura 6-3: Espectros de DRX da formação do filme de produtos de corrosão na superfície do aço carbono X65 (83).

## 6.2 Efeito da Temperatura na Corrosão por CO<sub>2</sub>

Em temperaturas abaixo de aproximadamente 75°C (dependendo da solução) a precipitação do carbonato de ferro é lenta (5; 17; 18; 20; 79; 82). Além disso, em baixas temperaturas (<75°C), devido à alta solubilidade do carbonato de ferro, os filmes de produtos de corrosão são geralmente porosos e dissolutos, levando ao aumento das taxas de corrosão (20; 82). Outro fator que pode aumentar as taxas de corrosão em baixas temperaturas nos aços ferríticos-perlíticos em meio de solução aquosa é a dissolução da ferrita presente na perlita. Esse processo deixa remanescente a cementita (Fe<sub>3</sub>C) com baixa solubilidade na superfície do aço, dificultando a precipitação do filme de carbonato de ferro na superfície do aço (18). Em temperaturas acima de aproximadamente 75°C há uma tendência de formação

de um filme de carbonato de ferro mais íntegro, mais compacto, denso e aderente sobre a superfície do aço, resultando em mais proteção para o metal. A formação do carbonato de ferro promove a redução das taxas de corrosão (cerca de 10x em relação à taxa de corrosão inicial), e de acordo com a literatura, este filme pode ser formado em poucas horas (aproximadamente 24 horas) (5; 17; 18; 20; 79; 82).

De acordo com Yin *et al.* (2009) (82), a temperatura influencia na morfologia da siderita e a espessura do filme na superfície do aço carbono P110 (0,31% em massa de C) (Figura 6-4) durante a corrosão na presença de CO<sub>2</sub> (P<sub>CO2</sub> = 4 MPa) em solução, a qual está diretamente correlacionada com as taxas de corrosão (Figura 6-5). Eles verificaram que em temperaturas acima de aproximadamente 75°C a taxa de corrosão tende a permanecer constante ao longo do tempo.

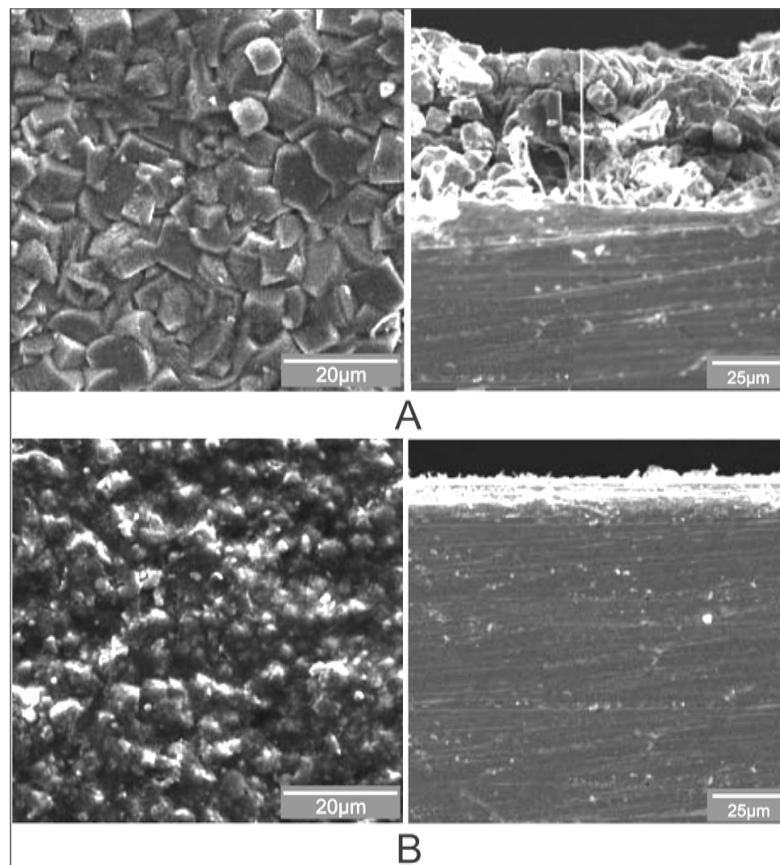


Figura 6-4: Morfologia do filme de produtos de corrosão formados em várias temperaturas: (A) 50°C e (B) 180°C, no aço carbono P110 (82).

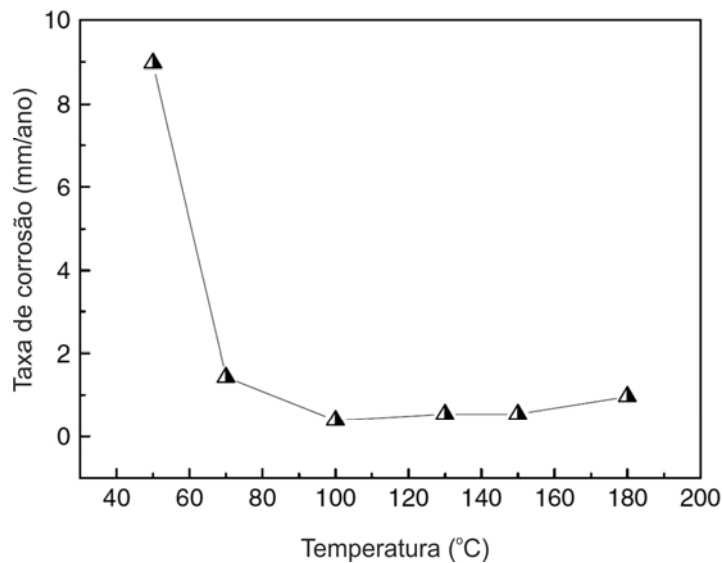


Figura 6-5: Influência da temperatura nas taxas de corrosão do aço carbono P110 (82).

### 6.3 Efeito da Água de Formação na Corrosão por CO<sub>2</sub>

As águas de formação geológica geralmente têm presente em sua composição íons de cálcio, sódio, cloreto, magnésio, potássio e etc. A corrosão do aço carbono por CO<sub>2</sub> em contato com águas de formação pode alterar a composição química do filme de produtos de corrosão. Estudos sobre a corrosão do aço por CO<sub>2</sub> realizados por grupos de pesquisa na China (20; 21; 84; 85) com soluções tipo água de formação, mostram a precipitação de carbonatos complexos na superfície do aço, descrito a seguir.

Zhao *et al.* (2005) (85) mencionaram que a adição de Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> em solução saturada de CO<sub>2</sub> resulta na transformação dos produtos de corrosão de FeCO<sub>3</sub> para Fe(Ca, Mg)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, aumentando a espessura e a chance do filme de produtos de corrosão fraturar.

Conforme Zang *et al.* (2006) (21) uma solução de água de formação (tipo *brine*) (contendo cálcio, magnésio e outros) com baixa concentração de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (pH 5,5), em condições estáticas (P<sub>CO2</sub> = 0,3 MPa e T = 65 °C), o processo de corrosão leva a precipitação da siderita. Contudo, a mesma solução com alta concentração de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (pH 7) o processo de corrosão leva a precipitação do carbonato Fe(Ca,

Mg)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, que, segundo eles, proporciona maior proteção para a superfície do aço, diminuindo as taxas de corrosão.

Esses autores também observaram que a taxa de corrosão em condições dinâmicas é obviamente maior do que as condições estáticas em baixa alcalinidade da solução. No entanto, em alta alcalinidade, a diferença da taxa de corrosão entre as condições dinâmicas e estáticas não é óbvia.

Cui *et al.* (2006) (20) realizaram experimentos em soluções saturadas com CO<sub>2</sub> supercrítico contendo CaCl<sub>2</sub> e NaHCO<sub>3</sub> (P<sub>CO2</sub> = 8,7 MPa; pH 5). Eles também observaram a formação de carbonatos complexos de (Fe, Ca)CO<sub>3</sub>, e quantidades limitadas de FeOOH na superfície dos aços carbono P110 (0,26% em massa de C), J55 (0,19% em massa de C) e N80 (0,24% em massa de C).

Segundo Wu *et al.* (2004) (84), a análise de DRX do filme de produtos de corrosão da superfície do aço carbono N80 (0,24% em massa de C) com fluxo de CO<sub>2</sub> (P<sub>CO2</sub> = 0,5 MPa) e adição de CaCl<sub>2</sub> e NaHCO<sub>3</sub> em solução, mostrou que a fase principal também foi um carbonato complexo de (Fe, Ca)CO<sub>3</sub> e uma quantidade limitada de FeOOH (Figura 6-6). Eles relataram que o aumento da estabilidade do filme de carbonato complexo é em função do tempo de exposição ao meio.

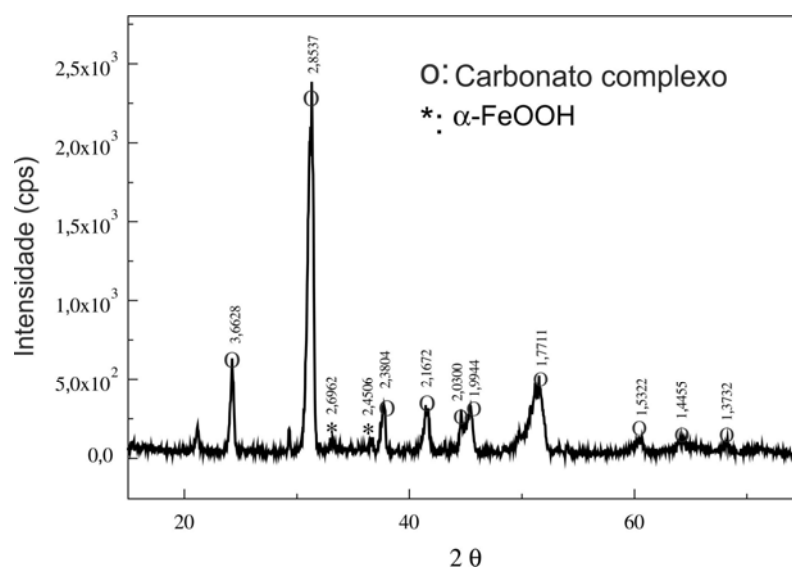


Figura 6-6: Espectro de DRX do filme formado na superfície do aço carbono N80, com indicação da distância interplanar de cada pico (84).

#### 6.4 Efeito do pH na Corrosão por CO<sub>2</sub>

Segundo Moiseeva e Kuksina (2003) (23), o pH da solução aumenta com o tempo devido ao aumento da concentração de OH<sup>-</sup>, após a pré-passivação do aço carbono. Eles apontam que a formação de siderita ocorre em um pH 7±1 e em um intervalo de potencial redox entre -500 mV/ECS e -600 mV/ECS.

Mora-Mendoza e Turgoose (2002) (86) realizaram estudos eletroquímicos em um aço baixo carbono em condições de P<sub>CO2</sub> = 0,1 MPa, T = 25°C, pH 3,8 e mediram um potencial de equilíbrio (E<sub>Fe/FeCO<sub>3</sub></sub>) equivalente aos autores acima mencionados para a formação de siderita, de aproximadamente -651 mV/ECS. A Figura 6-7 mostra as duas diferentes evoluções do potencial livre de corrosão (E<sub>corr</sub>) em função do tempo para cada condição de pH inicial. Inicialmente, as curvas mostram uma grande diferença nos valores de E<sub>corr</sub>, mas ao longo do tempo os valores de E<sub>corr</sub> tendem a igualar-se.

Simard *et al.* (1997) (22) analisaram o efeito da adição de NaHCO<sub>3</sub> na formação do filme de óxido na superfície do aço baixo carbono. Note-se que a adição de NaHCO<sub>3</sub> aumenta a quantidade de carbonatos alcalinos em solução e, portanto, o pH. Segundo eles, a corrente anódica na região passiva é ligeiramente dependente da concentração de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. No entanto, na região de dissolução ativa (oxidação do ferro) há a formação de complexos de ferro. De acordo com esses autores, a formação de complexos de ferro é possível através da reação global dada pela Equação 6-5, com o equilíbrio entre as espécies iônicas dissolvidas indicado pela Equação 6-6, e a precipitação de FeCO<sub>3</sub>(s) é formada pela alta concentração de carbonatos alcalinos em solução pelas concentrações de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Equação 6-7).

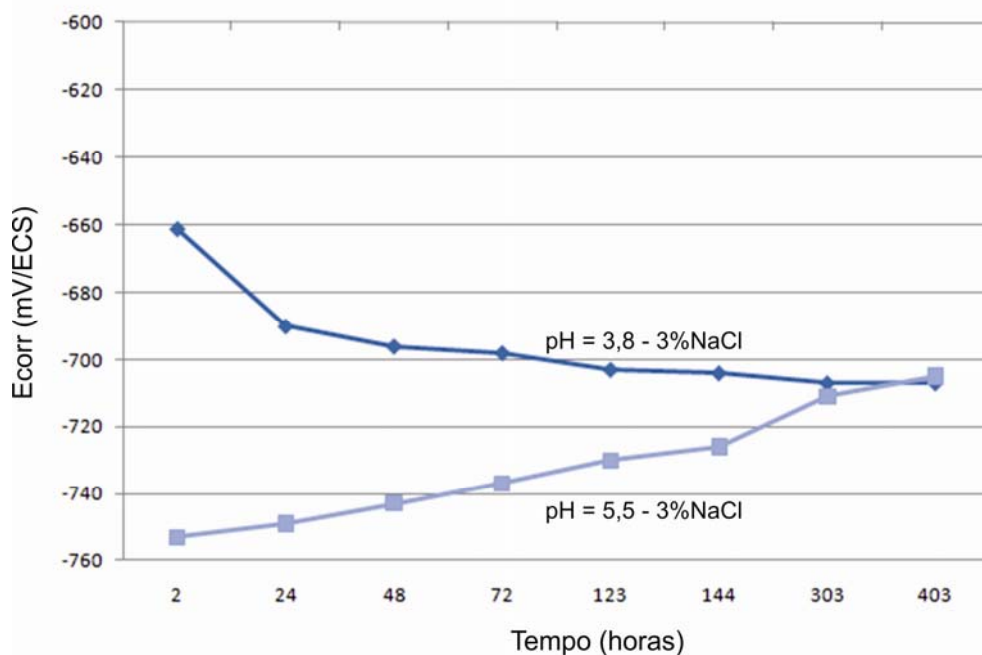


Figura 6-7: Gráfico do E<sub>corr</sub> versus Tempo da corrosão do aço em solução com CO<sub>2</sub> e NaCl (86).



Além disso, segundo Videm e Koren (1993) (15) para as concentrações de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> acima de 0,1 M, o aço baixo carbono exibe um estado de passividade acima de um potencial crítico em soluções livres de cloretos.

O extenso trabalho de Gray *et al.* (1990) (5) sobre a corrosão do aço carbono N80 (0,26% em massa de C) em diferentes soluções em uma faixa de pH de 2 a 11, com e sem a presença de CO<sub>2</sub>, mostrou as diferenças entre as reações anódica e catódica em função do pH da solução. Através das curvas de polarização obtidas na análise (P<sub>CO2</sub> = 0,1 MPa e T = 25 ° C) é possível verificar a variação do E<sub>corr</sub> vs i<sub>corr</sub> e o perfil da reação redox em diferentes pH do eletrólito (Figura 6-8).

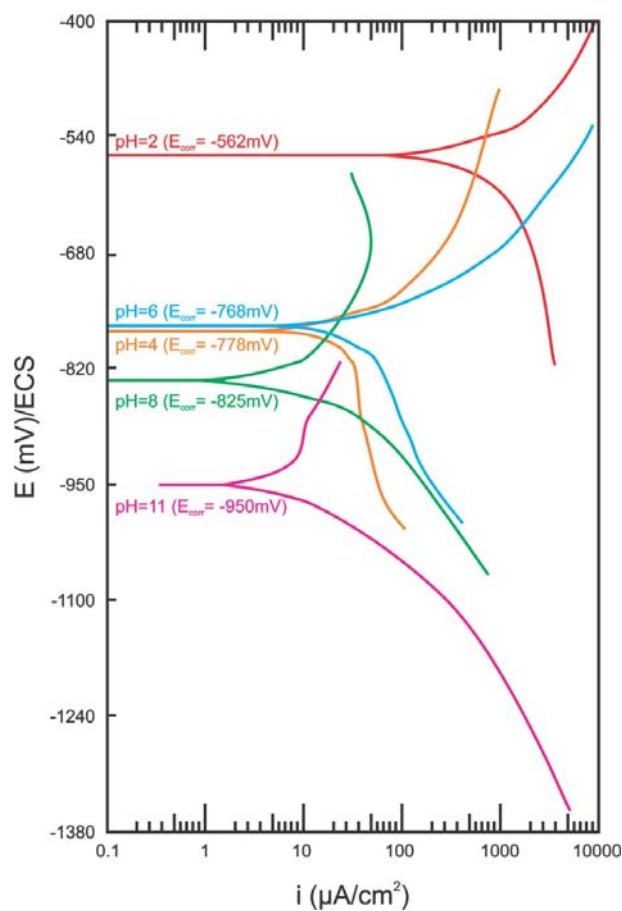


Figura 6-8: Gráfico potencial versus densidade de corrente em diferentes pH para o aço carbono (5).

Além disso, Gray *et al.* (1990) (5) relataram que, em pH de 2 a 4, a dissolução ativa do aço foi significativamente reforçada pela redução quimicamente controlada do  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ . No pH de 6 a 10, a dissolução do aço é reforçada pela redução de  $\text{HCO}_3^-$  (aq) (transferência de carga controlada). Mas, em um pH 6, a presença de  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  e  $\text{HCO}_3^-$  (aq) é equivalente, e um comportamento intermediário foi observado (pequena parada na curva catódica). Em um pH 8, o  $\text{HCO}_3^-$  é a espécie predominante em solução e, em um pH 11, o  $\text{CO}_3^{2-}$  é a espécie predominante, que, segundo Gray *et al.* (1990) (5) é consistente com a curva catódica (Figura 6-8). No entanto, um estudo mais recente de Remita *et al.* (2008) (11) indica que o aumento da velocidade da reação catódica com o  $\text{CO}_2$  é devido ao aumento da capacidade tampão do pH e não a redução do  $\text{CO}_2$  em si.

Conforme Foss *et al.* (2006) (25) ( $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}_2} = 0,1 \text{ MPa}$ ), a taxa de corrosão do aço baixo carbono em solução de salmoura é significativamente



reduzido em um pH elevado porque um denso e protetor filme de carbonato de ferro forma-se na superfície.

Trapp e Millero (2007) (87) avaliaram a oxidação em escala nanomolar do Fe(II) com  $O_2$  em função do pH, concentração de carbonato, força iônica e temperatura em soluções de NaCl. Eles determinaram as constantes de velocidade para a oxidação de ferro,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe(OH)^+$ ,  $Fe(OH)_2$  e  $Fe(CO_3)_2^{-2}$  com o oxigênio ao longo de um vasto leque de forças iônicas e temperaturas, usando salmoura de 0 a 50 °C de temperatura. Santana-Casiano *et al* (2006) (88) também estudaram a oxidação do Fe(II) simulando a água pura, estuários, e solução de água do mar em uma ampla gama de condições em baixas temperaturas. Segundo eles a alta concentração de  $CO_3^{2-}$  em solução (pH>7) faz com que a taxa de corrosão do ferro seja controlada pelos íons de  $Fe(CO_3)_2^{-2}$ . Em solução com um pH abaixo de 7, a taxa de corrosão do ferro é controlada pelos íons de  $Fe^{2+}$ .

King (1998) (89) analisou a taxa de oxidação de ferro usando uma solução de água salgada e água pura em diferentes pH. A Figura 6-9 mostra a especiação do óxido ferroso em água pura com a adição de  $NaHCO_3$ . É evidente que em um pH elevado a precipitação da siderita é mais provável, e os dados obtidos em água pura (Figura 6-9A) também indicam que o  $Fe(CO)_3$  é a espécie dominante em valores de pH acima de 8,0.

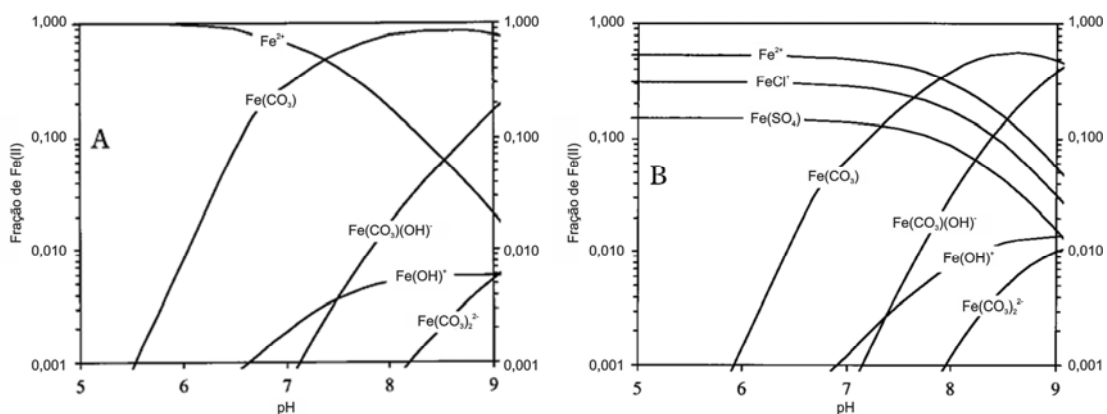


Figura 6-9: (A) A especiação do Fe(II) em água com a adição de  $NaHCO_3$ , (B) A especiação do Fe(II) em 0,7 M de NaCl e 0,03 M de  $Na_2SO_4$  com a adição de  $NaHCO_3$  (89).

De acordo com a literatura, conclui-se até o momento que a precipitação do filme de carbonato de ferro na superfície do aço é favorecida em soluções de pH elevado, uma vez que a solubilidade da siderita decresce com os carbonatos alcalinos em solução (com a adição de  $\text{NaHCO}_3$ ). Em soluções contendo  $\text{Ca}^{2+}$  e/ou  $\text{Mg}^{2+}$ , um carbonato complexo de Fe com Ca e Mg é formado preferencialmente.

## 6.5 O Efeito da Microestrutura do Aço na Corrosão por $\text{CO}_2$

A microestrutura tem um efeito importante sobre a formação do filme de produtos de corrosão na superfície do aço. A aderência do filme de produtos de corrosão e, portanto, sua proteção fornecida ao aço, tem sido muitas vezes relacionada com a presença da cementita e a sua morfologia (lamelar, globular, etc.) na microestrutura do aço. A cementita pode ancorar o filme de produtos de corrosão na superfície do aço, e, por conseguinte, a espessura das lamelas e a distribuição da cementita são fatores importantes a serem considerados (18). No entanto, o acúmulo de cementita no filme de produtos de corrosão do aço tem sido indicado como a causa do aumento da taxa de corrosão ao longo do tempo de exposição para aços ferríticos-perlíticos (86; 90).

Segundo alguns autores (18; 91-93) os aços normalizados com microestrutura ferrítica-perlítica são mais resistentes à corrosão, pois o filme de produtos de corrosão é mais aderente, compacto e espesso, que para os aços temperados e revenidos com uma microestrutura martensítica. Este fato ocorre devido ao efeito de ancoramento proporcionado pela cementita ao filme de produtos de corrosão preferencialmente em aços com microestrutura ferrítica-perlítica.

Segundo Paolinelli *et al.* (2008) (93) a melhor resistência à corrosão dos aços recozidos com microestrutura ferrítica-perlítica é atribuída ao aumento na concentração de íons de ferro nas lamelas de cementita das antigas colônias de perlita.

Porém, segundo Al-Hassan *et al.* (1998) (94) a taxa de corrosão do aço

aumenta com o teor de carbono. Para aços carbono, as diferentes taxas de corrosão são atribuídas à forma e à distribuição da ferrita e da cementita resultantes de tratamentos térmicos. Eles propuseram uma equação para calcular a taxa de corrosão do aço levando em consideração entre outros fatores a microestrutura do aço na corrosão por CO<sub>2</sub> (Equação 6-8).

$$TC = C pH^{-1,33} (P_{CO_2})^{0,67} e^{-Q/kT} \quad 6-8$$

onde TC é a taxa de corrosão, P<sub>CO<sub>2</sub></sub> é a pressão parcial, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e Q é a energia de ativação para a reação de corrosão e, C é a constante relacionada com a microestrutura do aço.

No entanto, os autores não dão uma explicação para justificar os valores da constante C obtido para a mesma composição química e diferentes tratamentos térmicos do aço. Como exemplo, o aço API 5L X-52 com a microestrutura ferrítica/perlítica apresentou uma taxa de corrosão 31 vezes maior que o mesmo aço quando recozido com a mesma microestrutura. Além disso, o aço UNS G10800 (AISI 1080) com uma microestrutura totalmente perlítica, a constante C foi de 76 vezes maior para as amostras recozidas do que para as amostras normalizadas.

A microestrutura desempenha um papel importante na resistência a corrosão do aço carbono em ambientes contendo CO<sub>2</sub>, embora as informações disponíveis na literatura atualmente sejam ainda controversas sobre este assunto.

## 6.6 O Efeito da Composição Química do Aço na Corrosão por CO<sub>2</sub>

Pequenas quantidades de cromo (0,5% à 3% em massa) podem oferecer maior resistência à corrosão dos aços de baixa liga em meios contendo CO<sub>2</sub>, promovendo a formação de uma película de óxido de cromo estável e protetora (18; 95).

O efeito do cromo nas taxas de corrosão é ilustrado na Figura 6-10.

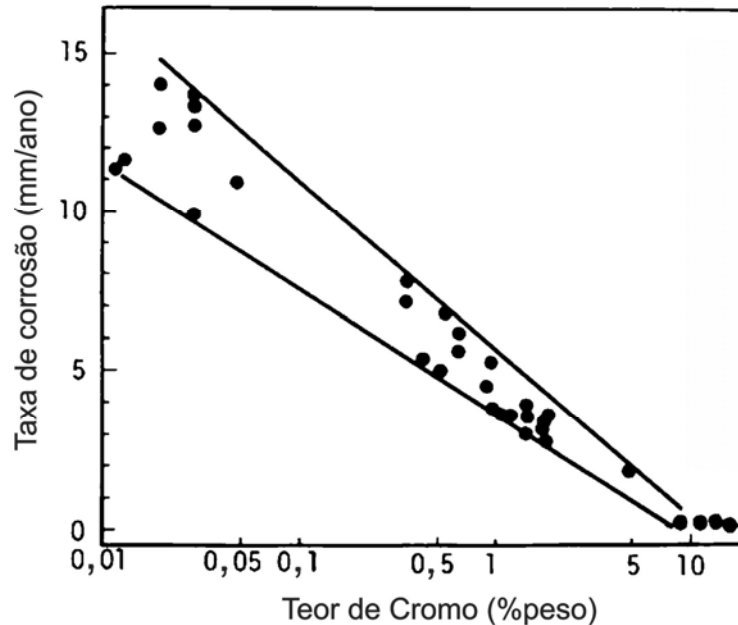


Figura 6-10: Efeito do teor de cromo do aço na taxa de corrosão em água do mar artificial. Pressão parcial de CO<sub>2</sub> de 0,45 MPa, em uma temperatura de 60°C, em 150h de ensaio e uma velocidade de fluxo de 2,5 m/s (95).

Segundo a revisão de Kermani *et al.* (2003) (18) a quantidade de cromo de 3% em massa provou oferecer uma redução de 10 vezes na velocidade de corrosão, mostrando que uma quantidade de 1,5% de cromo não foi suficiente para garantir esse nível de resistência. Em vista disso, o teor ideal de cromo não foi determinado, embora um teor entre 2% a 3% de cromo foi considerado o suficiente para alcançar uma melhoria na resistência à corrosão do aço. Além disso, a resistência fornecida pelo cromo pode ser otimizada em aços micro-ligados contendo V, Ti, Mo e Nb em solução sólida na matriz, a fim de evitar a formação da cementita na microestrutura do aço. Para atendimento dos requisitos de resistência e tenacidade do aço micro-ligado foi necessário o refinamento do tamanho dos grãos por meio da adição de silício (0,3-1%) para a formação da bainita em aços normalizados. Eles concluem que um aço micro-ligado com Cr, Si, Mo, V, e Cu é a composição mais promissora em termos de resistência à corrosão e propriedades mecânicas. A Figura 6-11 mostra a influência da adição de diferentes elementos de liga na taxa de corrosão do aço microligado.

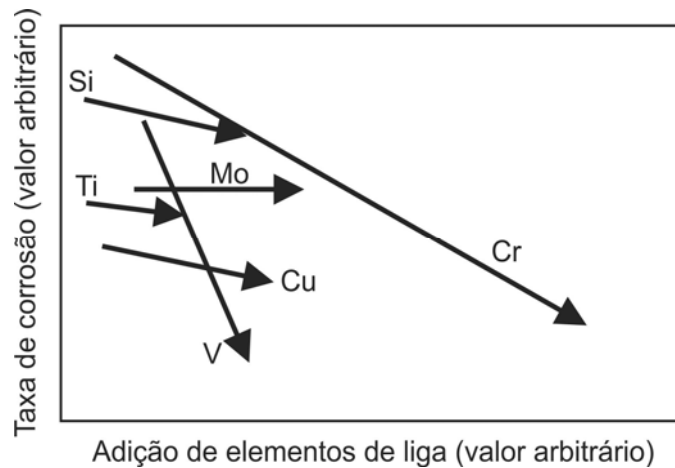


Figura 6-11: Apresentação esquemática do efeito relativo dos elementos de liga na taxa de corrosão do aço microligado (18).

Segundo Zhang *et al.* (2005) (96) o mecanismo de dissolução anódica do aço inoxidável martensítico com 13% de cromo depende principalmente da temperatura. Aos 90°C de temperatura, a formação do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é preferencial oferecendo passivação ao aço. Porém com o aumento da temperatura, este filme perde a habilidade de passivação, dando então lugar a precipitação de  $\text{FeCO}_3$ , formando assim uma repassivação do aço (Figura 6-12).

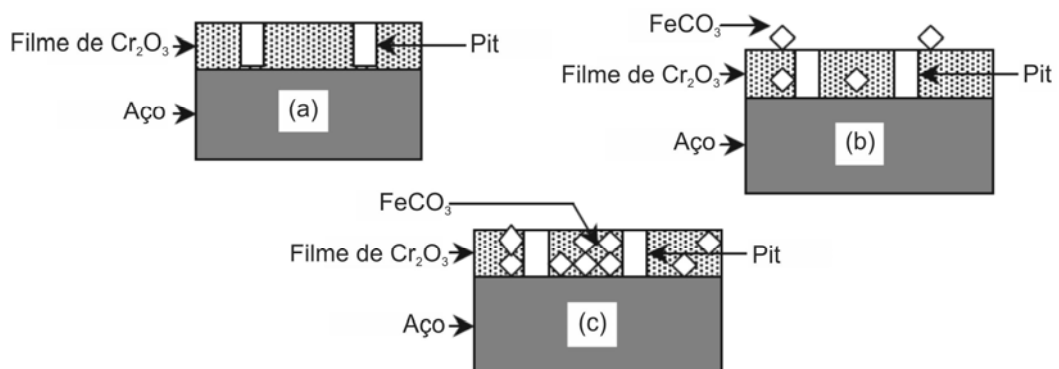


Figura 6-12: Diagramas esquemáticos da morfologia da superfície de diferentes temperaturas: (a) 90°C; (b) 120°C; (c) 150°C (96).

A empresa Vallourec e Mannesmann (97) realizou alguns ensaios de corrosão dos aços inoxidáveis martensíticos com 13%Cr e o Super 13%Cr (com baixo carbono com adições do Ni e Mo). A Figura 6-13 ilustra que ambos os aços

apresentam um aumento da taxa de corrosão com o aumento da temperatura, comportamento oposto ao observado nos aços carbono com microestrutura ferrítica-perlítica. Porém, com a adição de elementos de liga em pequenos teores (aço Super 13%Cr), como molibdênio e níquel, proporcionou um aumento na resistência à corrosão.

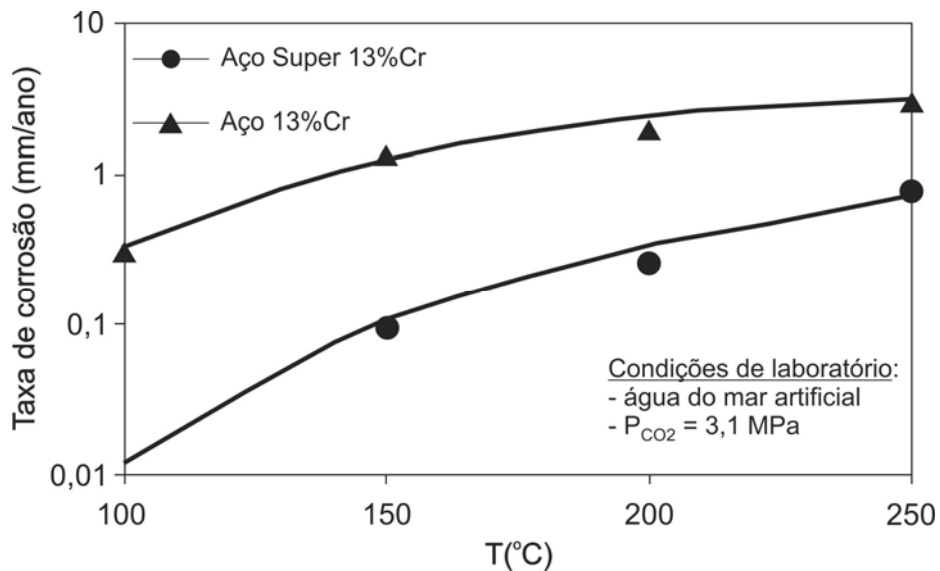


Figura 6-13: Gráfico de taxa de corrosão por temperatura dos aços 13%Cr e Super 13%Cr (97).

De acordo com Pfennig *et al.* (2009) (98) a corrosão por pites em aço com alto conteúdo de cromo (13%Cr) é o principal problema quando em contato com as águas de formação e CO<sub>2</sub>, no entanto as taxas de corrosão uniforme nestes aços são bastante moderadas em comparação a um aço ferrítico-perlítico.

## 6.7 Cinética de Corrosão do Aço com a Presença de CO<sub>2</sub>

Utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), Wu *et al.* (2004) (99) relataram que o desempenho do filme de proteção formado na superfície do aço foi reforçada com o aumento do tempo de exposição, porque a resistência à transferência de carga (R<sub>ct</sub>) na interface eletrodo-eletrólito se torna maior. Mora-Mendoza e Turgoose (2002) (86) (P<sub>CO2</sub> = 0,1 MPa; pH 3,8; 1000 rpm) mostraram que as taxas de corrosão tiveram uma queda inicial, porém logo em seguida aumentam novamente com o tempo de exposição. Em curtos tempos (0-18 h) há um

crescimento rápido da siderita na superfície do aço, mas em longos tempos (18-300 h) o acúmulo da cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) na superfície do aço aumenta a capacitância da dupla camada (aumento da área catódica), e a taxa de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) é maior ( $i_{\text{corr}} \sim 1/R_{\text{ct}}$ ). Esse comportamento também pode ser relacionado ao uso de eletrodo de disco rotatório (EDR) nos experimentos, no qual poderia promover a remoção de siderita.

Li *et al.* (2008) (83) também usaram a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para analisar os mecanismos de corrosão do aço na presença de  $\text{CO}_2$ . Eles relatam a formação de três filmes de corrosão na superfície do aço. Segundo estes autores, na fase inicial, a ferrita dissolveu-se e a cementita não permanecendo com o esqueleto da sua estrutura. Então, os íons de  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$  difundiram-se através do filme poroso da cementita, reagindo com o aço para formar um segundo filme. Este segundo filme é compacto e aderente à camada inicial da formação da siderita. Segundo os autores, a formação completa do filme protetor na superfície do aço ocorre após 24 horas de reação, conforme foi indicado pela impedância em baixa frequência que aumentou com o decorrer do tempo de exposição.

Remita *et al.* (2008) (11) estudaram o fenômeno da corrosão com a aplicação de diferentes relações V/S (volume do eletrólito/área da superfície de aço). Eles mostraram que a taxa de corrosão aumenta com o aumento da relação V/S porque a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  na solução se mantém baixa e, por conseguinte, a capacidade de tamponamento total da solução é maior.

### **6.7.1 Ação das espécies de carbono sobre a dissolução anódica do aço**

A curva de polarização anódica normalmente obtida no caso de ferro ou aço de baixa liga em meio ácido deaerado está representada esquematicamente na Figura 6-14.

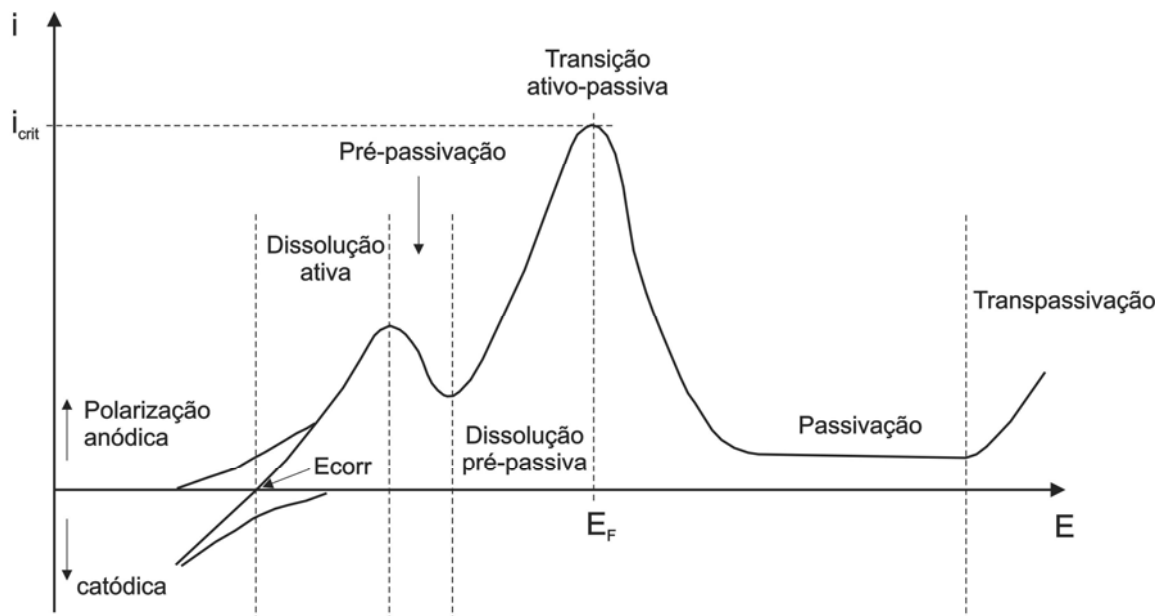


Figura 6-14: Curva de polarização típica de ferro em meio ácido deaerado (100).

Na curva de polarização típica do ferro (Figura 6-14) é possível observar as diferentes zonas na região anódica. Na zona de dissolução ativa o metal sofre uma dissolução crescente com o valor do potencial até a zona de pré-passivação seguida da dissolução pré-passiva, comportamento presente quando ocorre a formação de um pré-filme de passivação na superfície do metal. A partir de dado valor de potencial, conhecido como potencial de Flade,  $E_F$ , a corrente passa por um máximo (corrente crítica,  $i_{crit}$ ) e depois há uma diminuição apreciável do valor da densidade de corrente, instalando-se a passividade. A partir daí, por um intervalo de potenciais maior ou menor, a corrente se mantém praticamente constante, o que mostra que a mesma não está sendo comandada pelo potencial. Em potenciais mais elevados em geral acontece um novo aumento de corrente, que pode ser devido a vários fenômenos, como o estabelecimento de corrosão localizada, início de uma nova reação anódica como a liberação de  $O_2$  (oxidação da água), ou a transpassividade propriamente dita, que corresponde a transformação de um óxido que se formou sobre o metal durante a passividade em um íon solúvel ou em outro óxido, por sua vez solúvel.

Segundo Linter *et al* (1999) (101) o dióxido de carbono dissolvido acelera a dissolução de aços de baixa liga em solução aquosa por desestabilizar os filmes de



óxido que se formam. A desestabilização ocorre pela reação do óxido para produzir o carbonato de ferro e complexos de ferro dissolvido. De acordo com eles a formação desse complexo aumenta a taxa de dissolução de metais, em alto valor de pH.

Nesic *et al.* (1996) (102) estabeleceram relações entre o pH da solução com CO<sub>2</sub> dissolvido e a inclinação da reta Tafel na curva de polarização anódica. Eles dividiram três grupos em termos de mecanismo de corrosão, sendo então os que apresentam pH<4, os com pH>5 e os com 4<pH<5 (Tabela 6-2).

Tabela 6-2: Relação do pH com a inclinação da reta de Tafel na região anódica (102).

Solução	Inclinação da reta (curva anódica)
pH <4	20-35 mV/dec
4<pH<5	30-60 mV/dec
pH > 5	80-120 mV/dec

Segundo Nesic *et al.* (1996) (14) para pH entre 4 e 6 não observou-se um claro efeito sobre a reação de dissolução anódica do aço baixo carbono em solução com CO<sub>2</sub> (Figura 6-15). Uma conclusão similar foi alcançada por Videm (103).

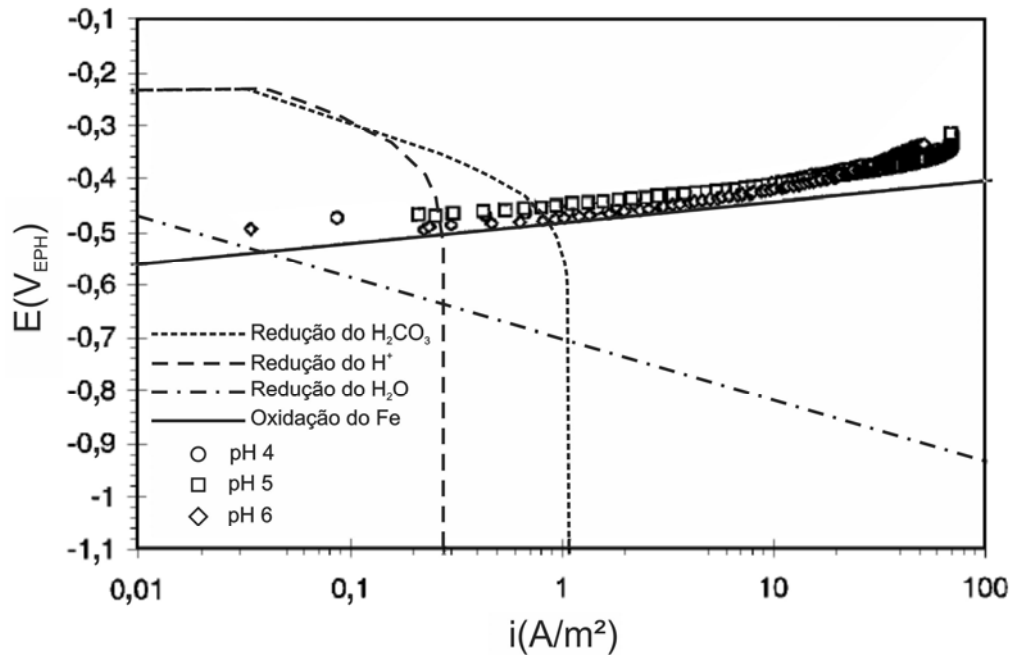


Figura 6-15: Efeito do pH sobre a reação de dissolução do ferro em solução de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e 3% de NaCl, em pressão e temperatura ambiente, em condições estáticas, usando um aço baixo carbono (14).

### 6.8 Modelos de Corrosão do Aço em Solução Salmoura Rica em CO<sub>2</sub>

Existem muitos modelos de previsão de corrosão do aço-carbono por CO<sub>2</sub> em pressão atmosférica. Um dos modelos mais difundidos na comunidade científica foi o proposto por Waard e Milliams em 1975 (104). Esse modelo empírico parece simples quando comparado com os mecanismos complexos que influenciam a corrosão do aço na presença de CO<sub>2</sub>; na verdade o modelo considera apenas a influência da temperatura e da pressão parcial de CO<sub>2</sub>, como mostrado na Equação 6-9. O modelo em questão prevê altas taxas de corrosão em comparação com os resultados obtidos na maioria dos estudos experimentais atuais. Esta diferença é atribuída ao fato que esse modelo omite os mecanismos fundamentais do processo de corrosão do aço, como a influência do pH e da precipitação da siderita na superfície do aço.

$$TC \left( \frac{mm}{ano} \right) = 7,96 - \frac{2320}{T + 273} - 0,00555T + 0,67 \log P_{CO_2} \quad 6-9$$

onde, TC é a taxa de corrosão do aço, em mm/ano; T é a temperatura, em graus Celsius; e  $P_{CO_2}$  é a pressão parcial de  $CO_2$ , em bar.

Somente anos depois, o modelo acima citado foi atualizado por Waard e Lotz (1993) (13), incluindo parâmetros importantes que influenciam os mecanismos de corrosão, como a formação do filme de produtos de corrosão (através da inserção do fator de escala), velocidade de fluxo, pH e outros, ver Figura 6-16. No entanto, o modelo foi construído com base em dados de campo limitados com um potencial incerto para extrapolação.

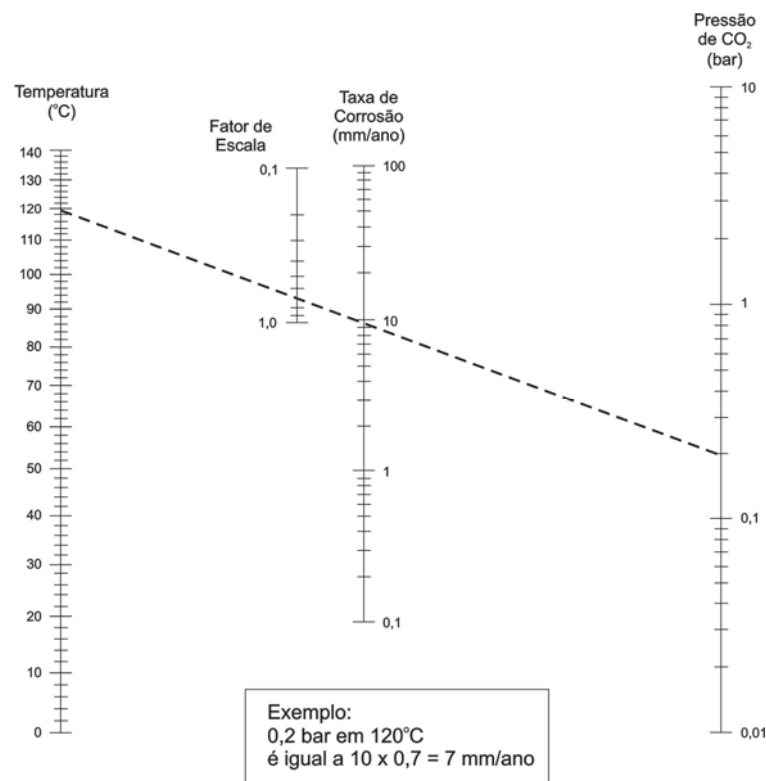


Figura 6-16: Monograma da corrosão do aço por  $CO_2$  (13).

Anos mais tarde, o modelo de Dayalan *et al* (1998) (17) adicionou vários parâmetros envolvidos no mecanismo de corrosão, entre eles: transferência de massa difusiva (Lei de Fick), as reações anódicas e catódicas, pressão, temperatura, pH, a dissociação do  $CO_2$ , formação da siderita e a transferência de massa através do filme de siderita, velocidade do fluido e outros. No entanto, o modelo não

considera a presença do filme de cementita na superfície do aço, a porosidade do filme de siderita e a corrosão por pite.

Em um estudo analítico abrangente proposto por Netic e Lee (2003) (26) a formação de um filme de siderita e a subsequente redução das taxas de corrosão são levadas em conta. Além das considerações propostas no trabalho de Dayalan *et al.* (1998) (17), eles acrescentaram aspectos sobre a porosidade, espessura e taxa de crescimento do filme de siderita. No entanto, este modelo também não considera a formação do filme de cementita como parte do processo de corrosão. A Figura 6-17 mostra o efeito do pH sobre as taxas de corrosão do aço ao longo do tempo, calculadas pelo modelo de Netic e Lee (2003) (26).

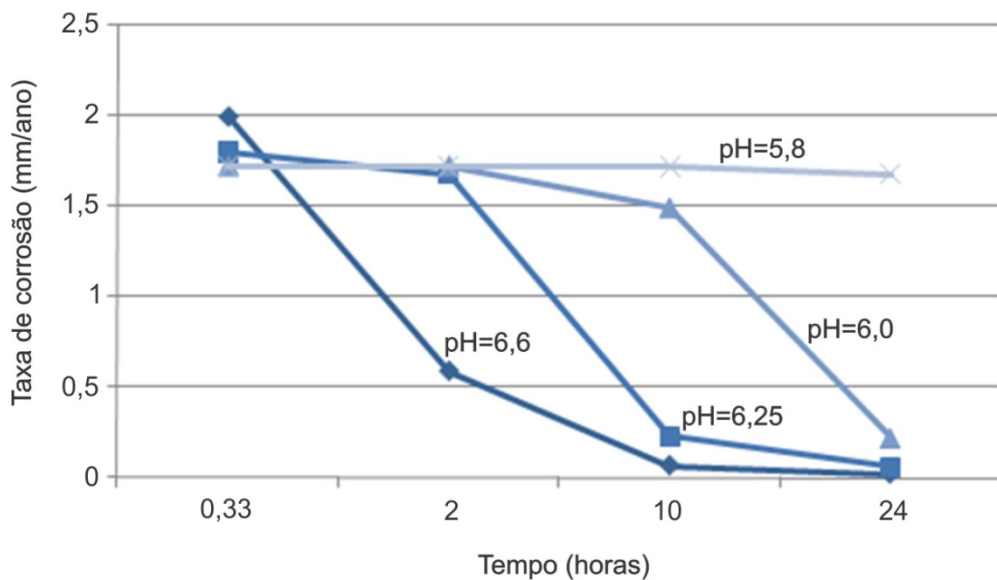


Figura 6-17: Previsão do efeito da taxa de corrosão versus o tempo para diferentes pHs (26).

## 6.9 Mecanismos Chaves e Desafios

Com base na revisão da literatura realizada neste trabalho, sabe-se que a precipitação da siderita depende da concentração do  $Fe^{2+}$ , pressão parcial do  $CO_2$  e dos carbonatos alcalinos em solução. Além de seu índice de saturação, a taxa de formação de siderita aparente depende principalmente da temperatura e da relação V/S (volume do eletrólito/área de superfície do aço) da reação. A Figura 6-18 mostra

a relação entre a taxa de corrosão e o pH.

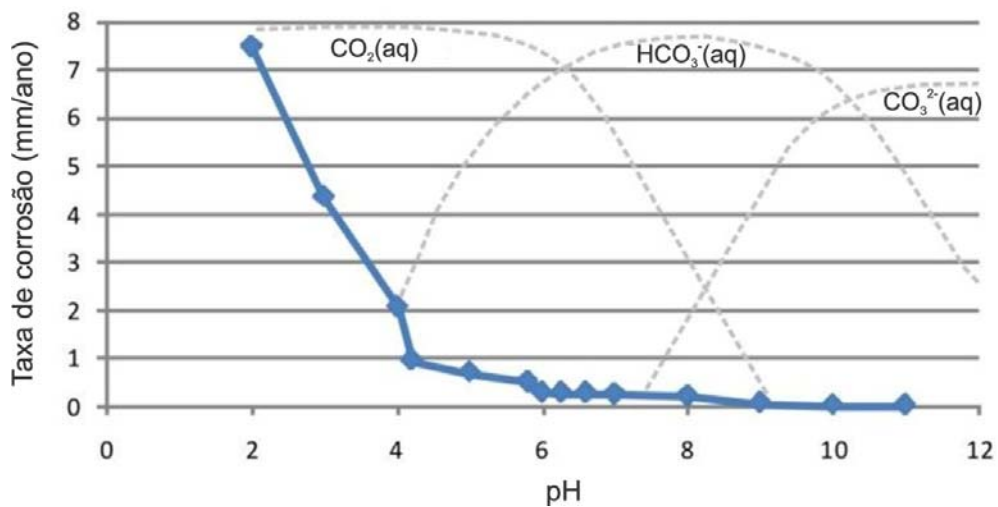


Figura 6-18: Gráfico da taxa de corrosão versus o pH com a indicação da tendência de concentração de carbonatos (5).

No entanto, existe na literatura uma lacuna no conhecimento quantitativo sobre alguns dos mecanismos de corrosão. Foram identificados aqui, os seguintes mecanismos que merecem estudos mais aprofundados:

1. O papel da cementita e o aumento da reação catódica;
2. O papel de outro sal além da halita na reação de corrosão;
3. O papel do bicarbonato de cálcio no comportamento de corrosão do aço;
4. A importância da composição da salmoura (tipo *brine*) no tipo de corrosão do aço (corrosão por pites x corrosão uniforme x passivação).

Assim, no contexto do cenário geológico do campo petrolífero de Tupi, foi considerado neste trabalho que as questões 3 e 4 citadas acima parecem ser as mais importantes a serem abordadas em termos de integridade do poço. Este estudo se concentra nos mecanismos de corrosão do aço com duas diferentes composições de salmoura. Cada composição de salmoura corresponde a um cenário de fuga diferente. Estas duas composições são:

1. Solução saturada de NaCl e CO<sub>2</sub>;
2. Solução saturada de NaCl, CO<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub>.

### 6.9.1 Intervalo de Análise de Parâmetros

A Figura 6-19 mostra uma comparação da taxa de salinidade com a temperatura analisado por diferentes autores que têm investigado os mecanismos de corrosão do aço na presença de CO<sub>2</sub> (5; 13-15; 17; 19-26; 78; 79; 81-83; 85; 86; 91; 93; 99; 104-116) com as condições de ensaio proposto neste trabalho. Estudos sobre a solução saturada de NaCl (NaCl ~ 37% em massa) não parecem ser uma preocupação evidente na literatura, uma vez que as condições usuais de exploração de petróleo e injeção de CO<sub>2</sub> não são abaixo de camadas de sal.

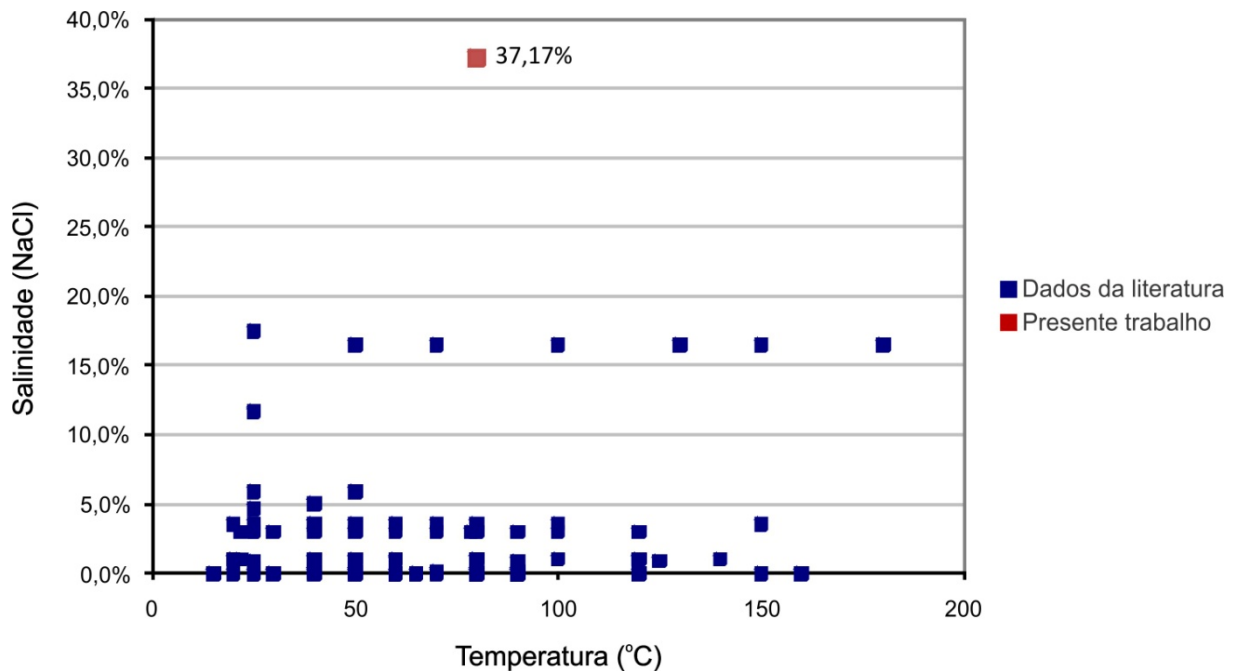


Figura 6-19: Gráfico da salinidade versus temperatura: os pontos azuis - os dados da literatura e o ponto vermelho - presente trabalho.

A Figura 6-20 mostra a salinidade versus as condições de pH na corrosão do aço por CO<sub>2</sub> em solução testados pela literatura supracitada (pontos azuis). A área selecionada corresponde aos testes realizados sem a adição de modificadores de pH em solução, na qual, a faixa de pH é equivalente a 2,5 até 4,8 aproximadamente, dependendo das condições de pressão e temperatura. Os ensaios realizados neste trabalho correspondem ao ponto vermelho, representando a solubilidade máxima do NaCl em 80°C e 15 MPa em uma solução saturada com CaCO<sub>3</sub>. Para este ponto, a

curva de tendência do pH versus a adição de NaCl (curva verde) foi calculada pelo modelo de Duan (117). A condição testada neste trabalho situa-se em um limite dentro do intervalo definido de pH, com base nos ensaios sem adição de modificadores de pH ( $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  ou  $\text{HCl}$ ).

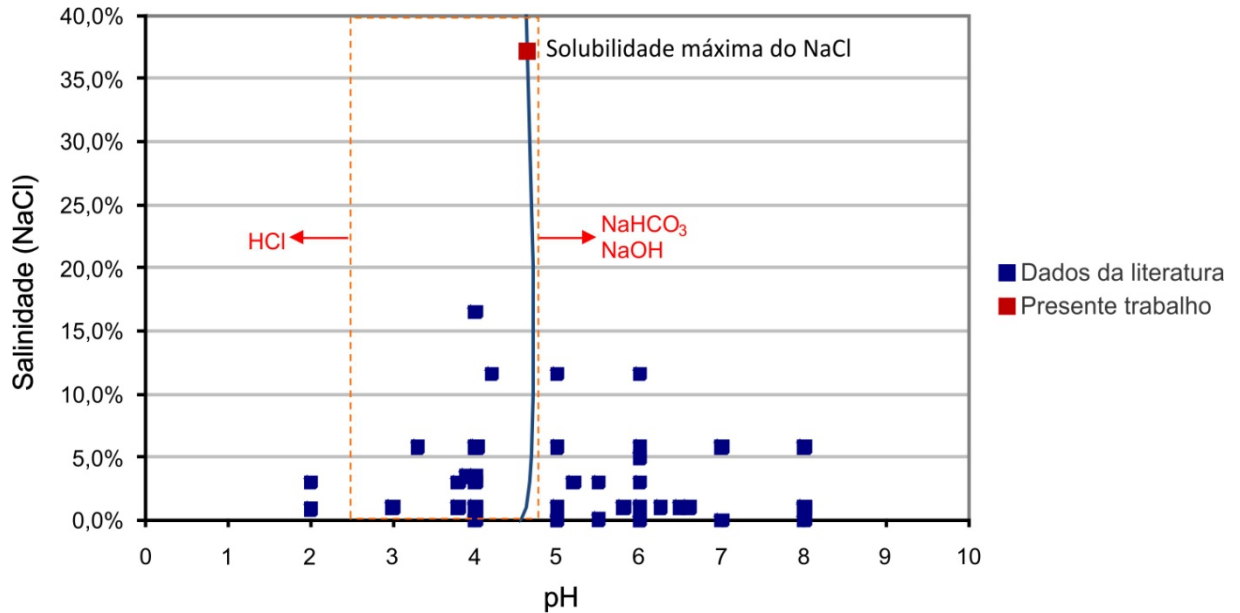


Figura 6-20: Gráfico da salinidade versus pH: pontos azuis - dados da literatura, ponto vermelho - este trabalho, a curva verde - a evolução do pH versus salinidade em uma solução saturada com  $\text{CO}_2$  e  $\text{CaCO}_3$  a  $80^\circ\text{C}$  e  $15\text{ MPa}$ .

## 7 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Centro de Excelência em Pesquisa sobre Armazenamento de Carbono (CEPAC) e na Faculdade de Engenharia da PUCRS. Como parte deste trabalho, foi realizado um estágio de doutorado na Empresa Schlumberger, Clamart/França por um período de 6 meses onde foram feitos os primeiros estudos sobre este tema. O ensaio realizado consistiu em expor o aço à uma solução multicomponente ( $H_2O-CO_2-NaCl-CaCO_3$ ) saturada por 72 horas a temperatura de  $80^{\circ}C$  e uma pressão de 28 MPa. Os resultados deste experimento serão expostos juntamente com os demais deste trabalho.

### 7.1 Preparação das Amostras de Aço

O objeto de estudo é um tubo de aço carbono sem costura, que apresenta uma microestrutura ferrítica-perlítica, denominado STD (Schedule N  $^{\circ}40$ ), produzido pela Vallourec & Mannesmann pelo processo de fabricação por laminação a quente. Este aço é usado especificamente para os gasodutos.

A análise química do aço fornecido pela Vallourec & Mannesmann é mostrada na Tabela 7-1, indicando que o aço segue o padrão químico da API 5L:2008 (118) e ASTM A 106:2008 (119).

Tabela 7-1: Composição química do aço fornecido pela Vallourec & Mannesmann.

C(%massa)	Mn(%massa)	P(%massa)	S(%massa)	Si(%massa)	Ni(%massa)	Cr(%massa)
0,200	0,480	0,008	0,002	0,180	0,010	0,040

Para identificação da microestrutura do aço foi realizado análise metalográfica. A preparação das amostras foi seguida por corte do plano, lixamento,



polimento e ataque com o reativo Nital (4% de ácido nítrico em etanol).

A Figura 7-1 apresenta a microestrutura do tubo de aço cortado transversalmente. Pela microestrutura observa-se uma estrutura refinada de pequenos grãos de ferrita, a qual foi classificada no padrão número 8 da ASTM (20 grãos/cm<sup>2</sup>). A pequena dimensão, distribuição e quantidade das lamelas de perlita (cor preta) na microestrutura caracteriza um aço de baixo carbono.

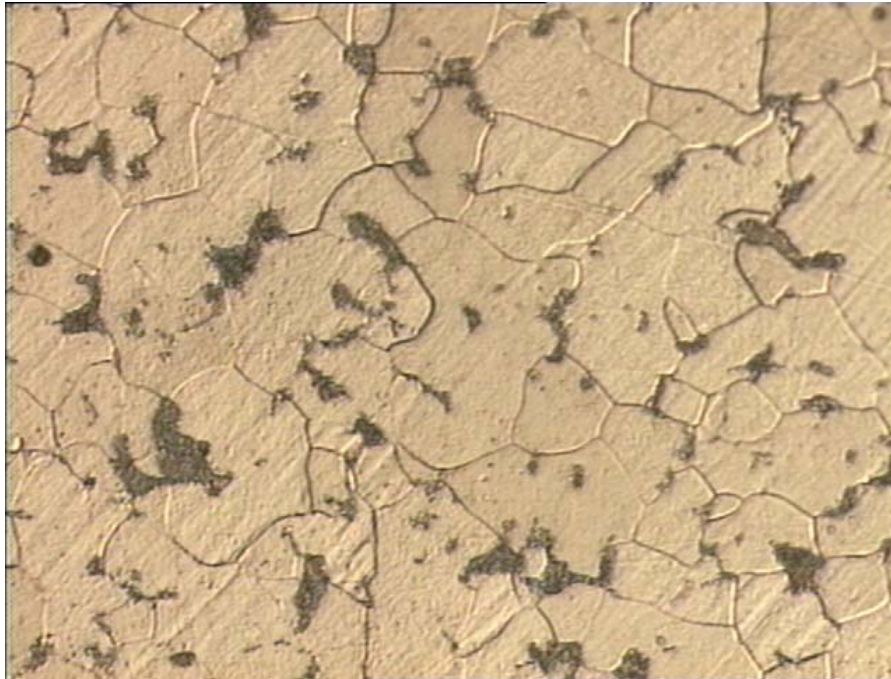


Figura 7-1: Grãos de ferrita e perlita na microestrutura. Mag. 500x.

As amostras para os ensaios de corrosão foram obtidas de tubos de aço STD (Schedule N° 40) com 13,7 mm de diâmetro externo, os quais foram cortados com 25,5±0,5 mm de comprimento (Figura 7-2). Dez amostras, cada uma com um volume de 2,0±0,1 cm<sup>3</sup> e massa de 17,0±1,0 g foram usadas em cada análise: três amostras para medidas de perda de massa, três amostras para análise de difração de raios-x (DRX), três amostras para medidas eletroquímicas e uma amostra para microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e microscopia óptica (MO).

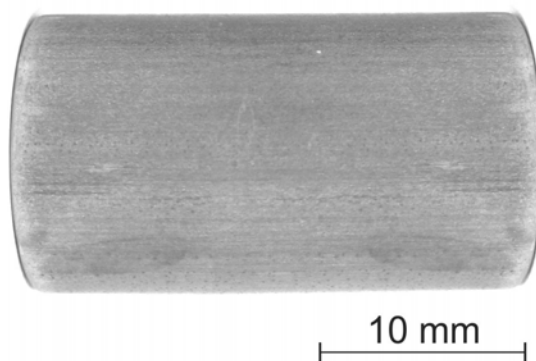


Figura 7-2: Amostra de aço antes da reação

Antes dos ensaios de corrosão, as amostras foram lixadas até o desaparecimento das imperfeições aparentes (até a lixa de número 1200) nas faces interna e externa e limpas quimicamente (ver seção 12.1) com uma solução contendo 1:1 de ácido clorídrico e 3,5 g de hexametiltetramina (para 1L de solução) por aproximadamente 10 minutos (120). O processo de lixamento visa à regularização da superfície do aço e o processo de decapagem ácida tem como finalidade a remoção de impurezas, óleos e oxidação da superfície do aço, devido ao processo de fabricação do aço e a corrosão atmosférica. A limpeza química é seguida pela lavagem em água deionizada para remoção do ácido e após as amostras foram secas com acetona.

## 7.2 Eletrólito

Os experimentos foram realizados com soluções compostas por  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NaCl$  e com e sem a adição de  $CaCO_3$  ( $H_2O-CO_2-NaCl$  - sistema ternário e  $H_2O-CO_2-NaCl-CaCO_3$  - sistema multicomponente). As composições de fases em equilíbrio foram calculadas com o modelo de Duan (117), o qual se baseia em modelo termodinâmico de equilíbrio de fases.

As condições experimentais iniciais propostas neste trabalho são baseadas no cenário geológico da camada de pré-sal (base da camada de sal) do campo de petróleo de Tupi (Profundidade = 5.000 m) (31).

O CO<sub>2</sub> de alta pureza (99,9% de pureza, produzido pela Air Products do Brasil) foi adicionado em quantidade de forma a alcançar a saturação do mesmo em solução (0,4 mol/kg em água, ou seja, 1,76 %massa).

A salinidade (conteúdo de NaCl) da solução utilizada nesse trabalho foi baseada na saturação em solução (6,4 mol/kg em água, ou seja, 37,17 %massa).

O aumento da salinidade da solução aumenta o coeficiente de atividade do CO<sub>2</sub> aquoso conforme apresentado na Figura 7-3 calculada por meio do modelo de Duan (117) para as condições experimentais deste trabalho. Observa-se na Figura 7-3 que o mais elevado coeficiente de atividade do CO<sub>2</sub> foi atingido na saturação de NaCl em solução (6,4 mol/kg), valor no qual foi usado neste trabalho.

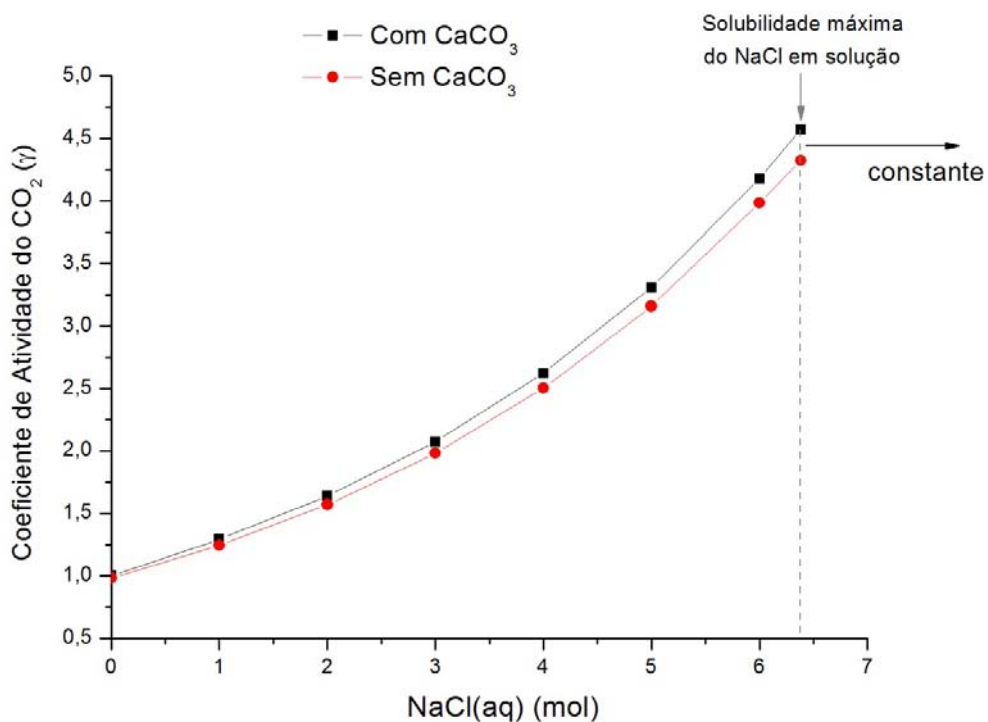


Figura 7-3: Gráfico da solubilidade do CO<sub>2</sub> em diferentes concentrações de NaCl em solução com e sem CaCO<sub>3</sub> (117).

O CaCO<sub>3(s)</sub> foi adicionado em excesso (10 vezes mais) no que diz respeito à saturação da solução (0,5 mol/kg em água, ou seja, 5,0 %massa). Note-se que a

adição de  $\text{CaCO}_3$  à solução tem por finalidade representar a carbonatação da pasta de cimento que ocorre na presença de  $\text{CO}_2$ . É importante salientar que a adição de  $\text{NaCl}$  aumenta a solubilidade do  $\text{CaCO}_3$  em solução, como ilustra a Figura 7-4.

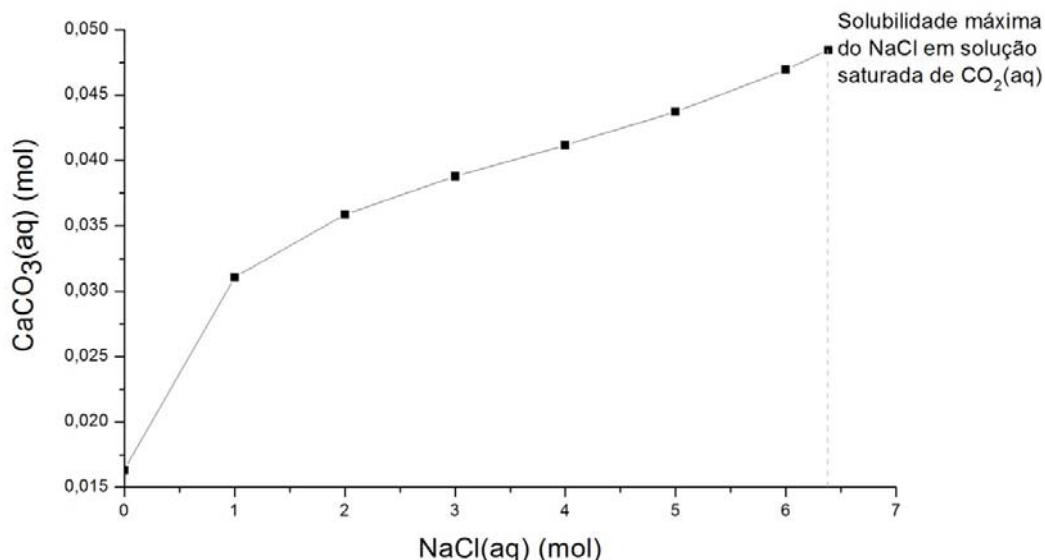


Figura 7-4: Gráfico da solubilidade do  $\text{CaCO}_3$  em diferentes concentrações de  $\text{NaCl}$  em solução saturada de  $\text{CO}_2$  (117).

A Tabela 7-2 apresenta resumidamente a composição química e os parâmetros experimentais das soluções usadas neste trabalho.

Tabela 7-2: Composição química e os parâmetros experimentais das soluções.

Solução de Salmoura Saturada - Sistema Multicomponente					
$\text{CO}_2$ (mol/kg)	$\text{CaCO}_3$ (mol/kg)	$\text{NaCl}$ (mol/kg)	T (°C)	P (MPa)	pH*
0,4 (sat.)	0,5 (sat.)	6,4 (sat.)	80	15	4,72
Solução de Salmoura Saturada - Sistema Ternário					
$\text{CO}_2$ (mol/kg)	$\text{CaCO}_3$ (mol/kg)	$\text{NaCl}$ (mol/kg)	T (°C)	P (MPa)	pH*
0,4 (sat.)	-	6,4 (sat.)	80	15	2,71

\*Valores calculados pelo modelo de equilíbrio de fases de Duan (117).

### 7.3 Ensaios de Corrosão

A temperatura e a pressão dos ensaios de corrosão foram de  $80^\circ\text{C}$  e 15 MPa,

respectivamente. A temperatura usada nos experimentos condiz com a temperatura encontrada na camada geológica de pré-sal do campo de petróleo de Tupi (60-80°C) (31). A temperatura e a pressão usadas nos experimentos resultam em um coeficiente de atividade do CO<sub>2</sub> ( $\gamma_{CO_2}$ ) ( $\gamma_{CO_2} = 4,32$  sem CaCO<sub>3</sub> e  $\gamma_{CO_2} = 4,57$  com CaCO<sub>3</sub>) similar ao da camada de pré-sal de Tupi ( $\gamma_{CO_2} = 3,85$  sem CaCO<sub>3</sub> e  $\gamma_{CO_2} = 4,34$  com CaCO<sub>3</sub>).

Os ensaios de corrosão foram realizados em solução de salmoura por 72, 336 e 672 horas, em condições estáticas (sem agitação). Segundo estudos sobre os mecanismos de corrosão do aço por CO<sub>2</sub>, a formação do filme de carbonato ocorre em poucas horas de reação, aproximadamente 24 horas (19; 20; 84; 99). Neste trabalho foram escolhidos três diferentes tempos para análise da formação e desenvolvimento do filme de produtos de corrosão, no qual o tempo mais curto (72h) e o tempo intermediário (336h) correspondem aos tempos mais usados na literatura consultada (14; 15; 19-26; 81; 82-86; 91; 93; 99; 105; 107-116). O tempo mais longo (672h) foi escolhido a fim de verificar o comportamento (estabilidade, mudança de fase e etc.) do filme de produtos de corrosão após a sua formação. A Figura 7-5 apresenta um gráfico da temperatura por tempo de reação do aço em CO<sub>2</sub> das condições já analisadas pela literatura e as condições deste trabalho.

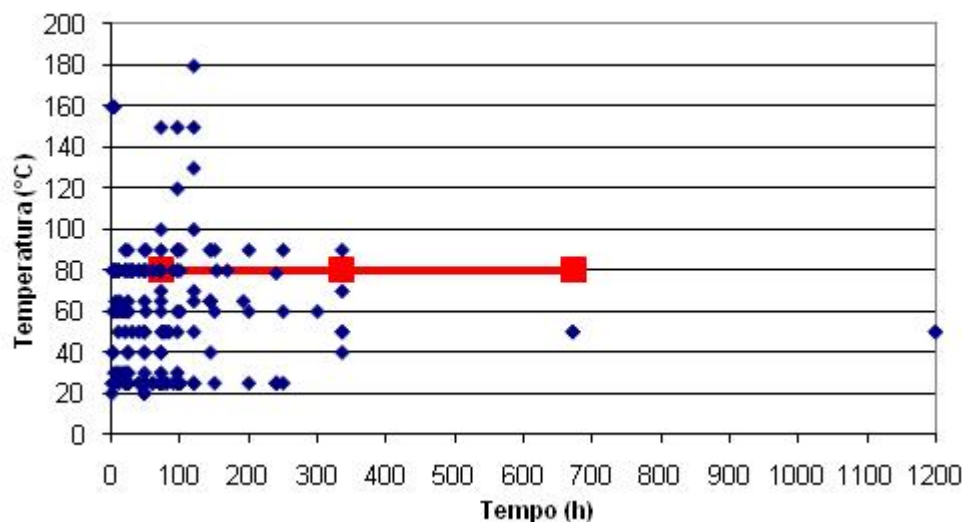


Figura 7-5: Gráfico de temperatura por tempo de reação do aço em CO<sub>2</sub>: pontos azuis=literatura analisadas e pontos vermelhos=condições analisadas neste trabalho.

Antes de cada ensaio de corrosão, borbulhou-se a solução com gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) por 2 horas para a remoção do oxigênio dissolvido (desoxigenação da solução) a fim de obter o potencial de circuito aberto do aço sem a influência dominante do oxigênio na solução. Este procedimento é normalmente utilizado em ensaios de corrosão do aço por CO<sub>2</sub> em ambientes controlados. O tempo de desoxigenação adotado neste trabalho é similar aos usados em alguns trabalhos anteriores (105; 108; 114).

Depois dos ensaios de corrosão, as dez amostras foram lavadas com água deionizada, em seguida, secas com acetona e então conservadas em um dessecador a vácuo antes da realização das análises de DRX, MEV/EDS, MO, perda de massa, medidas eletroquímicas (ver seção 12.2).

## **7.4 Caracterização das Amostras Após Ensaios de Corrosão**

### **7.4.1 Análise Microestrutural**

A análise microestrutural do filme de produtos de corrosão formados e do aço foi realizada por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O software acoplado ao microscópio óptico gerou um mapa 3D da superfície do filme.

Para analisar a evolução microestrutural do aço por microscopia óptica após o processo de corrosão, utilizaram-se técnicas metalográficas convencionais. A análise foi feita na seção transversal da amostra. As amostras foram atacadas com o reativo Nital (4% de ácido nítrico em etanol) por 5 segundos, sendo em seguida lavadas com álcool e secas com ar quente e algodão (ver seção 12.4).

Foram realizadas análises por MEV/EDS na superfície e na seção transversal das amostras a fim de verificar a formação dos produtos de corrosão, a espessura e a composição química do filme de produtos de corrosão por toda sua extensão nos diferentes meios de exposição e tempos. A análise microscópica da seção

transversal do aço e a microestrutura do filme de produtos de corrosão das amostras foram realizadas por aquisição de imagens obtidas por meio dos sinais dos elétrons retro-espalhados (BSE) e elétrons secundários (SE). A análise elementar do filme de produtos de corrosão foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Para tal, as amostras foram impregnadas com uma resina epóxi de baixa viscosidade e após a cura da resina foram cortadas e polidas (até 1µm de alumina) e em seguida revestidas com uma camada de ouro (ver seção 12.3).

#### **7.4.2 Medidas Eletroquímicas**

A taxa de corrosão instantânea das amostras foi avaliada por medidas eletroquímicas após a realização dos ensaios de corrosão. Foi usada a técnica de voltametria de varredura linear com uma velocidade de varredura de 1 mV/s em uma faixa de potencial de -1 a 1 V. A área da superfície exposta do aço foi de 4,257 cm<sup>2</sup>. Para a preparação da amostra foi feito um furo passante em um dos extremos da amostra com uma broca de 2 mm de diâmetro para conectar um fio de cobre. Após este procedimento, parte da amostra foi isolada com uma resina (tipo esmalte) deixando exposta somente a área selecionada para análise. Então, após a cura da resina, colocou-se a amostra em um recipiente de vidro com o eletrólito (a própria solução da reação), em seguida colocou-se o eletrodo de referência de calomelano saturado e o contra-eletrodo de platina no eletrólito, e conectou-se no equipamento o eletrodo de trabalho (o fio de cobre), formando assim a célula eletroquímica (Figura 7-6).

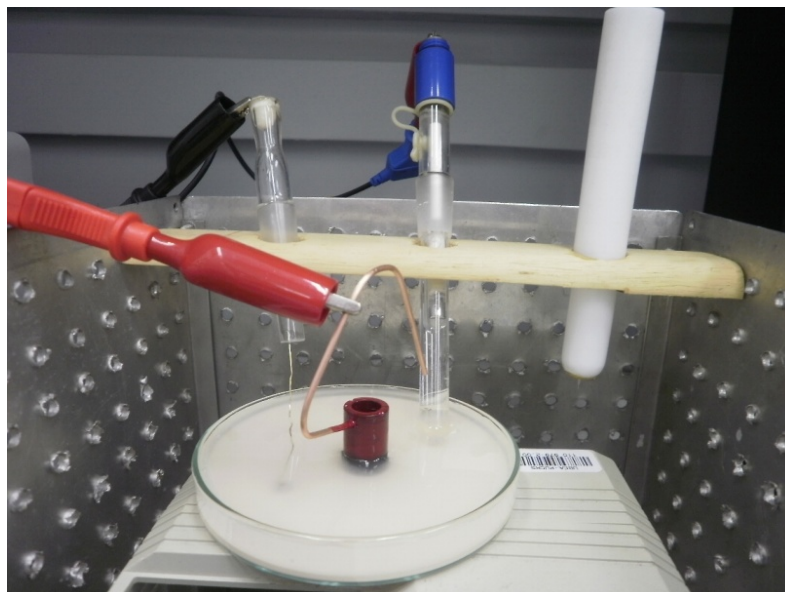


Figura 7-6: Célula eletroquímica

### 7.4.3 Medida de Perda de Massa

A taxa média de corrosão do aço após os ensaios de corrosão foi determinada pela técnica de perda de massa utilizando três amostras. Para tal, as amostras foram decapadas utilizando solução ácida (1:1 de HCl e 3,5 g hexametiltetramina) (ver seção 12.5) por aproximadamente 10 minutos (120).

As amostras que reagiram em solução sem a adição de  $\text{CaCO}_3$  necessitaram ser levemente raspadas com um bisturi para remover uma parte dos produtos de corrosão, devido a dificuldade de decapagem deste tipo de filme, o que não ocorreu com as amostras reagidas em solução com a adição de  $\text{CaCO}_3$ .

A taxa média de corrosão ( $\langle i_{corr} \rangle$ ) (ASTM G-1:2003) (120) foi determinada a partir da perda de massa pela Equação 7-1, mostrada abaixo.

$$\langle i_{corr} \rangle = K * W / A * t * D \quad 7-1$$

onde, K é uma constante de conversão de unidade (para mm/ano é  $8,76 \times 10^4$ ), W é a perda de massa em gramas, t é o tempo de exposição em horas, A é a área em  $\text{cm}^2$



e D é a densidade de metais e ligas (aço carbono: 7,86 g/cm<sup>3</sup>).

Note-se que a taxa média de corrosão está relacionada com a taxa instantânea de corrosão de acordo com a Equação 7-2.

$$\langle i_{corr} \rangle = \int_0^t I_{corr} / t \quad 7-2$$

onde,  $I_{corr}$  é a corrente em ampéres e t é tempo de exposição em horas.

#### 7.4.4 Difração de Raios-X (DRX)

O difratômetro de raios-X com uma fonte de raios-X de Cu K $\alpha$  (comprimento de onda de 0,1542 nm) em intervalos de 2 $\theta$  iguais a 0,02° e 90s por passo foi usado para analisar a estrutura cristalina dos filmes de produto de corrosão. O filme de produto de corrosão foi raspado das amostras com auxílio de um bisturi com a finalidade de obter um pó fino, sendo em seguida lavado com acetona e colocado em uma lâmina para análise.

## 8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 8.1 Aspectos Gerais da Corrosão do Aço

Os produtos de corrosão formados na superfície do aço após 72, 336 e 672 horas de reação, em ambos os meios, apresentaram uma coloração cinza escuro/preta em toda a superfície, representando uma corrosão uniforme (Figura 8-1).



Figura 8-1: (A) Antes da reação (B) após 72 h de reação em  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCO}_3$  e, (C) após 72 h de reação em  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ .

Após os ensaios de corrosão, observou-se além da corrosão do aço a precipitação dos cristais de NaCl em solução. O tamanho dos cristais de NaCl e o aumento na quantidade de precipitação dos mesmos foram proporcionais ao tempo de exposição ao meio. Isto pode ser um indicativo da diminuição da solubilidade do NaCl em solução com o tempo, em condições estáticas, devido a variação na

concentração das espécies iônicas em solução com a formação do filme de produtos de corrosão. A Figura 8-2 mostra a evolução do tamanho dos cristais expostos a solução de  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$  e a Figura 8-3 mostra a evolução dos cristais a solução de  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCO}_3$ .

É interessante salientar que no caso dos ensaios de corrosão utilizando solução de  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCO}_3$ , realizados em 72h, não se observou macroscopicamente a presença de cristais de NaCl precipitados. Tal fato pode estar associado com a presença de uma menor concentração de íons de ferro na solução devido à presença do carbonato de cálcio. Ainda, a cor mais alaranjada dos cristais de NaCl formados em solução de  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$  contribui com a idéia de uma maior concentração de íons de ferro deste meio.

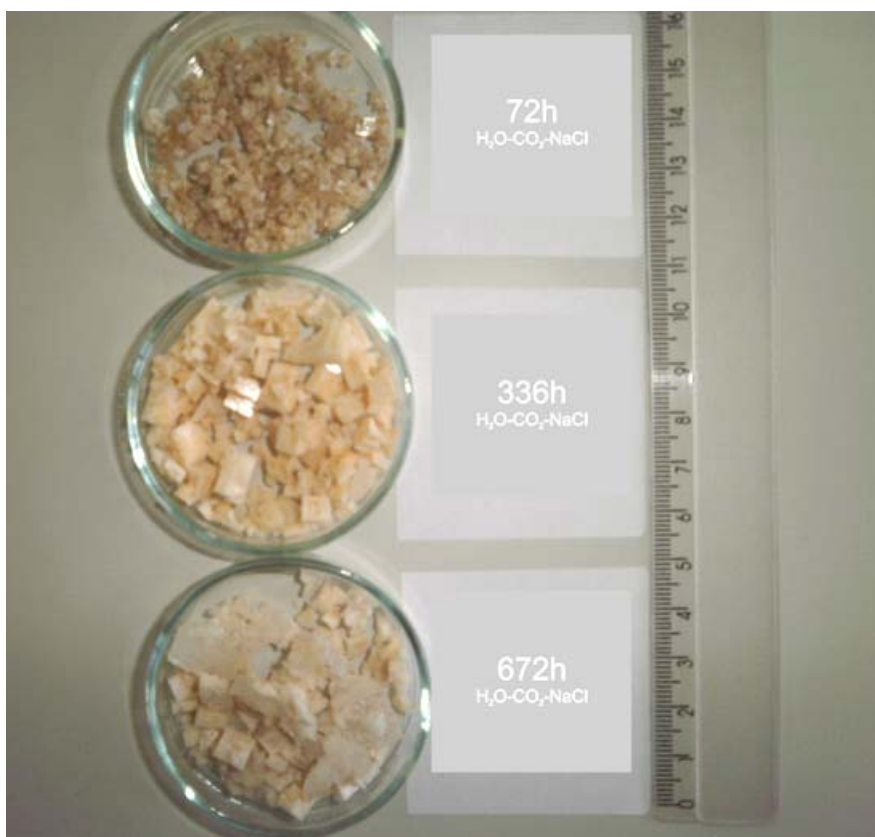


Figura 8-2: Crescimento dos cristais de NaCl após 72h, 336h e 672h (de cima para baixo) de reação em solução sem a presença de  $\text{CaCO}_3$ .



Figura 8-3: Crescimento dos cristais de NaCl após 336h e 672h (de cima para baixo) de reação em solução com a presença de CaCO<sub>3</sub>.

O pH das soluções foi medido após os diferentes tempos de reação das amostras em ambos os meios (Figura 8-4). A média do pH medido para as soluções com CaCO<sub>3</sub> foi de 7,2 (25°C), este valor representa principalmente a influência da reação da bicarbonatação do CaCO<sub>3</sub> na solução para a formação do filme de produtos de corrosão. Já a média obtida para as soluções sem CaCO<sub>3</sub> foi de 5,8 (25°C), valor representativo da formação do filme de FeCO<sub>3</sub> (25).

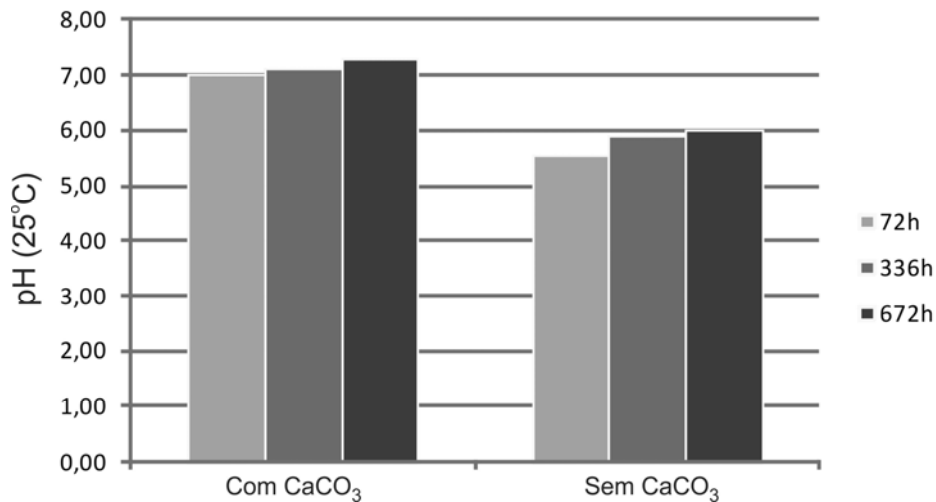


Figura 8-4: Medida do pH das soluções após os diferentes tempos de reação.

## 8.2 Características Microestruturais do Aço e do Filme de Produtos de Corrosão Formado

As análises da superfície das amostras forneceram informações sobre o tamanho dos cristais de carbonato de ferro, a espessura e a morfologia dos filmes de produtos de corrosão formados na superfície do aço. A Figura 8-5 mostra os cristais de carbonato formados em função do tempo de exposição das amostras nos respectivos meios. As amostras reagidas em solução com a presença de CaCO<sub>3</sub> apresentaram um aumento do tamanho dos cristais de carbonato mais lento que as amostras sem a presença de CaCO<sub>3</sub>. Além disso, as amostras expostas à solução sem a presença de CaCO<sub>3</sub> mostraram que a formação dos cristais de carbonato são grandes em apenas 336 horas de reação, não sofrendo variação significativa no tamanho dos cristais a partir de 336 horas até 672 horas, que foi o maior tempo utilizado. O mesmo não ocorre nas amostras expostas à solução com a presença de CaCO<sub>3</sub> em solução, no qual houve o aumento de tamanho progressivo dos cristais até 672 horas de reação. Isto pode estar associado com a presença dos íons de cálcio no filme e na solução dificultando assim o aumento de tamanho dos cristais de carbonato de ferro.

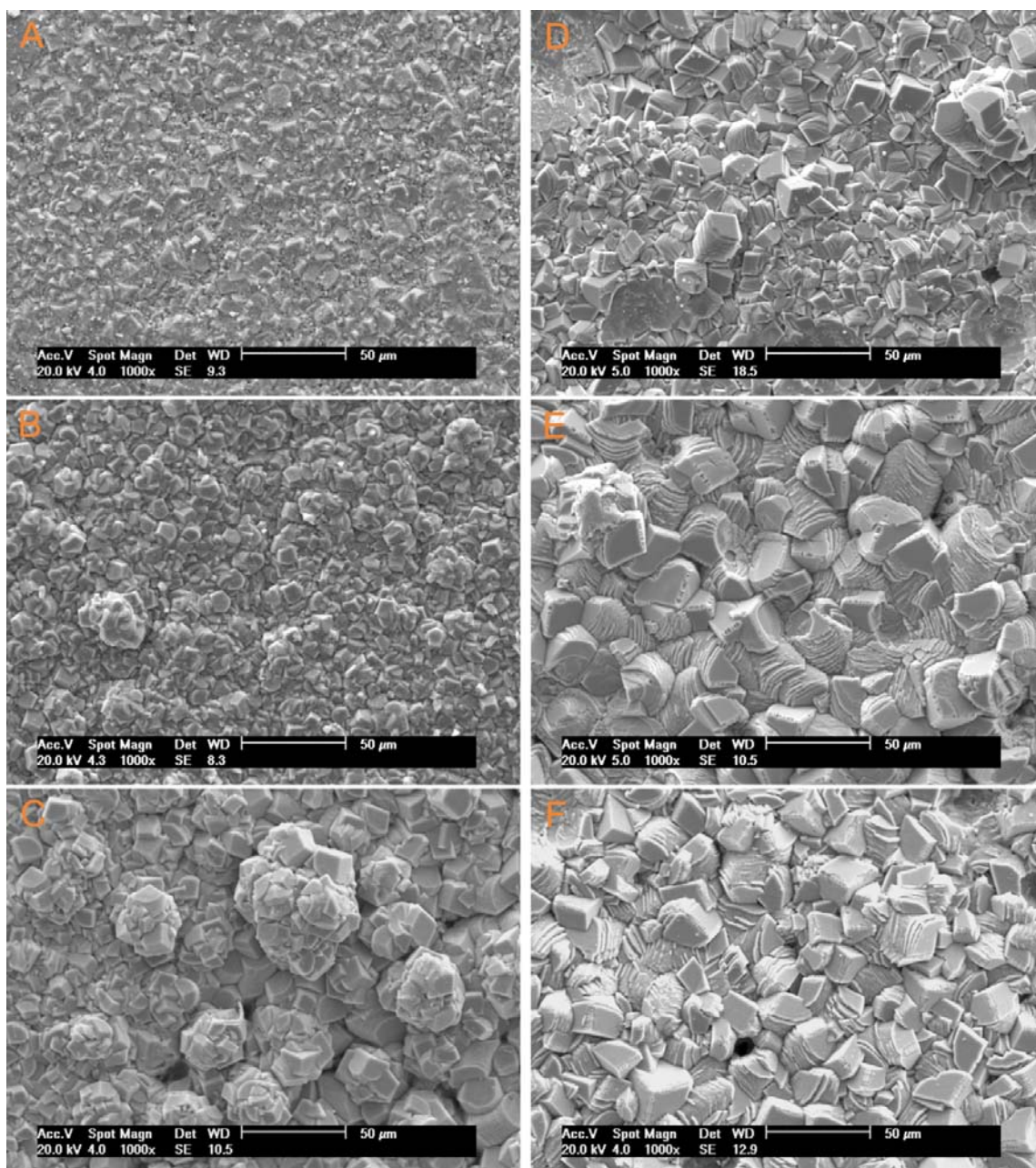


Figura 8-5: Desenvolvimento do tamanho dos cristais de carbonato do filme de produtos de corrosão com o tempo de exposição: (A) 72h em  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCO}_3$ , (B) 336h em  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCO}_3$ , (C) 672h em  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCO}_3$ , (D) 72h em  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ , (E) 336h em  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ , (F) 672h em  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ . Mag. 1000x.

A Figura 8-6 mostra a morfologia dos cristais após 672h de exposição em ambos os meios de reação. Observa-se que os carbonatos reagidos quando usada a solução com  $\text{CaCO}_3$  apresentam uma morfologia distinta quando comparada com os carbonatos formados em meio sem o  $\text{CaCO}_3$ . Esta diferença observada na

morfologia dos cristais de carbonato pode ser uma evidencia da influência do  $\text{CaCO}_3$  na formação da microestrutura dos cristais.

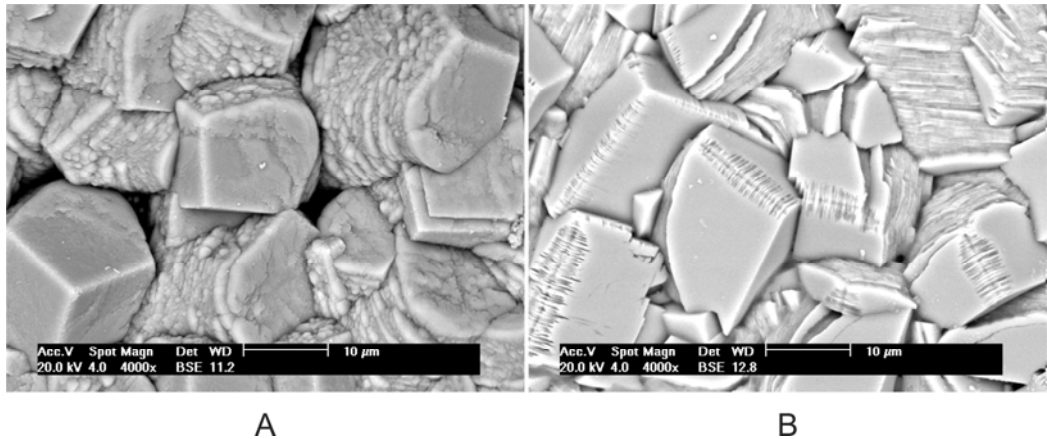


Figura 8-6: Formação dos cristais após 672h de reação em ambos os meios: (A)  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCO}_3$  e, (B)  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ . Mag. 4000x.

A Figura 8-7 mostra o mapa da rugosidade da superfície do filme de produtos de corrosão formado após 72h de reação em solução de  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCO}_3$  obtida pela técnica de multi-foco do microscópio óptico. O filme de produtos de corrosão apresentou rugosidade máxima de 28  $\mu\text{m}$  entre a interface aço/filme de produtos de corrosão e a interface filme de produtos de corrosão/eletrólito.

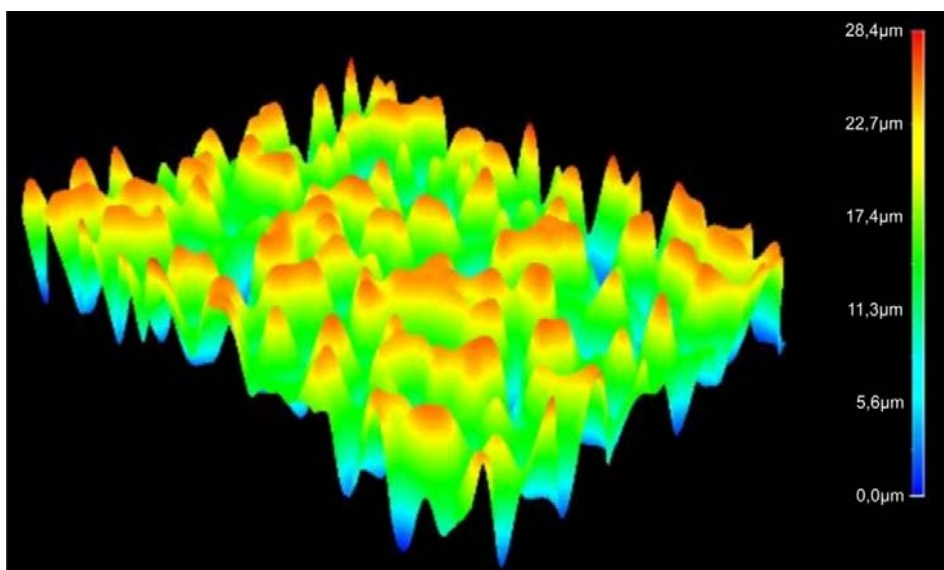


Figura 8-7: Mapeamento da rugosidade do filme de produtos de corrosão, após 72h de reação em solução de  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCO}_3$ .

O filme de produtos de corrosão é uniforme ao longo da superfície exposta do aço. Porém é possível observar também a presença de uma corrosão transgranular em ambos os meios de exposição, que tende a progredir com o tempo de reação de corrosão, principalmente nas amostras expostas à solução com  $\text{CaCO}_3$ . (Figura 8-8).

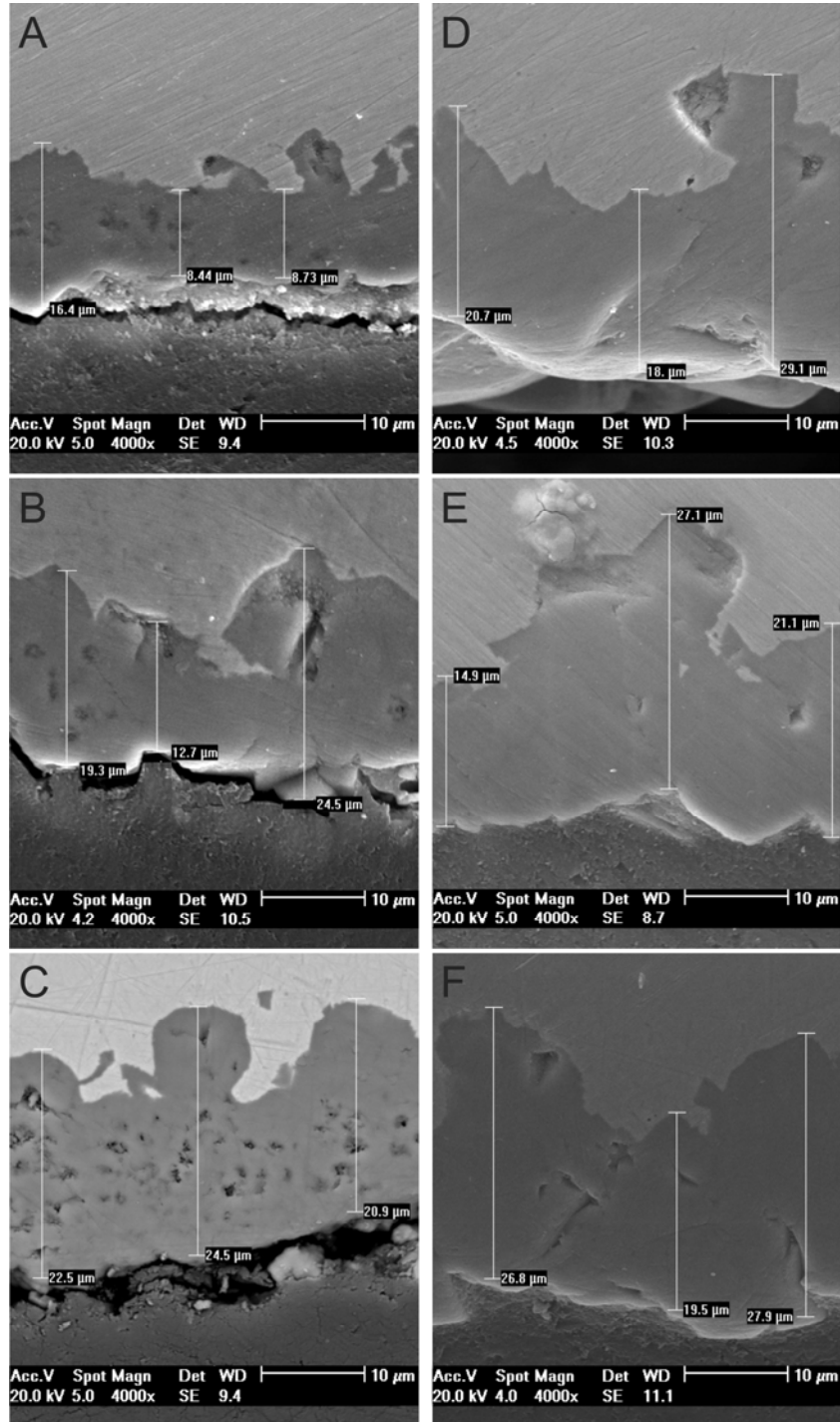


Figura 8-8: Perfil transversal dos filmes de corrosão: (A) 72h, (B) 336h e (C) 672h em  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCO}_3$ ; (D) 72h (E) 336h e (F) 672h em  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ . Mag. 4000x.



A microestrutura da seção transversal do aço após ensaios de corrosão é apresentada na Figura 8-9 e Figura 8-10, cujo tamanho de grão varia entre 10 e 25  $\mu\text{m}$ . Observa-se a predominância da corrosão transgranular, correspondente à dissolução preferencial da ferrita, corrosão esta que é típica de aços ao carbono e não uma corrosão localizada, a qual é caracterizada por formação de pites tipicamente formados em aços com alto cromo na presença de NaCl e  $\text{CO}_2$ . Pode-se observar também a presença de alguns pontos pretos no filme de produtos de corrosão (indicados por setas na Figura 8-9) que podem estar relacionados com a migração da cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) remanescente da dissolução da ferrita da perlita (Figura 8-11), como observada por alguns autores (81; 86; 91; 93). A formação de cementita porosa ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) na superfície do aço pode dificultar a precipitação do filme de carbonato de ferro em contato com o metal, prejudicando assim a proteção fornecida pelo filme de carbonato no aço (102). Contudo, foi possível observar também em algumas regiões, como mostra a Figura 8-12, a presença do “esqueleto” da cementita na forma original (sem migração) no filme de produtos de corrosão.

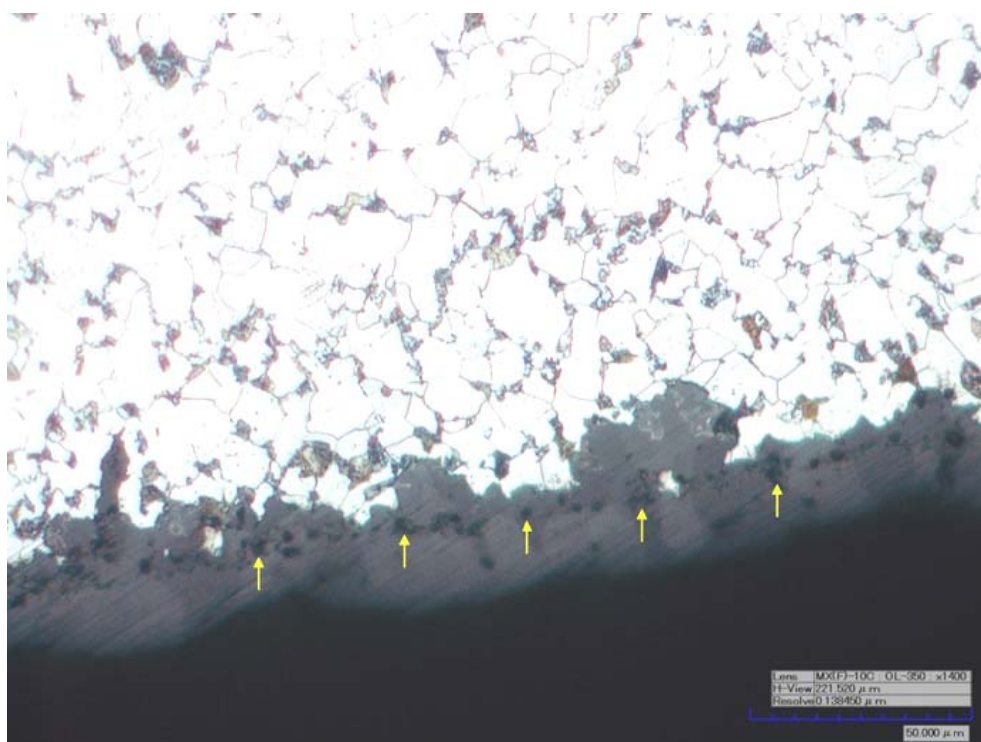


Figura 8-9: Microestrutura da seção transversal do aço após 72h de reação em solução com  $\text{CaCO}_3$ . (Mag. 1400X).

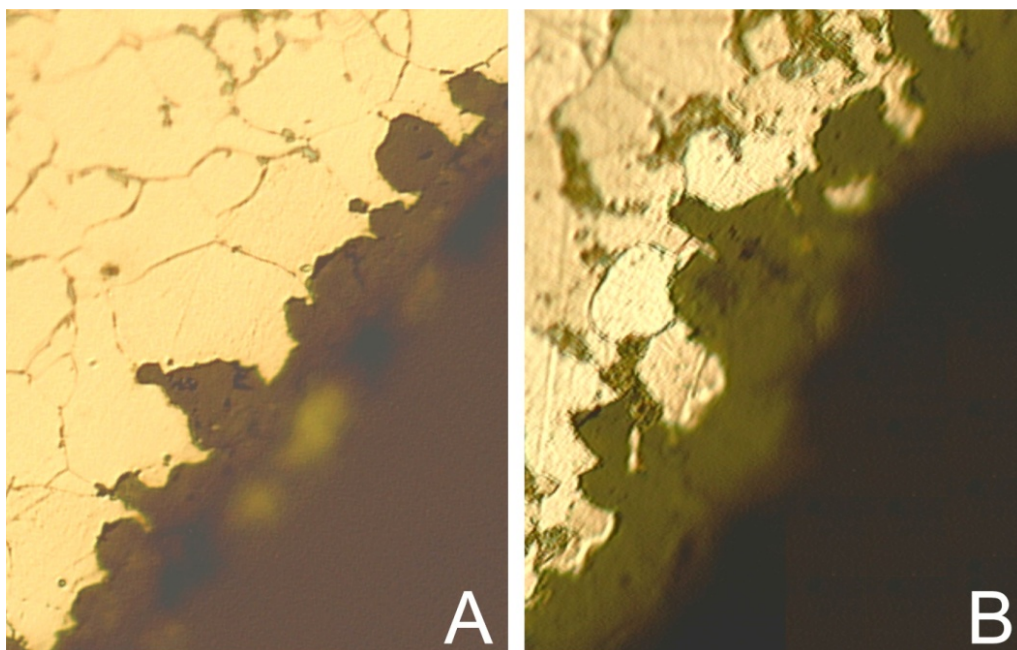


Figura 8-10: Microestrutura da seção transversal do aço após 72h em ambos os meios: (A)  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCO}_3$  e (B)  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$  (Mag. 500x).

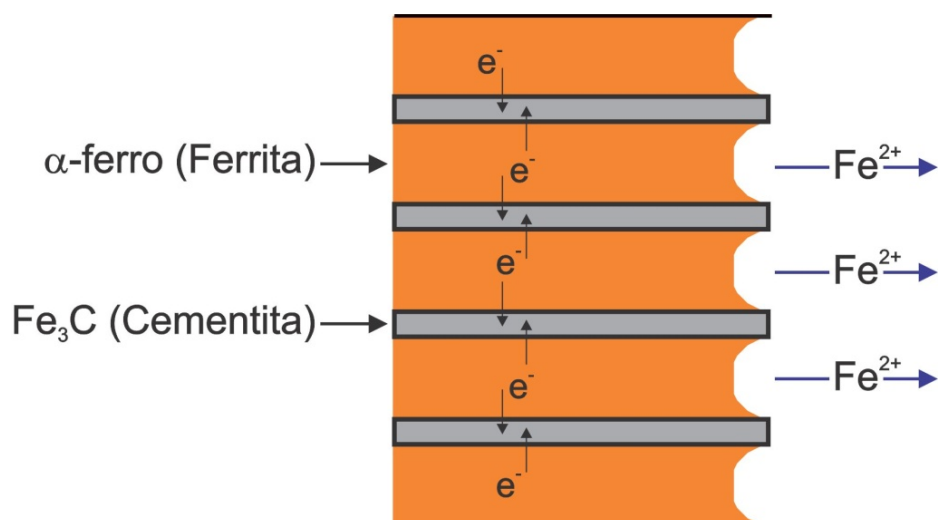


Figura 8-11: Representação esquemática da dissolução preferencial da ferrita da perlita no processo de corrosão do aço.

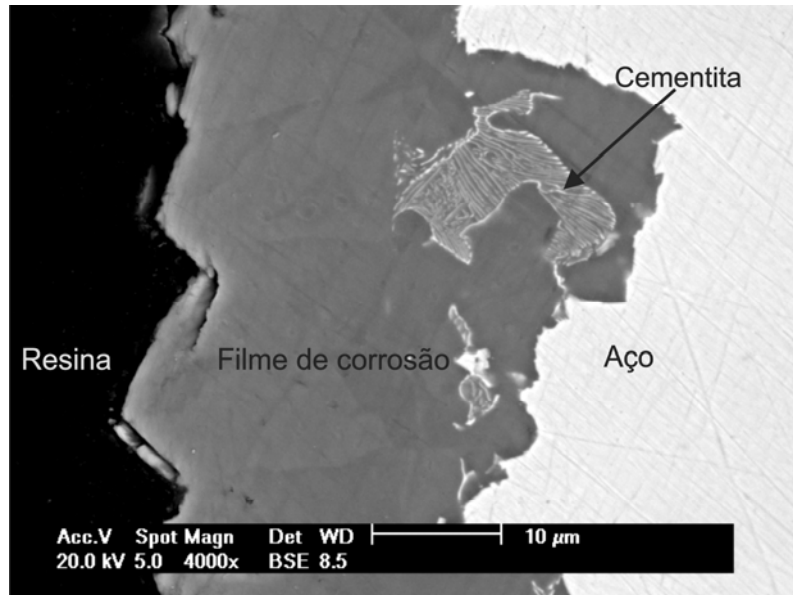


Figura 8-12: Detalhe do filme de produtos de corrosão ilustrando a presença do esqueleto da cementita, após 336h de reação em solução sem a presença de  $\text{CaCO}_3$ .

A Figura 8-13 mostra uma imagem da seção transversal do filme de produtos de corrosão formado na superfície externa do tubo de aço. O filme de produtos de corrosão apresenta duas interfaces, a interna que é irregular (aço/filme de produtos de corrosão) e a externa que é regular (filme de produtos de corrosão/eletrólito). A espessura média dos filmes de corrosão é cerca de  $20\mu\text{m}$  para amostras expostas à solução com a presença de  $\text{CaCO}_3$  e  $30\mu\text{m}$  para solução sem a presença de  $\text{CaCO}_3$ .

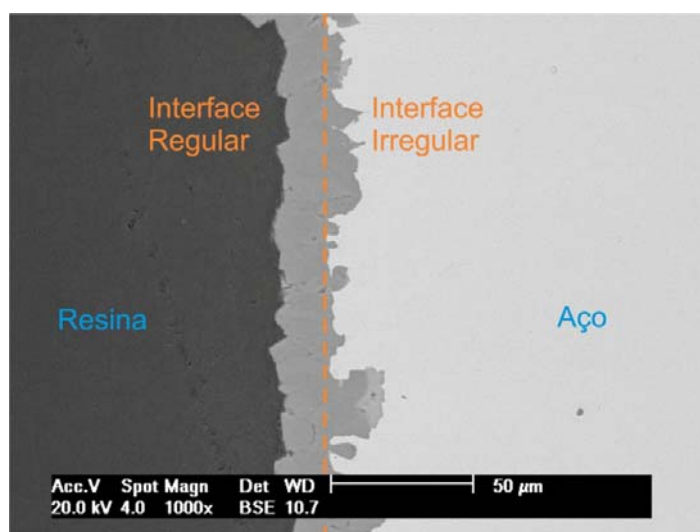


Figura 8-13: Imagem do filme de produtos de corrosão da superfície externa do tubo de aço após 672 horas de reação em solução sem a presença de  $\text{CaCO}_3$ .

As análises EDS dos filmes de corrosão (Figura 8-14) não mostraram variações significativas na composição química ao longo de toda a espessura destes filmes (Figura 8-15). Os EDSs realizados no filme de produtos de corrosão das amostras submetidas a ensaio de corrosão sem a presença de  $\text{CaCO}_3$  mostraram a presença de ferro, carbono e oxigênio, indicando a possível formação do carbonato de ferro.

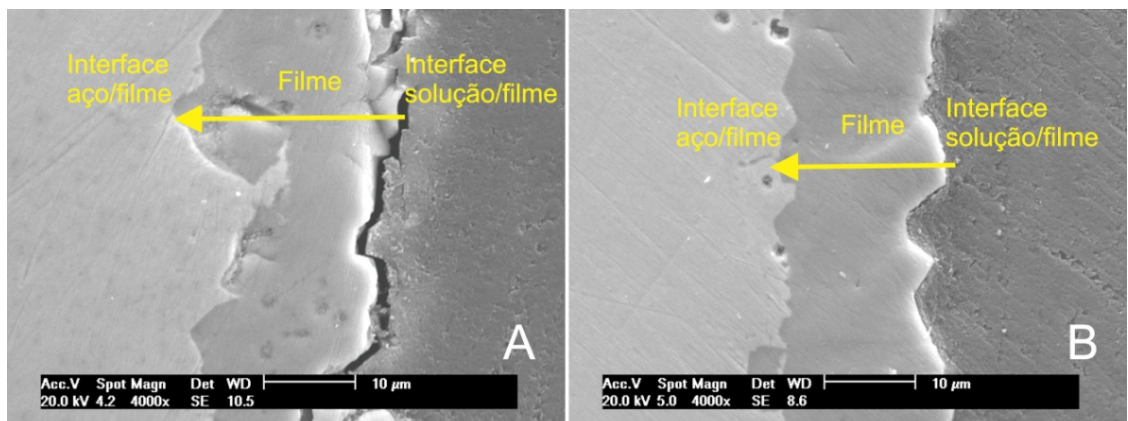


Figura 8-14: Direção das análises por EDS realizada nos filme de produtos de corrosão após 336 horas de reação: (A)  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCO}_3$  e (B)  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ .

No caso das amostras expostas à solução contendo  $\text{CaCO}_3$ , apareceu o pico de cálcio além do ferro, carbono e oxigênio (Figura 8-15). A composição química do filme de produtos de corrosão formado em solução contendo  $\text{CaCO}_3$  foi estimada por EDS em 80% em massa de ferro e 10% em massa de cálcio formando o composto químico com os respectivos valores molares de  $\text{Fe}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{CO}_3$ , este composto pode ser denominado de siderita enriquecida com cálcio (121). A partir da composição química da siderita enriquecida com cálcio obtida por EDS idealizou-se a provável célula unitária do composto (Figura 8-16).

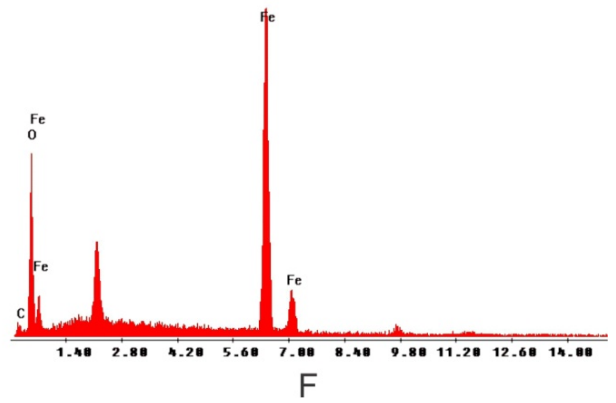
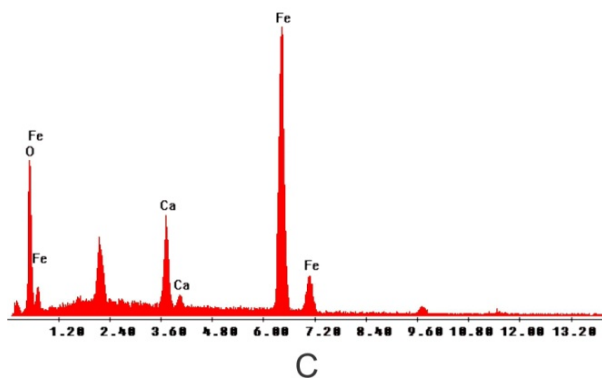
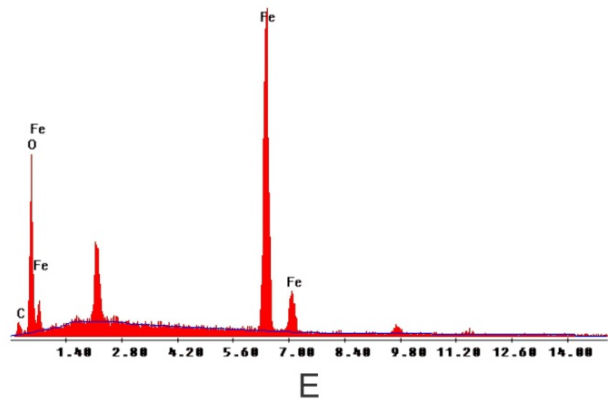
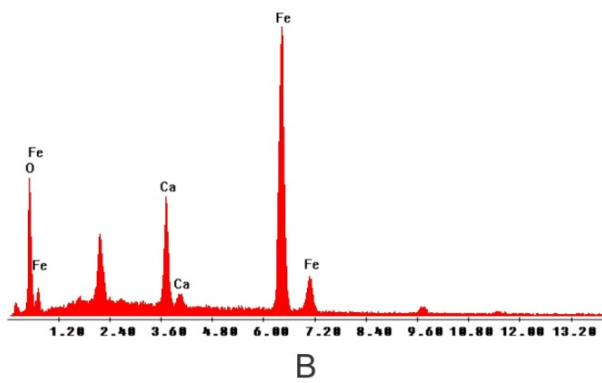
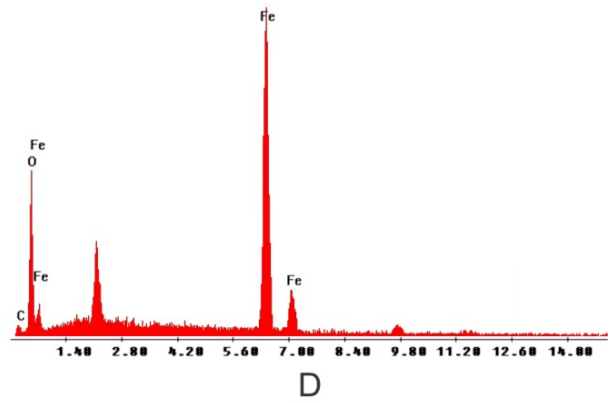
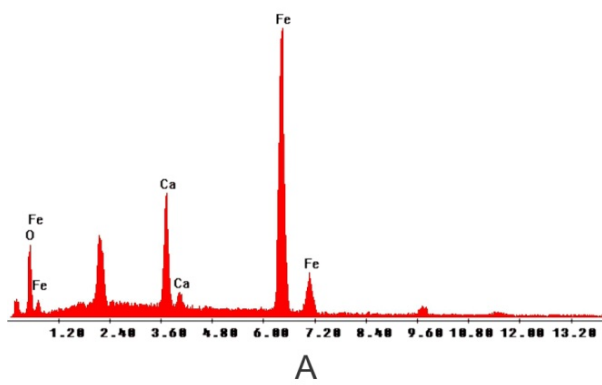


Figura 8-15: Espectros de EDS em amostras reagidas por 336 horas: (A) Interface solução/filme, (B) filme, (C) interface aço/filme, das amostras em solução com  $\text{CaCO}_3$ , e (D) Interface solução/filme, (E) filme, (F) interface aço/filme, das amostras em solução sem  $\text{CaCO}_3$ .

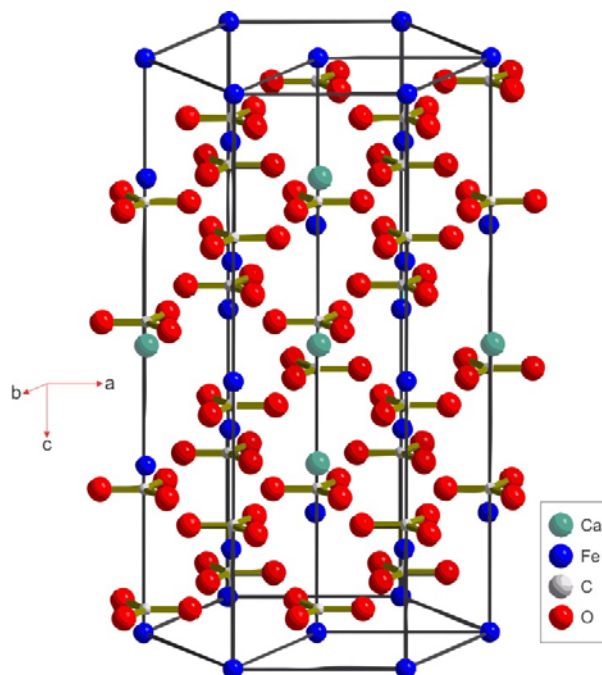


Figura 8-16: Modelo em 3D da célula unitária do composto  $\text{Fe}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{CO}_3$ . Modificado de NIMSooffice (122).

Os cálculos do sistema de equilíbrio de fases  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCO}_3$  baseados no modelo de Duan (117), usando as condições iniciais usadas neste trabalho, demonstram que as concentrações iônicas que mais influenciam a formação do filme de carbonato são os ânions de  $\text{HCO}_3^-$  e os cátions de  $\text{CaHCO}_3^+$ , responsáveis pela bicarbonatação da solução, e o  $\text{CO}_2$  aquoso (Figura 8-17).

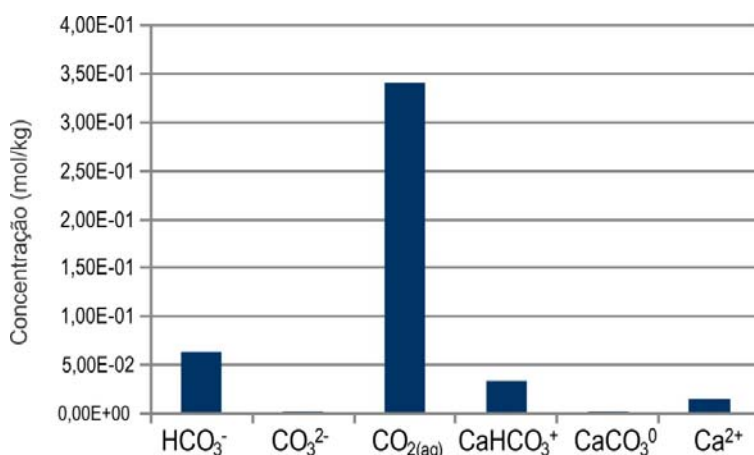


Figura 8-17: Gráfico da relação das concentrações das espécies iônicas da solução  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCO}_3$  em  $80^\circ\text{C}$  de temperatura e 15 MPa de pressão (117).

Baseado nas concentrações iônicas em solução pode-se supor algumas possíveis reações químicas envolvidas na formação da siderita enriquecida com cálcio (Equações 8-1, 8-2, 8-3, 8-4 e 8-5).

Reação de bicarbonatação:



e,



então,



Precipitação do carbonato:



e,



### 8.3 Medidas Eletroquímicas

A fim de analisar o comportamento do filme de produtos de corrosão na superfície do aço fez-se uso da técnica de voltametria linear. Inicialmente realizou-se análise em uma amostra (denominada branco), sem a reação de corrosão e sem a presença do filme de produtos de corrosão, a fim de conhecer a evolução das curvas anódica e catódica do aço usado no presente estudo. Como eletrólito fez-se uso de água destilada com pH de 6,97. Observa-se na Figura 8-18 que a curva anódica

(dissolução ativa) evolui constantemente, não havendo a presença de uma zona de passivação (formação de filme de passivação) e a formação de pites na superfície do aço. Na análise da taxa de corrosão do aço obteve-se da curva anódica a inclinação da reta de Tafel (constante de Tafel anódica -  $b_a$ ) de aproximadamente 143 mV/década (inclinação obtida em uma faixa de potencial próxima ao potencial de corrosão do aço). Sendo este valor referente a resistência de polarização na região anódica deste aço em um eletrólito com pH de aproximadamente 7.

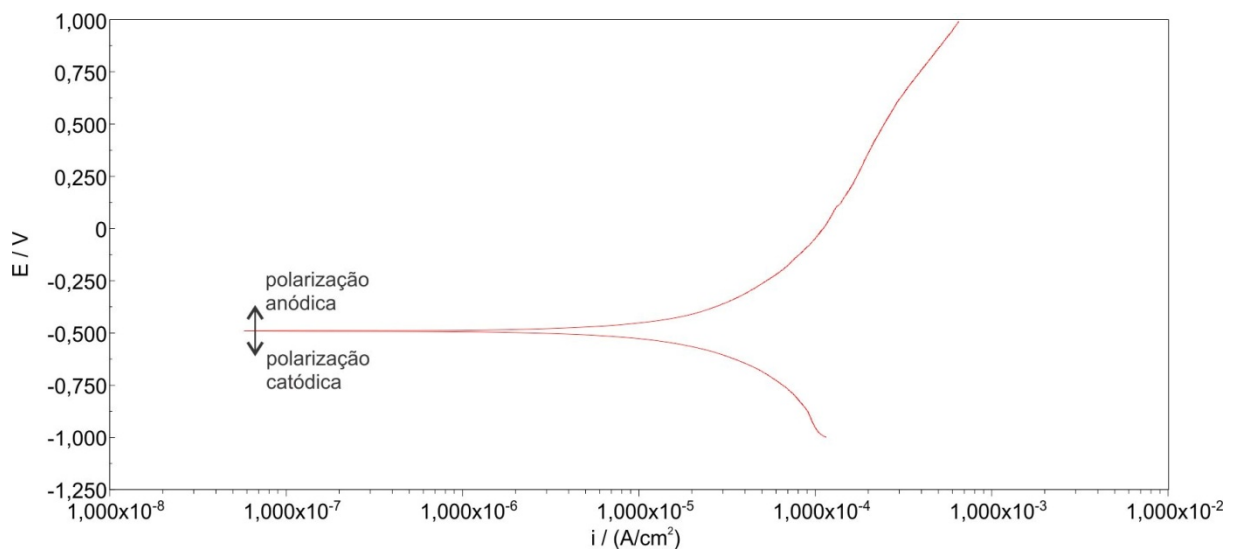


Figura 8-18: Gráfico  $E_{corr} \times i_{corr}$  da amostra branco.

Para as amostras de aço submetidas às soluções contendo  $CaCO_3$ , a curva de densidade de corrente-potencial apresentou inicialmente em 72 horas de reação a formação de uma região de passivação fornecida pelo filme de produtos de corrosão (com uma densidade de corrente praticamente constante) localizada após a transição ativa-passiva da curva anódica (conhecida como potencial de Flade -  $E_F$ , na densidade de corrente crítica -  $i_{crit}$ ) até aproximadamente 500 mV de potencial (Figura 8-19).

Após a região de passivação (>500 mV) teve início a região transpassiva, na qual ocorreu a quebra da passivação fornecida pelo filme de produtos de corrosão acompanhada por um aumento na taxa de dissolução do metal, levando a perda de proteção do filme (com a formação de pites na superfície do metal). A quebra da



passivação do filme de produtos de corrosão pode ser influenciada pela presença dos íons  $\text{Cl}^-$  na solução, no qual se pode interpretar como um equilíbrio entre dois processos concorrentes: a estabilização do filme passivo pela adsorção de íons responsáveis pela alcalinidade e a ruptura do filme pela adsorção dos íons cloreto formando os pites (106). Apesar da passivação fornecida pelo filme de produtos de corrosão, o mesmo apresentou um comportamento pouco protetor ao aço na região transpassiva caracterizado pela formação dos pites.

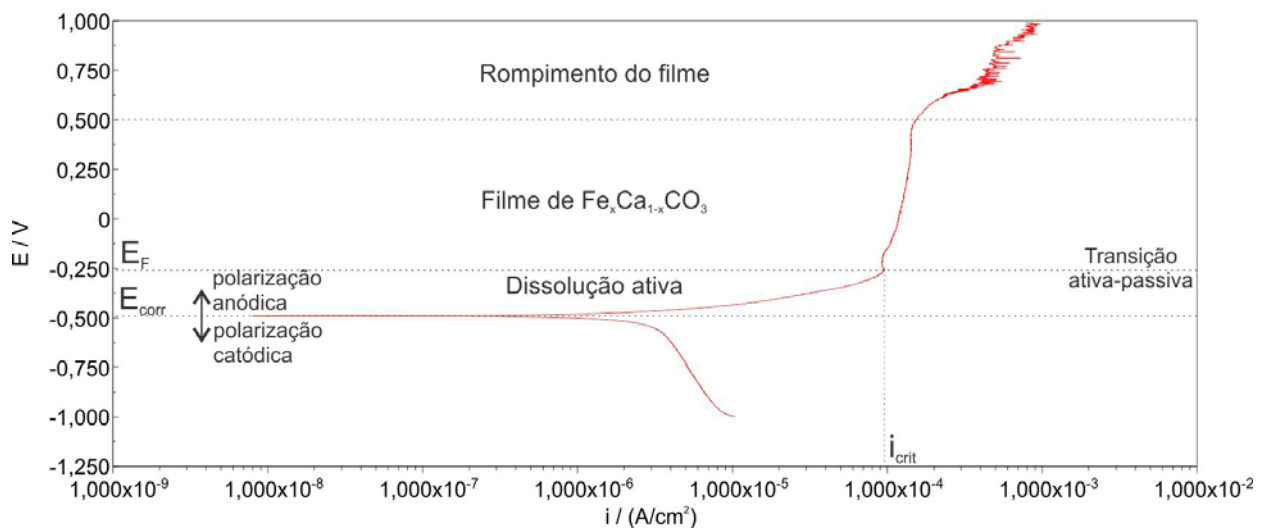


Figura 8-19: Gráfico  $E_{\text{corr}} \times i_{\text{corr}}$  após 72 horas de reação do aço em solução com o  $\text{CaCO}_3$ .

Em 72 horas de imersão a amostra apresentou uma resistência à polarização anódica relativamente baixa (baixa inclinação da reta de Tafel na região anódica), sendo menor que o valor apresentado na amostra branco ( $b_a = 93 \text{ mV/década}$ ). Isto demonstra uma maior propensão à dissolução ativa do metal.

Com a evolução do tempo ocorreu o aumento da inclinação da reta de Tafel na região anódica ( $b_a$ ), sugerindo assim maior resistência à polarização anódica fornecida pelo filme (Figura 8-20). Este comportamento foi decorrente principalmente pelo aumento do tamanho dos cristais de carbonato com o tempo, resultando na minimização da porosidade e um aumento da espessura do filme de produtos de corrosão (Figura 8-20). Porém, em 672 horas, apesar da menor densidade de corrente de corrosão na região anódica, o aço não se encontra passivado pelo filme. Tal fenômeno pode ser observado devido o aumento constante da densidade de

corrente de corrosão.

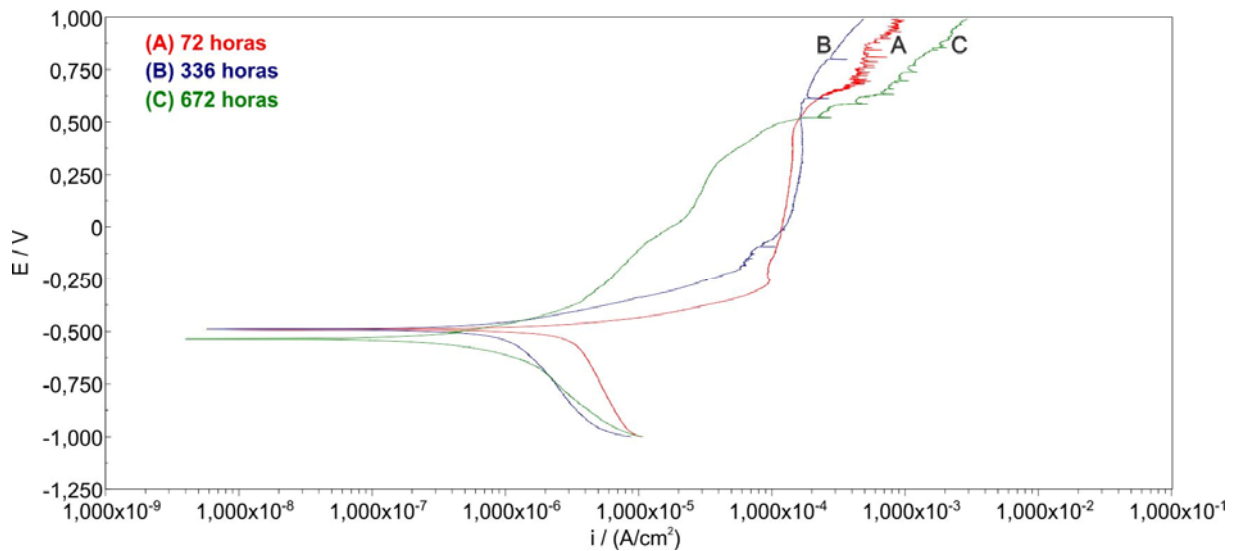


Figura 8-20: Gráfico  $E_{corr}$  x  $i_{corr}$ : após 72 horas (curva vermelha), 336 horas (curva azul) e 672 horas (curva verde) de reação do aço em solução com o  $\text{CaCO}_3$ .

No caso das amostras de aço submetidas à solução sem a presença de  $\text{CaCO}_3$ , o filme de produtos de corrosão apresentou uma característica peculiar, a presença de uma região de pré-passivação, bem demarcada principalmente nas primeiras 72 horas de reação (Figura 8-21). A região de pré-passivação ou pseudo-passividade pode ser atribuída à formação de hidróxido de ferro que com a presença do  $\text{CO}_2$  ocorre a formação de complexos solúveis de  $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$  (101).

Após a transição ativa-passiva do aço, observa-se em 72 horas de reação a presença de uma região com a densidade de corrente de corrosão constante até aproximadamente 500 mV de potencial, a qual representa uma região de passivação porém com elevada densidade de corrente de corrosão, sendo o mesmo valor da densidade de corrente crítica. Neste aço observou-se a formação do filme de carbonato de ferro, porém há indicações que o mesmo não propicia uma adequada passivação ao aço em 72 horas de reação. No entanto, não se observou a formação de pites como ocorre nas amostras em solução sem a presença de  $\text{CaCO}_3$  nesta região (>500 mV).

Com base nos cálculos do modelo geoquímico de Duan (117) as soluções sem a presença de  $\text{CaCO}_3$  apresentam uma elevada concentração de  $\text{H}^+$  (cerca de 100 vezes maior), diferentemente das soluções com  $\text{CaCO}_3$ . Estas condições influenciam diretamente no comportamento da corrosão do aço, uma vez que se pode observar em 72 horas uma elevada corrente de corrosão e um baixo potencial de corrosão.

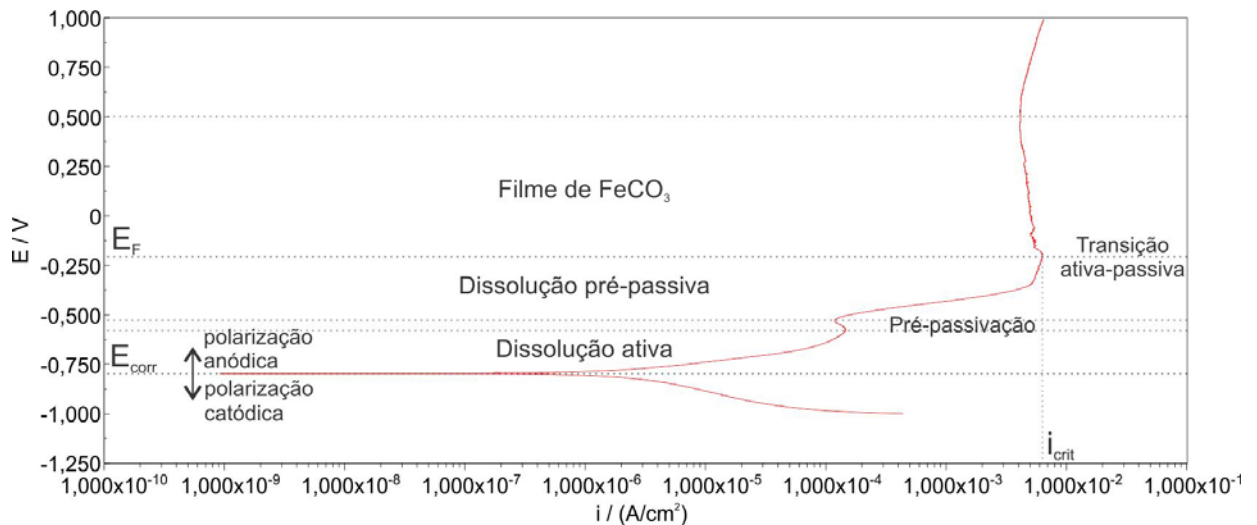


Figura 8-21: Gráfico  $E_{corr} \times i_{corr}$  após 72 horas de reação do aço em solução sem o  $\text{CaCO}_3$ .

Com o tempo de exposição do aço em soluções sem a presença de  $\text{CaCO}_3$  a região de pré-passivação tende a desaparecer, indicando que há a redução de complexos solúveis de  $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$  com o tempo. Além disso, a resistência à polarização do filme tende a ser constante após 336 horas de reação, devido à obtenção da mesma inclinação da curva anódica de Tafel em 336 e 672 horas (Figura 8-22). Isto pode ser explicado devido ao fato que o filme de siderita nesta solução se desenvolve mais rapidamente que em soluções com a presença de  $\text{CaCO}_3$ , oferecendo passivação ao aço com tempo de reação.

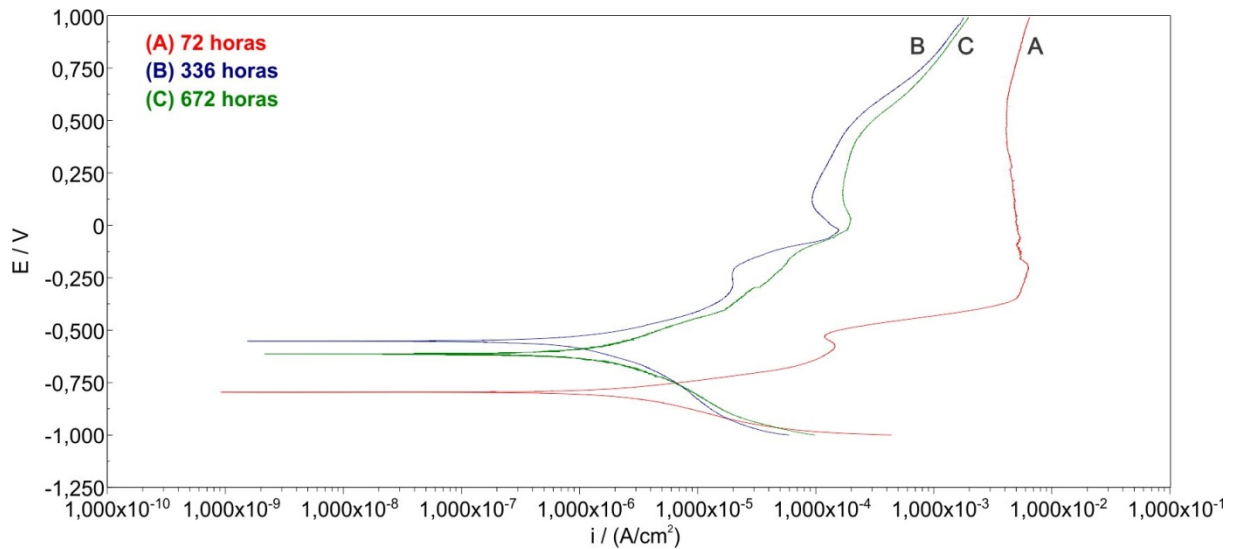


Figura 8-22: Gráfico Ecorr x icorr: após 72 horas (curva vermelha), 336 horas (curva azul) e 672 horas (curva verde) de reação do aço em solução sem o CaCO<sub>3</sub>.

As amostras expostas à solução sem o CaCO<sub>3</sub> apresentaram os valores de potencial de corrosão mais baixos devido a maior quantidade de íons de ferro em solução (Figura 8-23) e os valores de densidade de corrente de corrosão foram mais elevados (Figura 8-24) que em solução com CaCO<sub>3</sub>, gerando valores de resistência à polarização mais baixos (Figura 8-25).

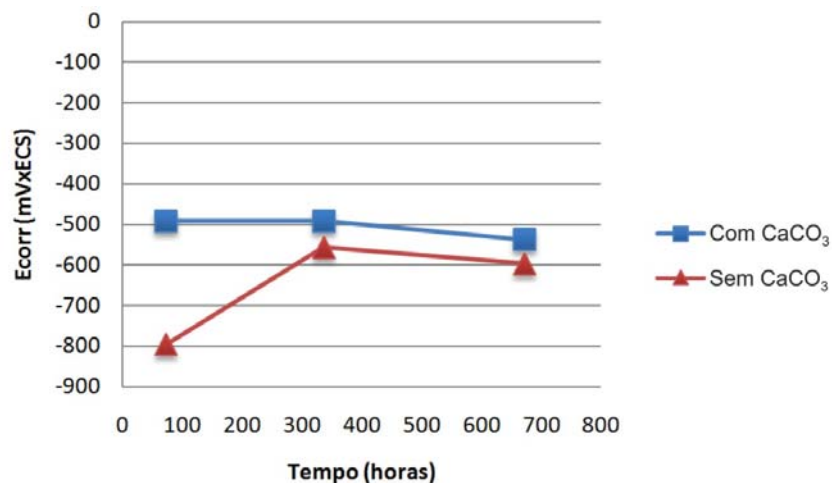


Figura 8-23: Gráfico de potencial de corrosão x tempo: em solução com o CaCO<sub>3</sub> (curva azul) e em solução sem o CaCO<sub>3</sub> (curva vermelha).

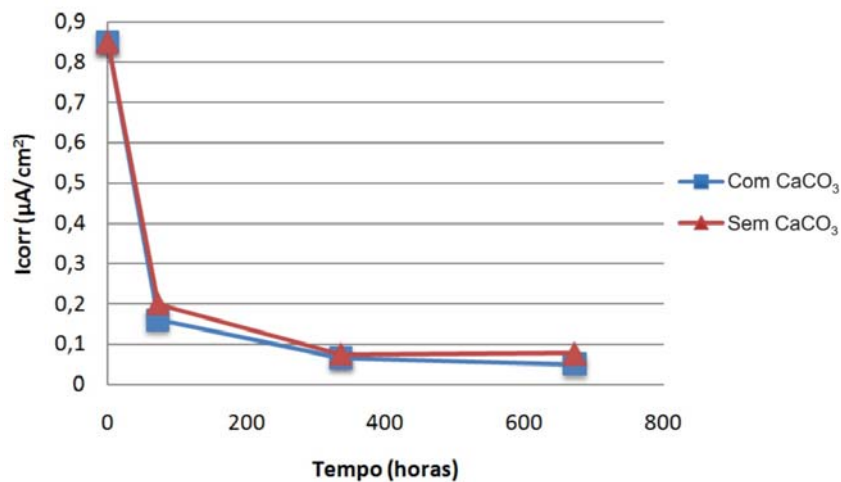


Figura 8-24: Gráfico de densidade de corrente de corrosão x tempo: em solução com o CaCO<sub>3</sub> (curva azul) e em solução sem o CaCO<sub>3</sub> (curva vermelha).

Na Figura 8-24 observa-se a diminuição da densidade de corrente de corrosão após a formação dos filmes de produtos de corrosão na superfície do aço, este comportamento ocorre devido à barreira de difusão fornecida pelo filme ao metal.

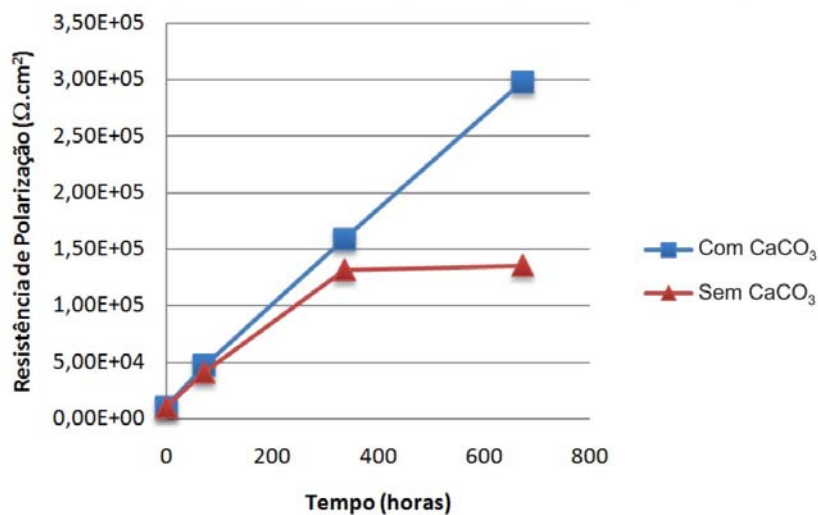


Figura 8-25: Gráfico de resistência de polarização x tempo: em solução com o CaCO<sub>3</sub> (curva azul) e em solução sem o CaCO<sub>3</sub> (curva vermelha).

A polarização catódica do aço em solução sem a presença de CaCO<sub>3</sub> demonstrou características da reação de redução do H<sup>+</sup> facilitada pela dissociação do ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (14; 79). Com o tempo de reação as curvas catódicas do

aço sem a presença de  $\text{CaCO}_3$  tenderam a ser mais parecidas com a curva catódica das amostras com a presença de  $\text{CaCO}_3$  (Figura 8-26, Figura 8-27 e Figura 8-28). Este comportamento ocorre provavelmente devido a redução preferencial dos íons carbonato ( $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ ) (14). As amostras de aço com a presença de  $\text{CaCO}_3$  em solução já apresentaram em 72 horas de reação a curva catódica de redução de íons carbonato devido o efeito de bicarbonatação da solução pela presença do  $\text{CaCO}_3$ .

A maior resistência à polarização observada nas amostras em solução com  $\text{CaCO}_3$  pode ser atribuída à presença dos íons de cálcio e bicarbonatos de cálcio inibindo a migração de íons de ferro para a solução (Figura 8-26, Figura 8-27 e Figura 8-28). Talvez este fato possa explicar o desenvolvimento mais lento do filme de produtos de corrosão na superfície do aço nestas soluções, pois um dos fatores determinantes da velocidade de formação do filme de siderita na superfície do aço é a saturação de íons de ferro em solução (11).

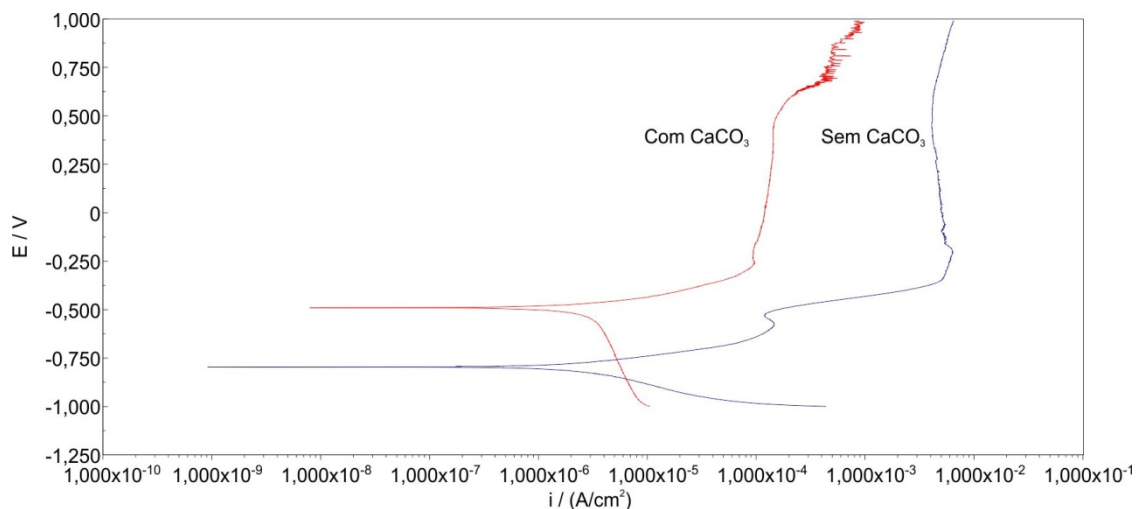


Figura 8-26: Gráfico  $E_{\text{corr}} \times i_{\text{corr}}$  após 72 horas de reação: em solução com o  $\text{CaCO}_3$  (curva azul) e em solução sem o  $\text{CaCO}_3$  (curva vermelha).

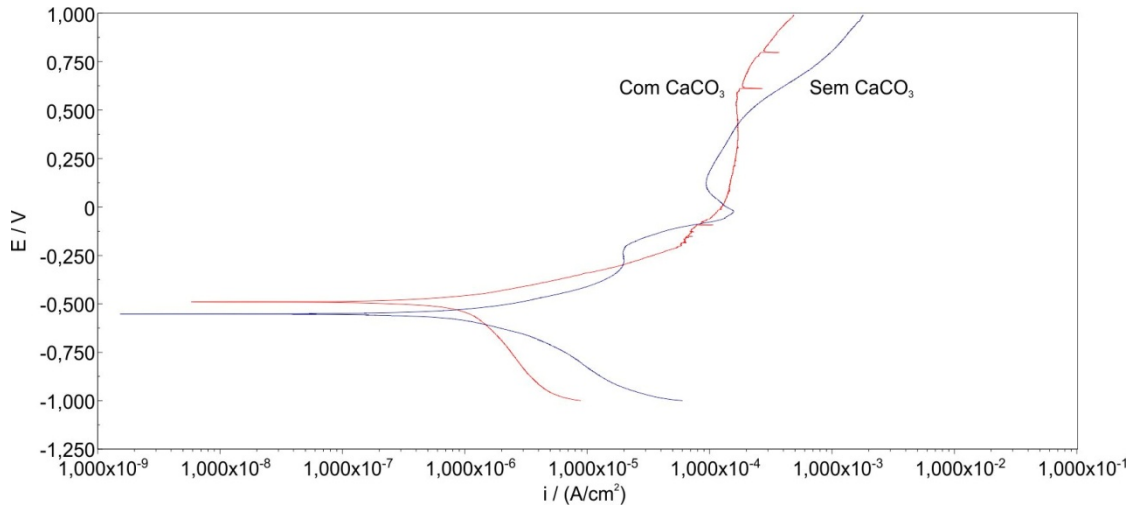


Figura 8-27: Gráfico Ecorr x icorr após 336 horas de reação: em solução com o CaCO<sub>3</sub> (curva vermelha) e em solução sem o CaCO<sub>3</sub> (curva azul).

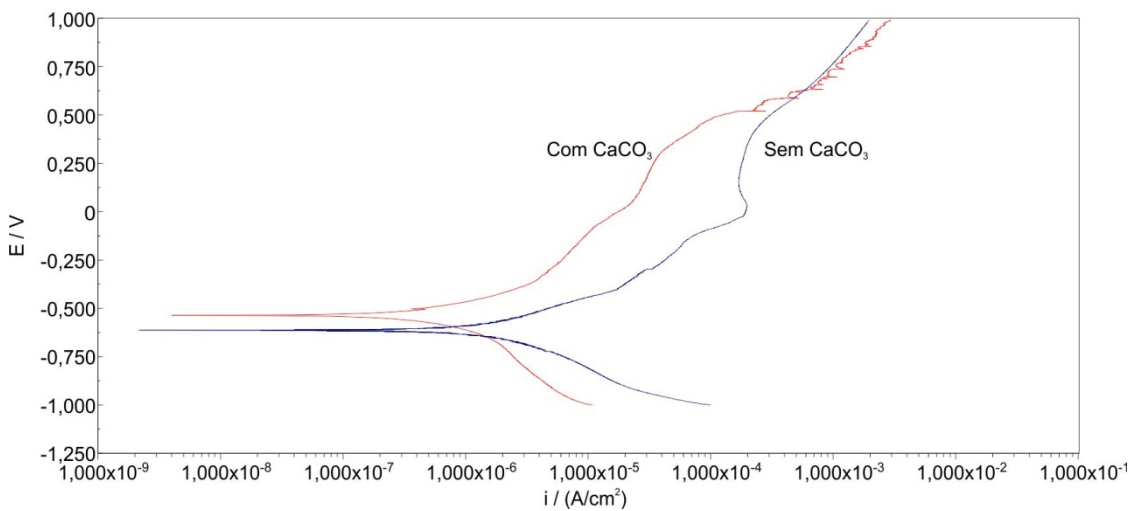


Figura 8-28: Gráfico Ecorr x icorr após 672 horas de reação: em solução com o CaCO<sub>3</sub> (curva vermelha) e em solução sem o CaCO<sub>3</sub> (curva azul).

#### 8.4 Perda de Massa

A perda de massa ( $\Delta\text{massa} = \text{massa inicial} - \text{massa final}$ ) para os aços expostos à solução com a presença de CaCO<sub>3</sub> foi de  $0,086 \pm 0,01\text{g}$  e de  $0,136 \pm 0,01\text{g}$  para solução sem a presença de CaCO<sub>3</sub> (Figura 8-29).

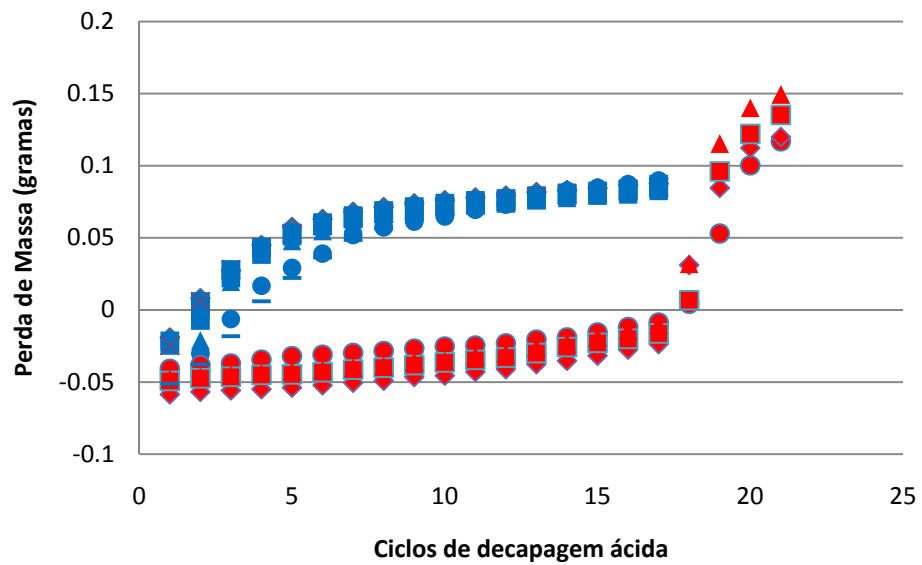


Figura 8-29: Perda de massa em função ao número de ciclos de limpeza das amostras. Curva azul amostras com adição de  $\text{CaCO}_3$  e curva vermelha amostras sem a adição de  $\text{CaCO}_3$ .

O comportamento das curvas de perda de massa é distinto para os diferentes meios de exposição do aço devido às propriedades de aderência, espessura e resistência química dos filmes formados. As amostras expostas à solução sem a adição de  $\text{CaCO}_3$  apresentaram maior resistência à decapagem química, como pode ser observado no gráfico da Figura 8-29. Enquanto as amostras expostas à solução com  $\text{CaCO}_3$  (curva azul) apresentaram dissolução do filme de produtos de corrosão nos primeiros ciclos, as amostras expostas a solução sem  $\text{CaCO}_3$  (curva vermelha) a dissolução ocorreu somente após 15 ciclos de decapagem.

O valor de perda de massa foi convertido para a taxa de corrosão a partir da equação mostrada na seção 7.4.3 (7-1). A taxa de corrosão média das amostras analisadas apresentou um valor máximo nas primeiras 72 horas de exposição em ambos os meios, sendo este valor de 0,67 mm/ano para as amostras expostas em solução contendo  $\text{CaCO}_3$  e 1,16 mm/ano em solução sem a presença de  $\text{CaCO}_3$ . Porém a taxa de corrosão com o tempo de exposição em ambos os meios obteve um decréscimo considerável (Figura 8-30). Em vista disso, é possível prever que inicialmente o aço sofre um médio risco de corrosão, passando rapidamente para um baixo risco de corrosão devido à proteção do filme de produtos de corrosão formado



na superfície do aço (16).

Os resultados obtidos na análise por perda de massa estão de acordo com os resultados da literatura para condições de ensaio similares (24; 25; 83; 85; 93).

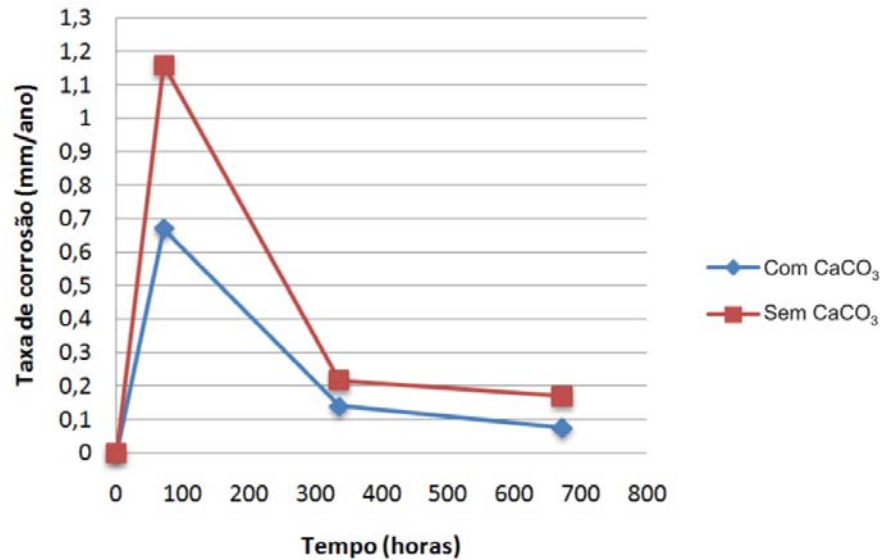


Figura 8-30: Gráfico de taxa de corrosão média por tempo de exposição das amostras em ambos os meios.

A fim de analisar o comportamento do filme de produtos de corrosão formado em solução contendo o CaCO<sub>3</sub> com o aumento de pressão, realizou-se um ensaio em mais alta pressão (28 MPa) por 72h, tempo este o mais crítico em termos de taxa de corrosão observada. Com o aumento de praticamente o dobro de pressão observou-se o dobro de taxa de corrosão, 1,32 mm/ano, correspondendo a uma espessura de aproximadamente 40  $\mu$ m do filme de produtos de corrosão. A Figura 8-31 apresenta os valores obtidos pelo modelo de Duan (117) da relação do aumento da concentração de CO<sub>2</sub> em solução com o aumento da pressão de ensaio, é possível observar que a pressão está diretamente relacionada com a concentração de CO<sub>2</sub> em solução, e para tanto com a taxa de corrosão do aço.

A taxa média de corrosão calculada com base em perda de massa concorda com os estudos de Paolinelli *et al.* (2008) (93), Cui *et al.* (2006) (20), Yin *et al.* (2009) (82), Kinsella *et al.* (1998) (24), Foss *et al.* (2006) (25), Zhao *et al.* (2005) (85) e Li *et*

al. (2008) (83). Estas taxas de corrosão são consistentes com as medidas eletroquímicas de densidade de corrente de corrosão, pois apresentam o mesmo comportamento de redução da taxa de corrosão ao longo do tempo para ambos os meios.

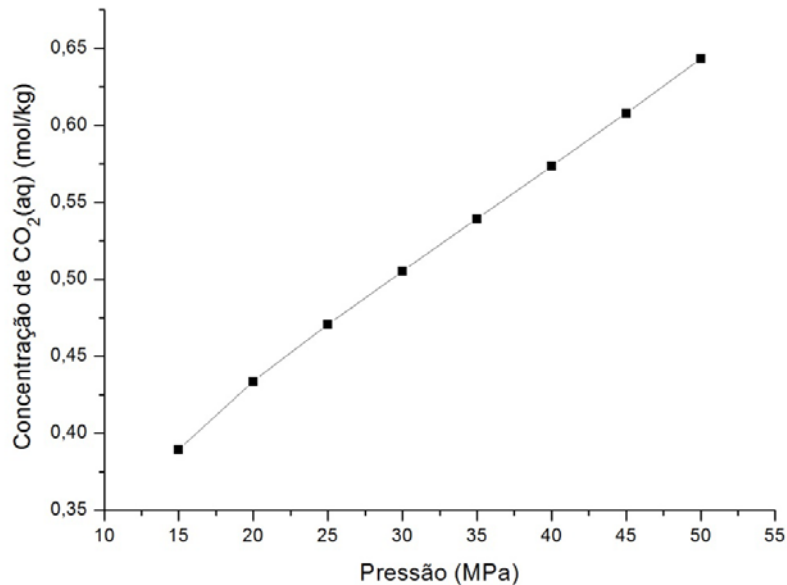


Figura 8-31: Relação da concentração de CO<sub>2</sub> em solução com diferentes pressões de ensaio. Valores calculados por meio do modelo de Duan (117).

A partir da perda de massa foi possível calcular a taxa de dissolução de aço ( $\Delta L_{Fe} = \Delta m/D.A$ , onde  $\Delta m$  é perda de massa,  $D$  é a densidade em  $g/cm^3$  e  $A$  é a área em  $cm^2$ ). Uma vez que o volume molar de siderita é 4 vezes maior do que o de ferro, a dissolução do metal é convertida em espessura do filme de carbonato ( $\Delta L_{FeCO_3} = 4.\Delta m/D.A$ ). A espessura do filme de produtos de corrosão para a soluções com o  $CaCO_3$  foi de  $22 \pm 2 \mu m$  e para soluções sem o  $CaCO_3$  foi de  $35 \pm 5 \mu m$ . Os valores obtidos da espessura dos filmes de corrosão são consistentes com as espessuras dos filmes de corrosão observadas no MEV.

## 8.5 Difração de Raios-X

Os espectros de difração de raios-X dos aços expostos a uma solução de  $H_2O$ ,  $NaCl$  e  $CO_2$  apontaram que a fase mais importante no filme de produtos de corrosão

foi o carbonato de ferro, sendo condizente com o padrão de número 83-1764 (mineral: siderita) do *International Centre for Diffraction Data*. No entanto, os aços expostos às soluções contendo  $\text{CaCO}_3$  apresentaram um espectro em que a fase mais importante no filme de produtos de corrosão foi a de um mineral de carbonato pertencente ao sistema reticular cristalino romboédrico, representado por  $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}(\text{CO}_3)$ , ou seja, um composto intermediário entre a calcita e a siderita. De fato, o carbonato de cálcio e de ferro (calcita e siderita) tem a mesma configuração cristalina trigonal. Então, para os cálculos da estrutura foi selecionada, os principais planos do cristal (012), (116) e (104) correspondendo aos principais planos do espectro de difração.

O principal pico de difração de raios-X medido do composto  $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}(\text{CO}_3)$  tem uma distância interplanar de  $d_{hkl}=2,85\text{\AA}$ , que se encontra entre a da siderita,  $d_{hkl}=2,79\text{\AA}$  e a da calcita,  $d_{hkl}=3,03\text{\AA}$  (Figura 8-32). Esta observação confirma a presença de cálcio no filme de produtos de corrosão. Além disso, o fato de um único pico principal ser identificado e não dois picos distintos indicam que os dois carbonatos são completamente miscíveis.

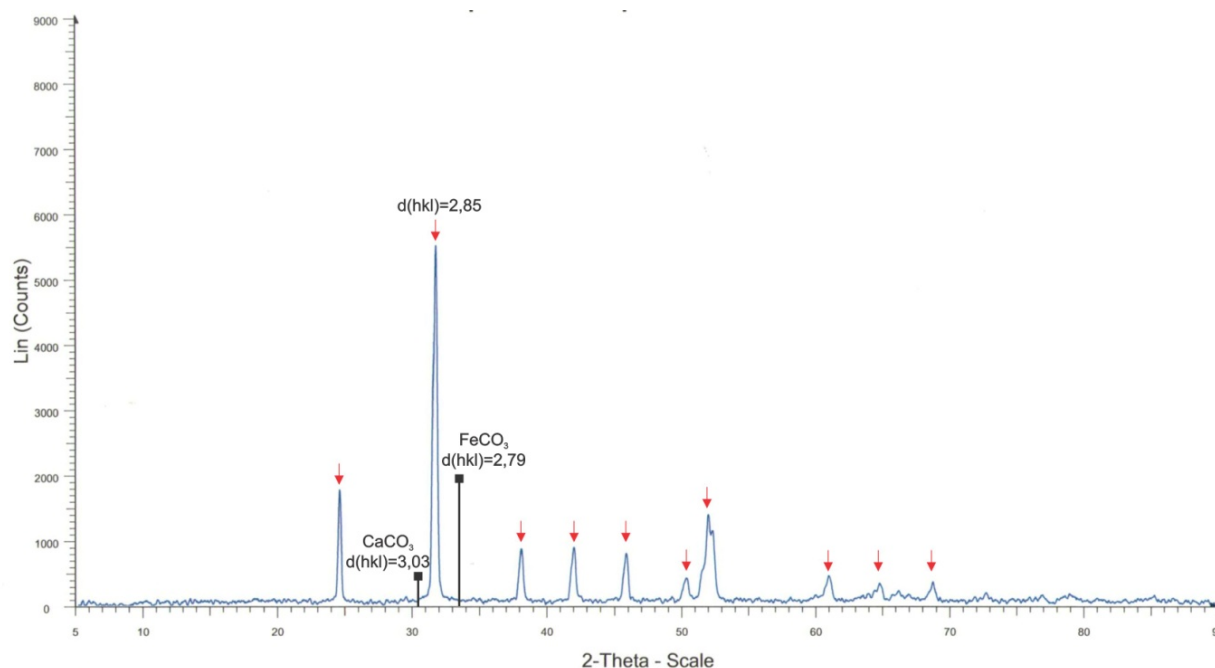


Figura 8-32: Difratoograma do filme de produtos de corrosão, após 72h de reação em solução com  $\text{CaCO}_3$ . Setas vermelhas indicam a presença de cristais de carbonato.

Outro parâmetro analisado foi a intensidade dos picos (Figura 8-33). Observou-se que a intensidade dos picos das amostras expostas à solução contendo o  $\text{CaCO}_3$  é consideravelmente mais baixa que a dos picos das amostras em solução sem o  $\text{CaCO}_3$ . Mais genericamente, a intensidade de um feixe difratado é alterada por qualquer alteração nas posições atômicas (123). Esta alteração na posição atômica da rede cristalina é resultado da formação do composto  $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}(\text{CO}_3)$ , pois a formação deste composto ocorre por meio da substituição (limitada) de alguns átomos de ferro por átomos de cálcio (átomos substitucionais).

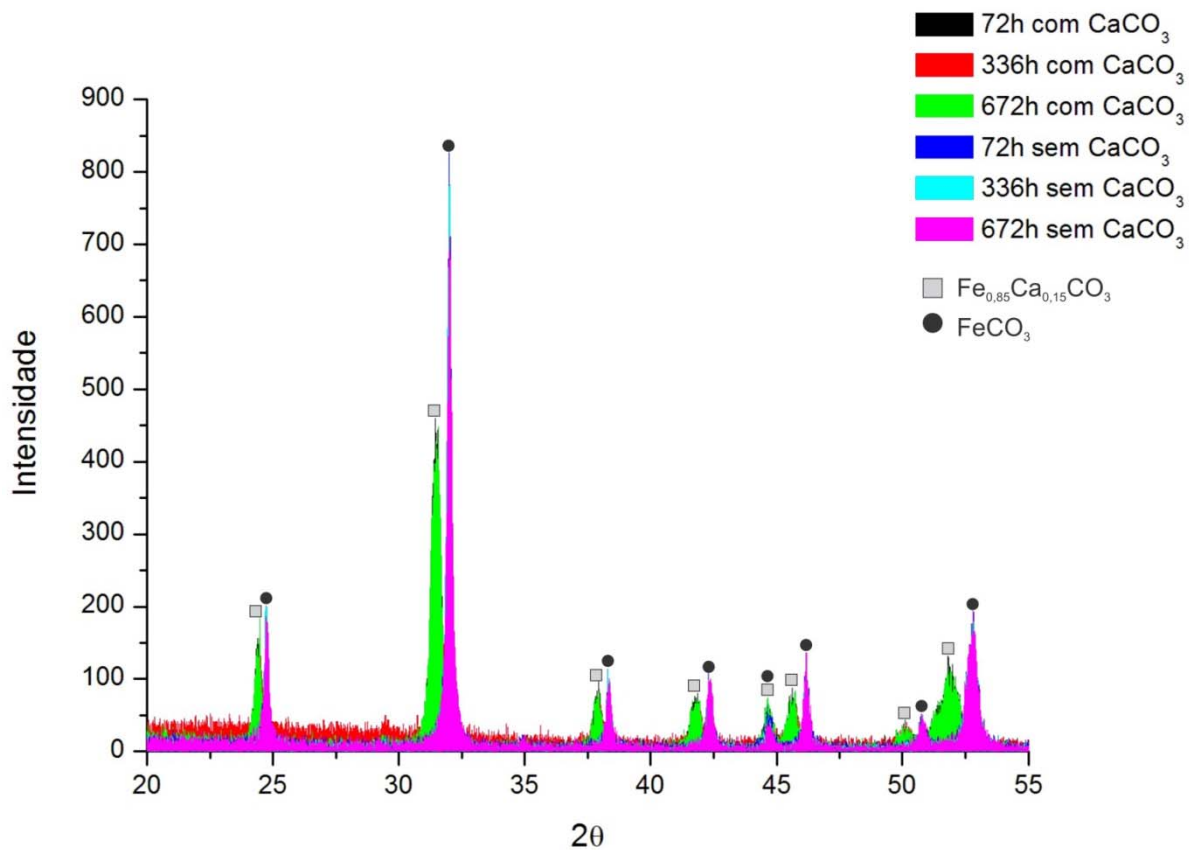


Figura 8-33: Espectros de difração de Raios-X após 72, 336 e 672 horas de reação em ambos os meios.

A alteração na posição dos átomos fica claro quando se observa os planos cristalinos de  $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}(\text{CO}_3)$  que são iguais aos do  $\text{FeCO}_3$  (Figura 8-34), porém sofrem somente alterações no ângulo de transmissão do feixe e perda de intensidade (Figura 8-33), duas características de deslocamento atômico, e por

consequente distorções na rede cristalina.

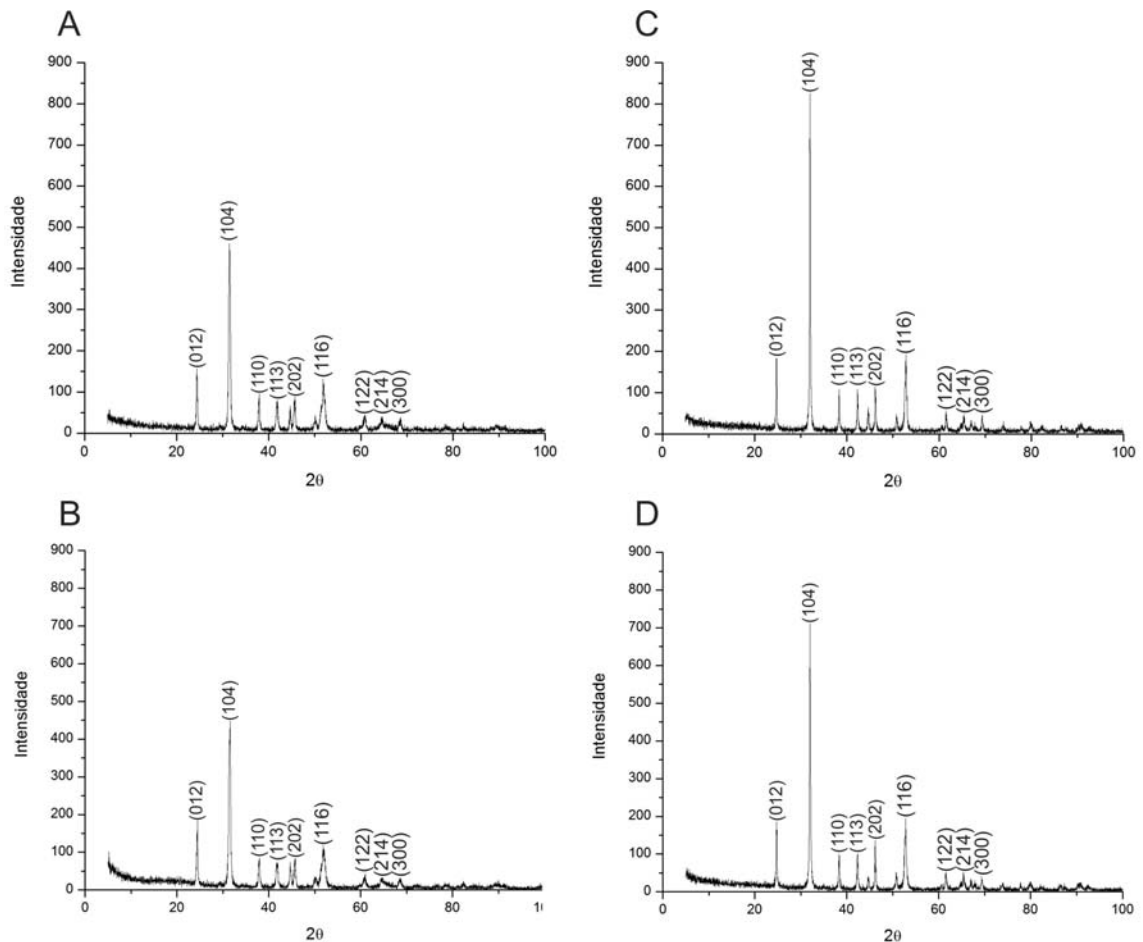


Figura 8-34: Espectros de difração de Raios-X com indicação dos planos cristalinos: (A) 72h e (B) 672h de reação em solução com  $\text{CaCO}_3$ ; (C) 72h e (D) 672h de reação em solução sem  $\text{CaCO}_3$ .

A formação do composto de  $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$  pode prejudicar o caráter protetor do filme de produtos de corrosão, pois o átomo de cálcio é 58% maior que o ferro, o que proporciona a geração de tensão e formação de discordâncias (desalinhamento dos átomos) na rede cristalina (Figura 8-35).

As análises obtidas por DRX confirmam os resultados verificados por EDS que indicam a presença de carbonato com ferro e cálcio em todo o filme de produtos de corrosão no caso das amostras ensaiadas com solução contendo  $\text{CaCO}_3$ . A formação do filme de produtos de corrosão de um carbonato complexo é consistente também com alguns estudos anteriores de Cui *et al.* (2006; 2004) (19; 20).

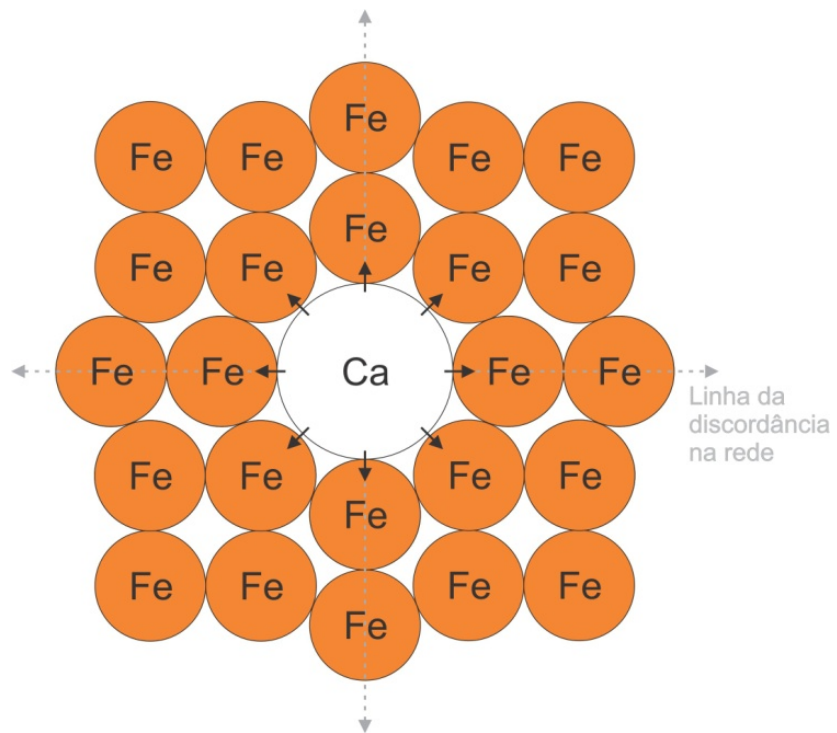


Figura 8-35: Esquema da distorção da rede cristalina do  $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$  ocasionada pelo presença do cálcio como elemento substitucional.

## 9 CONCLUSÕES

Quanto ao comportamento de corrosão do aço baixo carbono API 5L (grau B) em soluções saturadas de  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ , as quais simulam as condições do pré-sal, na temperatura de  $80^\circ\text{C}$  e pressão 15 MPa pode-se concluir que:

- uma corrosão uniforme foi observada no aço, porém observaram-se pequenas heterogeneidades no filme de produtos de corrosão influenciado pela dissolução preferencial da ferrita, caracterizando-se por uma corrosão do tipo transgranular em ambos os meios;

- as espessuras dos filmes formados pelos produtos de corrosão são de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  para soluções com  $\text{CaCO}_3$  e 30  $\mu\text{m}$  para soluções sem  $\text{CaCO}_3$ ;

- a presença de  $\text{CaCO}_3$  na solução dificulta inicialmente a formação do filme de produtos de corrosão, pois diminui a concentração de íons de ferro na solução os quais são responsáveis pela formação do carbonato de ferro;

- o filme de produtos de corrosão formado na superfície do aço em solução de  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCO}_3$  é composto por um carbonato complexo constituído de ferro e cálcio ( $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ );

- a inserção dos átomos de cálcio na estrutura atômica do carbonato de ferro gera tensões que promovem defeitos na rede cristalina devido ao deslocamento dos átomos, que pode contribuir para uma menor resistência mecânica do filme;

- a taxa média de corrosão observada indicou uma corrosão ativa durante as primeiras 72 horas de reação em ambos os meios. Estes resultados mostram que uma solução saturada de NaCl,  $\text{CO}_2$  e com os produtos de degradação da pasta de cimento ( $\text{CaCO}_3$ ) não fornece uma proteção inicial para o aço carbono, ao contrário do que se esperaria, considerando que o cimento promove a formação de

carbonatos alcalinos na solução, elevando assim o pH. Porém, em tempos mais longos de exposição do aço o filme de produtos de corrosão tende a oferecer maior proteção ao aço carbono (taxa de corrosão < 0,2 mm/ano). No entanto, o filme de  $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$  é consideravelmente mais propenso a um ataque ácido ou a perda de aderência mecânica que um filme de  $\text{FeCO}_3$ ;

- o aumento da pressão influencia diretamente no aumento na taxa de corrosão do aço em soluções com a presença de  $\text{CaCO}_3$ ;

- apesar da maior resistência à polarização anódica conferida pelas amostras com filme de produtos de corrosão de  $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ , o filme não pode manter a proteção ocorrendo corrosão localizada após 500mV na região próxima a sua corrente crítica.



## 10 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugestões para trabalhos futuros complementares ao presente estudo:

- determinação da concentração de íons de ferro em solução após os ensaios de corrosão nas condições usadas neste trabalho;
- análise do comportamento de corrosão de outros aços (como os aços alto cromo e os microligados) nas condições usadas neste trabalho;
- avaliação da influência de outros sais em solução na corrosão do aço carbono e outros;
- análise de diferentes temperaturas e pressões no comportamento de corrosão do aço carbono e outros;
- realização de experimentos em condições não estáticas (fluxo, agitação e etc.);
- avaliação da corrosão por CO<sub>2</sub> e NaCl associada à tensões.

## 11 REFERÊNCIAS

1. METZ, Bert, et al. **IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage**. New York : Cambridge University Press, p. 443, 2005.
2. BELTÃO, R.L.C, et al. Challenges and new technologies for the development of the Pre-Salt cluster, Santos Basin, Brazil. **Offshore Technology Conference**, p. 1-11, 2009.
3. FORMIGLI FILHO, J., PINTO, A. e ALMEIDA, A. Santos Basin's Pre-Salt reservoirs development – The way ahead. **Offshore Technology Conference**, p. 1-10, 2009.
4. NAKANO, C., et al. Pre-Salt Santos Basin – Extended well test and production pilot in the Tupi area – The planning phase. **Offshore Technology Conference**, p. 1-8, 2009.
5. 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.
6. ROCHELLE, C. A., CZERNICHOWSKI-LAURIOL, I. e MILODOWSKI, A. E. **The impact of chemical reactions on CO<sub>2</sub> storage in geological formations: a brief review**. In: S. J. Baines e R. H. Worden. [ed.] Geological Society. Geological Storage of Carbon Dioxide. London : s.n., Vol. 233, p. 87-106, 2004.
7. BERTOS, M. FERNÁNDEZ, et al. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO<sub>2</sub>. **Journal of Hazardous Materials**, Vol. 112, p. 193-205, 2004.
8. BENSON, Sally M. **Overview of Geologic Storage of CO<sub>2</sub>**. In: Benson M. Sally. Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations. s.l. : Elsevier, Vol. 2, 1, p. 665-672, 2005.
9. CAREY, J. William, 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**, Vol. 1, p. 75-85, 2007.

10. KOCH, Gerhardus H., et al. **Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States**. <[http://events.nace.org/publicaffairs/images\\_cocorr/ccsupp.pdf](http://events.nace.org/publicaffairs/images_cocorr/ccsupp.pdf)> s.l. : NACE, **NACE International**, Abril de 2009.

11. REMITA, E., et al. Experimental and Theoretical Investigation of the Uniform Corrosion in the Annulus of Offshore Flexible Pipelines. **Corrosion, NACE international**, p. 1-17, 2008.

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

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

14. NESIC, S., POSTLETHWAITE, J. e OLSEN, S. An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions. **Corrosion, NACE international**, Vol. 52, p. 1-15, 1996.

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

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

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

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

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

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

21. ZHANG, Guoan, 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**, Vol. 13, p. 44-49, 2006.

22. SIMARD, S., et al. Electrochemical behaviour of 1024 mild steel in slightly

- alkaline bicarbonate solutions. **Journal of Applied Electrochemistry.**, Vol. 27, p. 317-324, 1997.
23. MOISEEVA, L. S. e KUKSINA, O. V. On the Dependence of Steel Corrosion in Oxygen-Free Aqueous Media on pH and the Pressure of CO<sub>2</sub>. **Protection of Metals**, Vol. 39, p. 490-498, 2003.
24. KINSELLA, B., TAN, Y.J. e BAILEY, S. Electrochemical Impedance Spectroscopy and Surface Characterization Techniques to Study Carbon Dioxide Corrosion Product Scales. **Corrosion, NACE International**, Vol. 54, p. 1-8, 1998.
25. FOSS, M., SEIERSTEN, M. e NISANCIOGLU, K. Interaction Between Scale Inhibitors and FeCO<sub>3</sub> Precipitation on Carbon Steel. **SPE International Oilfield Corrosion Symposium**, p. 1-7, 2006.
26. NESIC, S. e LEE, K.-L.J. A Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Films Part 3: Film Growth Model. **Corrosion, NACE International**, Vol. 59, p. 1-13, 2003.
27. KUTCHKO, Barbara G., et al. Rate of CO<sub>2</sub> Attack on Hydrated Class H Well Cement under Geologic Sequestration Conditions. **Environmental science & technology**, Vol. 42, p. 6237-6242, 2008.
28. BARLET-GOUÉDARD, V., et al. A solution against well cement degradation under CO<sub>2</sub> geological storage environment. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, Vol. 3, p. 206-216, 2009.
29. BARLET-GOUÉDARD, V., et al. Well Technologies for CO<sub>2</sub> Geological Storage: CO<sub>2</sub>-Resistant Cement. **Oil & Gas Science and Technology**, Vol. 62, p. 325-334, 2007.
30. KUTCHKO, Barbara, et al. Degradation of Well Cement by CO<sub>2</sub> under Geologic Sequestration Conditions. **Environ. Sci. Technol**, Vol. 41, p. 4787-4792, 2007.
31. ALVES, I.; ARAGÃO, A.; BASTOS, B.; FALCÃO, J.; FARTES, E. Pre-Salt Santos basin – Well construction learning curve acceleration. **Offshore Technology Conference**, p. 1-12, 2009.
32. GASDA, S.E. e CELIA, M.A. Upscaling relative permeabilities in a structured porous medium. **Advances in Water Resources**, Vol. 28, p. 493-506, 2005.
33. LE GUEN, Y., et al. CO<sub>2</sub> Storage: Managing the Risk Associated With Well Leakage Over Long Time Scales. **SPE Projects, Facilities & Construction**, Vol. 4, p. 87-96, 2009.

34. WATSON, Theresa L. e BACHU, Stefan. Evaluation of the Potential for Gas and CO<sub>2</sub> Leakage Along Wellbores. **E&P Environmental and Safety Conference**, p. 1-16, 2007.
35. CARPENTER, Robert B., GONZALES, Manny e GRIFFITH, James E. Large-Scale Evaluation of Alloy-Metal Annular Plugs for Effective Remediation of Casing Annular Gas Flow. **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, p. 1-8, 2001.
36. BACHU, Stefan e BENNION, D. Brant. Experimental assessment of brine and/or CO<sub>2</sub> leakage through well cements at reservoir conditions. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, Vol. 3, p. 494-501, 2009.
37. WATSON, T.L. e BACHU, S. Identification of Wells With High CO<sub>2</sub>-Leakage Potential in Mature Oil Fields Developed for CO<sub>2</sub>-Enhanced Oil Recovery. **Society of Petroleum Engineers**, p. 1-10, 2008.
38. PAWAR, Rajesh J., WATSON, Theresa L. e GABLE, Carl W. Numerical Simulation of CO<sub>2</sub> Leakage through Abandoned Wells: Model for an Abandoned Site with Observed Gas Migration in Alberta, Canada. **Energy Procedia**, Vol. 1, p. 3625-3632, 2009.
39. NORDBOTTEN, Jan Martin, et al. Semianalytical Solution for CO<sub>2</sub> Leakage through an Abandoned Well. **Environmental Science and Technology**, p. 602-611, 2005.
40. DUGUID, Andrew, et al. The effect of CO<sub>2</sub> sequestration on oil well cements. **Vancouver GHGT-7**. p. 1-4, 2004.
41. GALE, John J. **Using coal seams for CO<sub>2</sub> sequestration**. In: Proceedings of 5th European Coal Conference, Geologica Belgica, Vol. 7- No. 3-4, p. 99-104, 2004.
42. UNFCCC secretariat. Kyoto Protocol Reference Manual on Accounting of Emissions and Assigned Amounts. s.l. : **United Nations Framework Convention on Climate Change**, 2007.
43. METZ, B., et al. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. s.l. : **Intergovernmental Panel on Climate Change Cambridge University Press**, p. 442, 2005.
44. BACHU, Stefan, GUNTER, W.D. e PERKINS, E.H. Aquifer disposal of CO<sub>2</sub>: Hydrodynamic and mineral trapping. **Energy Conversion and Management**. 4, Vol. 35, p. 269-279, 1994.

45. MARINI, Luigi. **Geological sequestration of carbon dioxide: thermodynamics, kinetics, and reaction path modeling**. s.l. : Elsevier, p. 453, 2007.
46. BACHU, Stefan. Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. **Energy Conversion and Management**, Vol. 41, p. 953-970, 2000.
47. —. Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change: road map for site selection using the transform of the geological space into the CO<sub>2</sub> phase space. **Energy Conversion and Management**, Vol. 43, p. 87-102, 2002.
48. —. Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change. **Environmental Geology**, Vol. 44, p. 277–289, 2003.
49. DAVISON, Ian. Geology and tectonics of the South Atlantic Brazilian salt basins. **Geological Society**, Vol. 272, p. 345-359, 2007.
50. JOYE, S.B., et al. Geophysical and geochemical signatures of Gulf of Mexico seafloor brines. **Biogeosciences**, Vol. 2, p. 295-309, 2005.
51. CARDOSO, Beatriz. A Revolução do Pré-sal. 61, Rio de Janeiro : s.n., **Revista TN Petróleo**, Vol. 10, p. 26-78, Julho/Agosto de 2008.
52. POIATE Jr., E., COSTA, A. e FALCÃO, J. Well Design for Drilling Through Thick Evaporite Layers in Santos Basin - Brazil. **SPE International**, p. 1-16, 2009.
53. Schlumberger. **i-Handbook**. [Software] s.l. : Schlumberger, 24 de Maio de 2006.
54. CHEATHAM, J. B. e MCEVAR, J. W. Behavior of casing subjected to salt loading. **J. Pet. Tech**, p. 1070-1076, 1964.
55. NELSON, E.B. **Well Cementing**. Houston: Schlumberger Educational Services, p. 487, 1990.
56. STILES, D.A. In: **Well Cementing**. Erik B. Nelson. [ed.] Schlumberger Educational Services. 2006.
57. CÁNOVAS, M.F. **Patologia e Terapia do Concreto Armado**. São Paulo : Editora Pini, p. 522, 1988.
58. ANSTICE, D.J., PAGE, C.L. e PAGE, M.M. The pore solution phase of carbonated cement pastes. **Cement and Concrete Research**, Vol. 35, p. 377-383, 2005.
59. JOHANNESSON, Björn e UTGENANNT, Peter. Microstructural changes caused

by carbonation of cement mortar. **Cement and Concrete Research**, Vol. 31, pp. 925-931, 2001.

60. STEFFENS, Alexander, DINKLER, Dieter e AHRENS, Hermann. Modeling carbonation for corrosion risk prediction of concrete structures. **Cement and Concrete Research**, Vol. 32, p. 935-941, 2002.

61. CHANG, Cheng-Feng e CHEN, Jing-Wen. The experimental investigation of concrete carbonation depth. **Cement and Concrete Research**, Vol. 36, p. 1760-1767, 2006.

62. SONG, Ha-Won, et al. Predicting carbonation in early-aged cracked concrete. **Cement and Concrete Research**, Vol. 36, p. 979-989, 2006.

63. LO, Y. e LEE, H. M. Curing effects on carbonation of concrete using a phenolphthalein indicator and Fourier-transform infrared spectroscopy. **Building and Environment**. Vol. 37, p. 507-514, 2002.

64. HOUST, Yves F. e WITTMANN, Folker H. Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation. **Cement and Concrete Research**, Vol. 32, p. 1923-1930, 2002.

65. NEVILLE, Adam M. **Propriedades do concreto**. São Paulo : Pini, p. 828, 1997.

66. CASCUDO, O. **O controle da corrosão de armaduras em concreto: inspeção e técnicas eletroquímicas**. São Paulo : Pini, p. 237, 1997.

67. TAYLOR, H. F. W. **The Chemistry of Cements**. London : s.n., p. 70, 1990.

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

69. GINNEKEN, Luc Van, et al. Effect of liquid and supercritical carbon dioxide treatments on the leaching performance of a cement-stabilised waste form. **The Journal of Supercritical Fluids**, Vol. 30, p. 175-188, 2004.

70. HARTMANN, Thomas, et al. The effect of supercritical carbon dioxide treatment on the leachability and structure of cemented radioactive waste-forms. **Waste Management**, Vol. 19, p. 355-361, 1999.

71. THIERY, M., et al. Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics. **Cement and Concrete Research**. Vol. 37, p. 1047-1058, 2007.

72. SCHERER, G. W., et al. **Leakage of CO<sub>2</sub> through Abandoned Wells: Role of**

**Corrosion of Cement.** In: David C. Thomas. Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations. London : Elsevier Science, p. 827–850, 2005.

73. KLEIN, Cornelis e HURLBUT, Cornelius S. **Manual of mineralogy.** New York : NY J. Wiley, p. 681, 1993.

74. TAVARES, Lisiane, et al. **Avaliação das Propriedades Mecânicas da Pasta de Cimento Utilizada em Poços de Petróleo na Presença de CO<sub>2</sub> Supercrítico.** In: Marco Ziliotto. Mudanças Climáticas, Sequestro e Mercado de Carbono no Brasil. Curitiba : s.n., 2009.

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

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

77. CAREY, J. William, et al. Wellbore integrity and CO<sub>2</sub> -brine flow along the casing-cement microannulus. **Energy Procedia**, Vol. 1, p. 3609-3615, 2009.

78. SONG, F.M., et al. Predicting Carbon Dioxide Corrosion of Bare Steel Under an Aqueous Boundary Layer. **Corrosion, NACE International**, Vol. 60, p. 1-13, 2004.

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

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

81. SILVA, L.M., et al. Effect of Flow on the Corrosion Mechanism of Different API Pipeline Steel Grades in NaCl Solutions Containing CO<sub>2</sub>. **Corrosion, NACE International**, p. 1-24, 2004.

82. YIN, Z. F., et al. Effect of temperature on CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel. **Surface and interface analysis**, Vol. 41, p. 517-523, 2009.

83. LI, Tong, et al. Mechanism of protective film formation during CO<sub>2</sub> corrosion of X65 pipeline steel. **Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material**, Vol. 15, p. 702-706, 2008.

84. WU, S.L., et al. Characterization of the surface film formed from carbon dioxide



- corrosion on N80 steel. **Materials Letters**, Vol. 58, p. 1076–1081, 2004.
85. ZHAO, Guo-xian, et al. Effect of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  on  $\text{CO}_2$  Corrosion Behavior of Tube Steel. **Journal of Iron and Steel Research International**, Vol. 12, p. 38-42, 2005.
86. MORA-MENDOZA, J. L. e TURGOOSE, S.  $\text{Fe}_3\text{C}$  influence on the corrosion rate of mild steel in aqueous  $\text{CO}_2$  systems under turbulent flow conditions. **Corrosion Science**, Vol. 44, p. 1223-1246, 2002.
87. TRAPP, J.M. e MILLERO, F.J. The oxidation of iron (II) with oxygen in NaCl brines. **Journal of Solution Chemistry**, Vol. 36, p. 1479-1493, 2007.
88. SANTANA-CASIANO, J.M., GONZÁLEZ-DÁVILA, M. e MILLERO, F.J. The role of Fe(II) species on the oxidation of Fe(II) in natural waters in the presence of  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$ . **Marine Chemistry**, Vol. 99, p. 70-82, 2006.
89. KING, D.W. Role of carbonate speciation on the oxidation rate of Fe(II) in aquatic systems. **Environ. Sci. Technol**, Vol. 32, p. 2997–3003, 1998.
90. CROLET, JL, THEVENOT, N e NESIC, S. The role of conductive corrosion products in the protectiveness of corrosion layers. **Corrosion**, Vol. 54, p. 194 –203, 1998.
91. LÓPEZ, D. A., PÉREZ, T. e SIMISON, S. N. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in  $\text{CO}_2$  corrosion. A state-of-the-art appraisal. **Materials & Design**. 24, p. 561-575, 2003.
92. DUGSTAD, A, HEMMER, H e SEIERSTEN, M. Effect of steel microstructure upon corrosion rate and protective iron carbonate film formation. **Corrosion**, Vol. 24, 2000.
93. PAOLINELLI, L.D., PÉREZ, T. e SIMISON, S.N. The effect of pre-corrosion and steel microstructure on inhibitor performance in  $\text{CO}_2$  corrosion. **Corrosion Science**, Vol. 50, p. 2456-2464, 2008.
94. AL-HASSAN, S, et al. Effect of microstructure on corrosion of steels in aqueous solution containing carbon dioxide. **Corrosion**, Vol. 54, p. 480 –491, 1998.
95. IKEDA, A, UEDA, M e MUKAI, S. Advances in  $\text{CO}_2$  Corrosion. **Corrosion**, p. 39 –51, 1984.
96. ZHANG, H., ZHAO, Y.L. e JIANG, Z.D. Effects of temperature on the corrosion behavior of 13Cr martensitic stainless steel during exposure to  $\text{CO}_2$  and Cl<sup>-</sup> environment. **Materials Letters**, Vol. 59, p. 3370 – 3374, 2005.

97. Vallourec & Mannesmann Tubes. **Catálogo OCTG**. [Documento eletrônico (.PDF)] s.l. : Vallourec & Mannesmann Tubes, 2008-2009. [http://www.vmtubes.com.br/vmblInternet/filesmng.nsf/3F4DC5EEBFD144588325777B004A0755/\\$File/OCTG%20Catalogue%202008\\_2009.pdf](http://www.vmtubes.com.br/vmblInternet/filesmng.nsf/3F4DC5EEBFD144588325777B004A0755/$File/OCTG%20Catalogue%202008_2009.pdf).
98. PFENNIG, A. e BÄßLER, R. Effect of CO<sub>2</sub> on the stability of steels with 1% and 13% Cr in saline water. **Corrosion Science**, Vol. 51, p. 931-940, 2009.
99. 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**, Vol. 228, p. 17-25, 2004.
100. REMITA, Elias. **Etude de la corrosion d'un acier faiblement allie en milieu confiné contenant du CO<sub>2</sub> dissous**. These de doctorat de L'universite Pierre et Marie Curie. p. 210, 2007.
101. LINTER, B R e BURSTEIN, G T. Reactions of pipeline steels in carbon dioxide solutions. **Corrosion Science**, Vol. 41, p. 117-139, 1999.
102. NESIC, S., et al. Electrochemical properties of iron dissolution in the presence of CO<sub>2</sub>—basic revisited. **Corrosion**. 1996.
103. VIDEM, K. **Fundamental Studies aimed at Improving Models for Prediction of CO<sub>2</sub> Corrosion**. In: Proceedings from 10th European Corrosion. London : s.n., 1993.
104. DE WAARD, C. e MILLIAMS, D.E. Prediction of Carbonic Acid Corrosion in Natural Gas Pipelines. **Protection of Pipes**, p. 1-8, 1975.
105. BAI, Z.Q., et al. Analysis of EIS characteristics of CO<sub>2</sub> corrosion of well tube steels with corrosion scales. **Applied Surface Science**, Vol. 252, p. 7578-7584, 2006
106. VALCARCE, M.B. e VÁZQUEZ, M. Carbon steel passivity examined in alkaline solutions: The effect of chloride and nitrite ions. **Electrochimica Acta**, Vol. 53, p. 5007-5015, 2008.
107. LIN, Guan-fa, et al. Wear Resistance of CO<sub>2</sub> Corrosion Product Scale Formed at High Temperature. **Journal of Iron and Steel Research**, Vol. 13, p. 47-52, 2006.
108. CARVALHO, D.S., JOIA, C.J.B. e MATTOS, O.R. Corrosion rate of iron and iron–chromium alloys in CO<sub>2</sub> medium. **Corrosion Science**, Vol. 47, p. 2974-2986, 2005.
109. EZUBER, Hosni M. Influence of temperature and thiosulfate on the corrosion

behavior of steel in chloride solutions saturated in CO<sub>2</sub>. **Materials & Design**, Vol. 30, p. 3420-3427, 2009.

110. YIN, Z.F., et al. Corrosion behavior of SM 80SS tube steel in stimulant solution containing H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub>. **Electrochimica Acta**, Vol. 53, p. 3690-3700, 2008.

111. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z., XIA, Z. e REBAK, R.B. Stress corrosion cracking of X-52 carbon steel in dilute aqueous solutions. **Corrosion**, Vol. 50, p. 334-338, 1994.

112. SAGUES, Alberto A. e LI, Lianfang. Effect of Metal Surface Condition on the Chloride Corrosion Threshold of Reinforcing Steel in Alkaline Solutions. **Corrosion, NACE International**, p. 1-16, 2000.

113. ORAZEM, Mark E. e CARDOSO FILHO, Jose. Application of a Submerged Impinging Jet to Investigate the Influence of Temperature, Dissolved CO<sub>2</sub>, and Fluid Velocity on Corrosion of Pipeline Grade Steel in Brine. **Corrosion, NACE International**, p. 1-19, 2001.

114. BOSCH, Christoph, et al. Influence of Chromium Contents of 0.5 to 1.0% on the Corrosion Behavior of Low Alloy Steel for Large Diameter Pipes in CO<sub>2</sub> Containing Aqueous Media. **Corrosion, NACE international**, p. 1-19, 2003.

115. HAN, Jiabin, et al. Chemistry and Structure of the Passive Film on Mild Steel in CO<sub>2</sub> Corrosion Environments. **Ind. Eng. Chem. Res**, Vol. 48, p. 6296–6302, 2009.

116. VERA, Jose R. e ARENARE, Rossana. A Statistical Approach for Studying CO<sub>2</sub> Corrosion Inhibition of Carbon Steel, Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Corrosion, NACE International**, p. 1-17, 1998.

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

118. ANSI/API SPECIFICATION 5L. Specification for Line Pipe. 2008. 168p.

119. ASTM A 106/A 106M. Seamless Carbon Steel Pipe for High-Temperature Service. 2008. 9p.

120. ASTM G 1. Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test. 2003. 9p.

121. RALPH, Jolyon e CHAU, Ida. Ca-rich Siderite. Mindat database. [Online] [Citado em: 12 de Agosto de 2010.] <http://www.mindat.org/min-7501.html>.

122. NIMSOoffice. **Calcium carbonate**. Wikipédia. [Online] Wikimedia Foundation,

Inc., 2009. [http://en.wikipedia.org/wiki/Calcium\\_carbonate](http://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_carbonate).

123. CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. MASSACHUSETTS :  
ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, INC., p. 531, 1956.

## 12 APÊNDICES

### 12.1 Apêndice A: procedimento de limpeza das amostras

Tabela 12-1: Procedimento de limpeza das amostras antes dos ensaios

<b>Etapas</b>	<b>*Processo (um ciclo de limpeza)</b>
1	Imersão: 10 minutos em solução ácida (baixa agitação)
2	Lavagem das amostras com água e secagem com acetona
3	Pesagem (em gramas)

\* Após os ciclos as amostras são armazenadas em dessecador.

### 12.2 Apêndice B: conservação da amostra após os ensaios

Tabela 12-2: Procedimento de conservação das amostras após os ensaios

<b>Etapas</b>	<b>Procedimentos</b>
1	Enxágüe com água deionizada
2	Secagem com acetona
3	Armazenamento em dessecador

### 12.3 Apêndice C: preparação de amostras para análise em MEV

Tabela 12-3: Preparação de amostras para análise em MEV.

<b>Etapas</b>	<b>Procedimentos</b>
1	Embutimento da amostra em resina epóxi
2	Corte (transversal): $\pm 1$ cm
3	Polimento até $1\mu\text{m}$ de alumina
4	Metalização com ouro/paládio

## 12.4 Apêndice D: Procedimento para análise metalográfica

Tabela 12-4: Procedimento do ataque químico (Nital) nas amostras para análise metalográfica.

<b>Etapas</b>	<b>Procedimentos</b>
1	*Polimento até 1 $\mu$ m de alumina
2	Limpeza da amostra com álcool, seguido de secagem com algodão
3	Imersão por 5 segundos em uma solução de 4mL HNO <sub>3</sub> + 100mL Etanol
4	Após a imersão, neutralizar a amostra com álcool
5	Secagem da amostra com ar quente e algodão
6	Análise microscópica

\*Observações adicionais:

- Entre os passos de lixamento, a amostra deve ser girada em 45-90 °. No final do processo de lixamento, a superfície da amostra deve ser plana, com um conjunto de riscos unidirecionais.
- O método de polimento manual consiste em mover com a mão a amostra em um sentido contrário ao da rotação do disco de polimento. As amostras devem ser mantidas firmemente em contato com o disco.

## 12.5 Apêndice E: Procedimento para as medições de perda de massa

Tabela 12-5: Processo de decapagem de amostras para análise de perda de massa.

<b>Etapas</b>	<b>*Procedimentos (um ciclo de limpeza)</b>
1	Pesagem inicial
2	Imersão: 30 segundos em solução ácida (baixa agitação)
3	Lavagem com água e secagem com acetona
4	Pesagem

\* Os passos 2-3 devem ser repetidas, alcançando um tempo de imersão total de 10 minutos.

A perda de massa é uma função do número de ciclos de limpeza. A perda de massa é registrada a cada ciclo de limpeza, conforme mostrado na Figura 12-1. Duas linhas são obtidas: AB e BC. Esta última corresponde à corrosão do metal após a remoção dos produtos de corrosão. A perda de massa devido à corrosão corresponde aproximadamente ao ponto B. Para minimizar a incerteza associada à corrosão do metal pelo método de limpeza, um método deve ser escolhido para fornecer o menor declive (próximo à horizontal) da linha BC (120).

A duração dos ciclos de limpeza pode ser aumentada, após atingir o ponto B

da curva (remoção de produtos de corrosão). Para o primeiro domínio "AB" da curva, não é recomendável mais que 30 segundos de tempo de imersão para cada ciclo de limpeza.

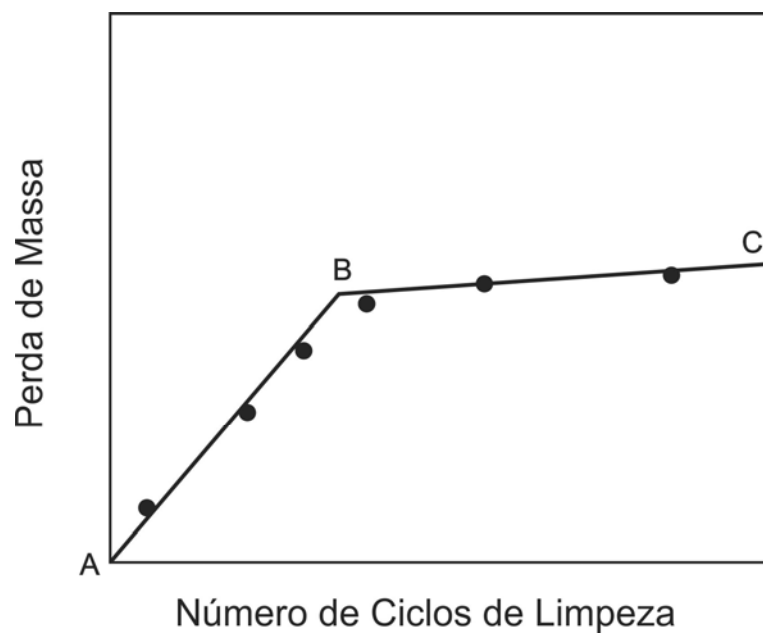


Figura 12-1: Modelo do gráfico de ciclos de limpeza por perda de massa (120).