

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SIMONE MARIA KLOK

**AVALIAÇÃO DA SUPERSATURAÇÃO NA FORMAÇÃO DA CAMADA DE
 FeCO_3 NO PROCESSO CORROSIVO DO AÇO CARBONO EM MEIO DE
NaCl SATURADO COM CO_2**

CURITIBA

2017

SIMONE MARIA KLOK

**AVALIAÇÃO DA SUPERSATURAÇÃO NA FORMAÇÃO DA CAMADA DE
FeCO₃ NO PROCESSO CORROSIVO DO AÇO CARBONO EM MEIO DE
NaCl SATURADO COM CO₂**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

CURITIBA

2017

K66a

Klok, Simone Maria

Avaliação da supersaturação na formação da camada de FeCO_3 no processo corrosivo do aço carbono em meio de NaCl saturado com CO_2 / Simone Maria Klok. – Curitiba, 2017.
130 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2017.

Orientador: Haroldo de Araújo Ponte.

1. Corrosão. 2. Aço carbono. 3. Dióxido de carbono. 4. PH ácido. I. Universidade Federal do Paraná. II. Ponte, Haroldo de Araújo. III. Título.

CDD: 546



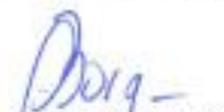
**ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE DOUTORADO PARA A OBTENÇÃO DO
GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

No dia dezoito de Setembro de dois mil e dezessete às 14:00 horas, na sala Sala PG-06 do MAUI, Campus Politécnico da UFPR, foram instalados os trabalhos de arguição da doutoranda SIMONE MARIA KLOK para a Defesa Pública de sua tese intitulada **AVALIAÇÃO DA SUPERSATURÇÃO NA FORMAÇÃO DA CAMADA DE $FeCO_3$ NO PROCESSO CORROSIVO DO AÇO CARBONO EM MEIO DE NaCl SATURADO COM CO_2** . A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós- Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: HAROLDO DE ARAÚJO PONTE (UFPR), CARLOS ITSUO YAMAMOTO (UFPR), PAULO CESAR BORGES (UTFPR), LILIAN RAQUEL MORETTO FERREIRA (SOCIESC), ELIANE CARVALHO DE VASCONCELOS (UP), MARCELO KAMINSKI LENZI (UFPR). Dando início à sessão, a presidência passou a palavra a discente, para que a mesma expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. A aluna respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais. A Banca Examinadora, então, reuniu-se e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela Aprovação da aluna. A doutoranda foi convidada a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. A aprovação no rito de defesa deverá ser homologada pelo Colegiado do programa, mediante o atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca dentro dos prazos regimentais do programa. A outorga do título de doutor está condicionada ao atendimento de todos os requisitos e prazos determinados no regimento do Programa de Pós-Graduação. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, HAROLDO DE ARAÚJO PONTE, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

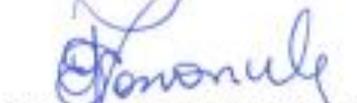
CURITIBA, 18 de Setembro de 2017.


HAROLDO DE ARAÚJO PONTE
Presidente da Banca Examinadora


CARLOS ITSUO YAMAMOTO
Avaliador Interno


PAULO CESAR BORGES
Avaliador Externo


LILIAN RAQUEL MORETTO FERREIRA
Avaliador Externo


ELIANE CARVALHO DE VASCONCELOS
Avaliador Externo


MARCELO KAMINSKI LENZI
Avaliador Externo



TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **SIMONE MARIA KLOK** intitulada: **AVALIAÇÃO DA SUPERSATURACÃO NA FORMAÇÃO DA CAMADA DE FeCO_3 NO PROCESSO CORROSIVO DO AÇO CARBONO EM MEIO DE NaCl SATURADO COM CO_2** , após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 18 de Setembro de 2017.



HAROLDO DE ARAÚJO PONTE
Presidente da Banca Examinadora



CARLOS ITSUO YAMAMOTO
Avaliador Interno



PAULO CESAR BORGES
Avaliador Externo



LILIAN RAQUEL MORETTO FERREIRA
Avaliador Externo



ELIANE CARVALHO DE VASCONCELOS
Avaliador Externo



MARCELO KAMINSKI LENZI
Avaliador Externo

"O otimista é um tolo.

O pessimista, um chato.

Bom mesmo é ser um realista esperançoso"

Ariano Suassuna

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo Dom da Vida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pelo crescimento profissional, apoio, conselhos e ensinamentos.

À Universidade Federal do Paraná, pela infraestrutura concedida para a realização da pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais (PIPE), incluindo professores, funcionários e alunos com os quais tive a oportunidade de conviver.

Ao apoio financeiro da Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação – MCTI por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCTI, a Petrobras e ao PRH-24 da Universidade Federal do Paraná.

A todos que, de alguma forma, colaboraram para a realização deste trabalho, o meu muito obrigada!

RESUMO

O aço carbono é amplamente empregado na exploração, produção e escoamento de gás e petróleo. Porém, é suscetível à corrosão por dióxido de carbono. Sob condições específicas, pode ocorrer a formação e o depósito de um produto de corrosão, o carbonato de ferro (FeCO_3), que reduz significativamente a taxa de corrosão do aço carbono. A formação deste filme protetor é fortemente dependente de várias condições do meio em que o aço carbono se encontra. Nesse estudo limitou-se: ao efeito da rugosidade superficial, do pH do meio e da supersaturação de íons $[\text{Fe}^{2+}]$. Sabe-se que em condições de pH ácido é termodinamicamente pouco favorável a formação da camada protetora de carbonato de ferro. Nesse contexto, este trabalho visa comprovar que a supersaturação de íons ferro disponíveis em solução é uma variável importante. Sua concentração altera a morfologia do filme de carbonato formado sobre o aço carbono, alterando assim sua capacidade protetora. Neste estudo empregou-se medidas eletroquímicas de Resistência a Polarização Linear e analíticas para verificar-se a dificuldade na formação do filme protetor em ambientes ácidos. Observou-se que em meios neutros (pH 7,0), o estabelecimento de uma camada protetora de FeCO_3 e o controle da corrosão. Em meios ácidos (pH 3,5), as taxas de corrosão foram elevadas devido ao mecanismo de corrosão por frestas e consequente evolução para pites, caracterizando um ataque localizado com severos danos à superfície metálica. Entretanto, mesmo em condições pouco favoráveis, obteve-se um filme de carbonato de ferro - FeCO_3 sobre a superfície do aço carbono, em meio ácido, quando atingido a valor teórico da concentração de íons $[\text{Fe}^{2+}]$ e excedido o limite de solubilidade do carbonato - k_{ps} , evidenciando o efeito da supersaturação na estabilização do filme em um ambiente termodinamicamente pouco favorável.

Palavras-chave: corrosão, aço carbono, dióxido de carbono, pH ácido e supersaturação

ABSTRACT

Carbon steel make up an important category of metallic materials, widely used in the exploration, production and distribution of gas and oil. However, corrosion is likely carbon dioxide. Under specific conditions, may form and deposit a corrosion product, iron carbonate (FeCO_3), which significantly reduces the carbon steel corrosion rate. The formation of this protective film is strongly dependent on various conditions of the environment in which the carbon steel is in. Since this study was limited to: the effect of surface roughness, the medium pH and ion supersaturation of $[\text{Fe}^{2+}]$. It is known that under conditions of acid pH is not thermodynamically favorable the formation of the protective layer of iron carbonate. In this study we used electrochemical measurements of Resistance to Linear Polarization and analytical to verify the difficulty in the formation of the protective film in acidic environments. In this context, this paper aims to prove that the supersaturation of iron ions available in solution is an important variable. Your concentration changes the carbonate film morphology formed on carbon steel, thereby altering its protective capacity. In this study we used electrochemical and analytical steps to verify the difficulty in forming the protective film in acidic environments. It was observed that in neutral media (pH 7,0), the establishment of a protective layer of FeCO_3 , and corrosion control. In acidic conditions (pH 3,5), corrosion rates were high due to the corrosion mechanism by cracks and consequent evolution to pits, featuring a localized attack with severe damage to the metal surface. However, even in non favoráveis conditions, there was obtained an iron carbonate film - FeCO_3 on the surface of carbon steel in acid medium, when reached the theoretical value of the ion concentration $[\text{Fe}^{2+}]$ and exceeded carbonate solubility limit - kps. Showing the effect of supersaturation in stabilizing the film in a thermodynamically unfavorable environment.

Keywords: corrosion, carbon steel, carbon dioxide, pH acid and supersaturation

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01 - EVOLUÇÃO DOS POÇOS OFFSHORE NO BRASIL-----	22
FIGURA 02 - COMPARAÇÃO ENTRE ATIVIDADES EM INSTALAÇÕES MARÍTIMAS E TERRESTRES-----	23
FIGURA 03 - ESTIMATIVA DE EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO OFFSHORE-----	23
FIGURA 04 - CAMADA PRÉ-SAL-----	24
FIGURA 05 - ESQUEMA DE UM SISTEMA DE PRODUÇÃO COM INJEÇÃO DA ÁGUA DO MAR-----	25
FIGURA 06 - DIAGRAMA DE FASES DO CO ₂ EM DIFERENTES TEMPERATURAS E PRESSÕES-----	28
FIGURA 07 - DENSIDADE DO CO ₂ EM DIFERENTES TEMPERATURAS E PRESSÕES-----	28
FIGURA 08 - ESQUEMA DO MECANISMO DISSOLUÇÃO – PRECIPITAÇÃO DO AÇO-CARBONO-----	30
FIGURA 09 - CURVA DE POLARIZAÇÃO TÍPICA DE FERRO EM ÁCIDO DESAERADO-----	32
FIGURA 10 - CÁLCULO DA SOLUBILIDADE DO FeCO ₃ EM FUNÇÃO DA C _{Fe²⁺} , pH. NAS CONDIÇÕES: (80 °C, pCO ₂ = 0,53 bar (53 KPA), 1% EM PESO DE NaCl)-----	34
FIGURA 11 - FILME POROSO DE FeCO ₃ COM ZONAS DE ESTAÇÃO DE SOLUÇÃO SATURADA COM CO ₂ -----	36
FIGURA 12 - INTERIOR DOS POROS DE CARBONATO DE FERRO COM FORMAÇÃO DO Fe ₃ O ₄ -----	36
FIGURA 13 - MECANISMO DE CORROSÃO LOCALIZADA POR CO ₂ EM MEIO DE SALMOURA-----	37
FIGURA 14 - IMAGEM TEM SECÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA DE AÇO COBERTO POR UMA CAMADA DE PRODUTO DE CORROSÃO OBTIDO NAS CONDIÇÕES: pH = 8,0, T = 80 °C, NaCl = 1% EM MASSA, pCO ₂ = 0,53 bar, ω = 0 RPM- FIGURA 15 - DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA Fe-H ₂ O-CO ₂ A 51°C, COM VALORES DIFERENTES DE ATIVIDADE IÔNICA, MOSTRANDO A REGIÃO DO FeCO ₃ -----	38
FIGURA 16 - DIAGRAMA DE POURBAIX DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO POTENCIAL <i>VERSUS</i> pH PARA O SISTEMA FERRO – H ₂ O, A 25 °C, DELIMITANDO OS DOMÍNIOS DE CORROSÃO, IMUNIDADE E PASSIVAÇÃO-----	39
FIGURA 17 - POTENCIAL DE CORROSÃO <i>VERSUS</i> DENSIDADE DE CORRENTE DO AÇO CARBONO EM DIFERENTES MEIOS (pH DE 2 A 11 COM E SEM A PRESENÇA DE CO ₂)-----	40
FIGURA 18 – TAXA DE CORROSÃO DO AÇO EM FUNÇÃO DO pH do MEIO-----	41
FIGURA 19 - pH DA ÁGUA CONDENSADA COM CO ₂ PRESSURIZADO-----	42
FIGURA 20 - COMPARAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO MENSURADA POR RPL A TEMP. DE 5 °C, pH DE 4, PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NaCl E VELOCIDADES DO ELETRODO ROTATÓRIO-----	43
FIGURA 21 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NAS TAXAS DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO-----	44

FIGURA 22 - REGIME LAMINAR, TRANSIÇÃO E TURBULENTO-----	46
FIGURA 23 - CAMADA LIMITE E O PERFIL DO FLUÍDO. AS FLECHAS INDICAM A MAGNITUDE DA VELOCIDADE DO FLUÍDO. A LINHA CURVA TRACEJADA REPRESENTA A CAMADA LIMITE. A LINHA CURVA CONTÍNUA, QUE DELIMITA AS FECHAS, EXPRESSA O PERFIL DE VELOCIDADE DO FLUÍDO-----	48
FIGURA 24 - TRANSIÇÃO ENTRE O ESCOAMENTO LAMINAR E TURBULENTO NA CAMADA LIMITE-----	48
FIGURA 25 - SUBCAMADA VISCOSA DA CAMADA LIMITE TURBULENTO-----	49
FIGURA 26 - DESCRIÇÃO DA DEFINIÇÃO DO SISTEMA DE LINHA MÉDIA-----	50
FIGURA 27 - PONTA DE UM ESTILETE SOBRE UMA SUPERFÍCIE METÁLICA-----	51
FIGURA 28 - REPRESENTAÇÃO DA POLARIZAÇÃO DE DOIS METAIS (ZINCO E COBRE) PELA PASSAGEM DA CORRENTE I, ENTRE ELES-----	52
FIGURA 29 - DIAGRAMA DE POLARIZAÇÃO DE UMA PILHA ELETROQUÍMICA DE ZINCO E COBRE-----	53
FIGURA 30 - DIAGRAMA DE EVANS: VARIAÇÃO DO POTENCIAL EM FUNÇÃO DA CORRENTE CIRCULANTE - POLARIZAÇÃO-----	53
FIGURA 31 - ESQUEMATIZAÇÃO DA INFLUÊNCIA NA FORMA DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO: A) REAÇÃO SOB CONTROLE ANÓDICO; B) REAÇÃO SOB CONTROLE CATÓDICO; C) REAÇÃO SOB O CONTROLE MISTO-----	54
FIGURA 32 - CURVA DE TAFEL-----	55
FIGURA 33 - ESQUEMA DE CURVA DE POLARIZAÇÃO TÍPICA DE AÇOS INOXIDÁVEIS EM MEIO ÁCIDO-----	56
FIGURA 34 - CURVA DE RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO LINEAR - RPL-----	57
FIGURA 35 - A- CURVAS DE POLARIZAÇÃO PARA O ELETRODO MISTO: Fe PRESSENCIA DO PRÓTON H ⁺ , B- SOMATÓRIO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO PARA OS ELETRODOS Fe E H ₂ -----	59
FIGURA 36 - CURVA ANÓDICA E CATÓDICA RESULTANTE-----	59
FIGURA 37 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA REGIÃO DE IONIZAÇÃO GERADA NA INTERAÇÃO DO FEIXE DE ELÉTRONS COM A SUPERFÍCIE DO MATERIAL-----	61
FIGURA 38 - VISTA GERAL DOS CORTES DO DUTO RECEBIDO PARA ANÁLISE-	64
FIGURA 39 - ESQUEMA DA CORROSÃO DO AÇO CARBONO E A FORMAÇÃO DO FeCO ₃ -----	66
FIGURA 40 - ELETRODOS DE TRABALHO CONFECCIONADOS EM AÇO- CARBONO AISI 1020-----	68
FIGURA 41 - ELETRODO DE CILINDRO ROTATÓRIO-----	68
FIGURA 42 - CÉLULA ELETROQUÍMICA CONVENCIONAL DE TRÊS ELETRODOS-----	69
FIGURA 43- ESQUEMA DA CÉLULA ELETROQUÍMICA, COM OS ELETRODOS DE TRABALHO, REFERÊNCIA E O CONTRA-ELETRODO. SOLUÇÃO DE NaCl 3,5% COM INJEÇÃO DE GÁS DE CO ₂ -----	69
FIGURA 44 - CONTROLADOR DE ROTAÇÃO DA EG&G <i>PRINCETON APPLIED RESEARCH</i> -----	70

FIGURA 45 - pHMETRO E OXÍMETRO UTILIZADOS NO EXPERIMENTO-----	71
FIGURA 46 - POTENCIOSTATO DA GAMRY INSTRUMENTS UTILIZADO NA REALIZAÇÃO DOS TESTES ELETROQUÍMICOS-----	71
FIGURA 47 - ESQUEMA QUE SISTEMA DE ESTUDO, AÇO CARBONO EM MEIO DE SALMOURA SATURADO COM CO ₂ 1 – CILINDRO DE GÁS CO ₂ , 2 - ELETRODO DE TRABALHO ROTATÓRIO, 3 - CÉLULA ELETROQUÍMICA, 4 – CONTROLADOR DE ROTAÇÃO, 5- POTENCIOSTATO; 6 – AQUISIÇÃO DE DADOS-----	72
FIGURA 48 - ESPECTROFOTÔMETRO FEMTO 600 PLUS UTILIZADO PARA CARACTERIZAÇÃO DOS ÍONS [Fe ²⁺] PRESENTES NA SOLUÇÃO DE NaCl-----	72
FIGURA 49 - DILUIÇÕES DA AMOSTRA PADRÃO DE FERRO-----	73
FIGURA 50 - ABSORBÂNCIA DE UMA SOLUÇÃO DE Fe (II) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO-----	74
FIGURA 51 - RUGOSÍMETRO DE BANCADA MARCA MITUTOYO-----	74
FIGURA 52 - VISUALIZAÇÃO DAS LINHAS DE CORRENTE EM FUNÇÃO DA ROTAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO. A: 100 RPM (LAMINAR), B: 150 RPM (LAMINAR), C: 200 RPM (LAMINAR), D: 250 RPM (TRANSIÇÃO), E: 300 RPM (TURBULENTO)-----	83
FIGURA 53 – ANÁLISE DE RUGOSIDADE DA SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO. LIXAMENTO COM LIXA 800. OBTIDA POR UM RUGOSÍMETRO MITUTOYO-----	84
FIGURA 54 - ANÁLISE DE RUGOSIDADE DA SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO. LIXAMENTO COM LIXA 400. OBTIDA POR UM RUGOSÍMETRO MITUTOYO-----	84
FIGURA 55 - ANÁLISE DE RUGOSIDADE DA SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO. LIXAMENTO COM LIXA 200. OBTIDA POR UM RUGOSÍMETRO MITUTOYO-----	85
FIGURA 55 - CURVAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP) OBTIDAS PARA AS 3 MEDIDAS EFETUADAS PARA O SISTEMA COM SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% SATURADO COM CO ₂ pH =3,5-----	87
FIGURA 56 - CURVA DE POLARIZAÇÃO NOS REGIMES DE ESCOAMENTO: ESTÁTICO, LAMINAR, TRANSIÇÃO E TURBULENTO PARA O SISTEMA AÇO CARBONO EM MEIO DE SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% SATURADO COM CO ₂ . ELETRODO DE AÇO CARBONO AISI 1020 LIXADO COM LIXA 200, pH=3,5-----	87
FIGURA 57 - MÉTODO DA EXTRAPOLAÇÃO DA RETA DE TAFEL, SISTEMA AÇO CARBONO EM MEIO DE SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% SATURADO COM CO ₂ pH=3,5. ELETRODO DE AÇO CARBONO AISI 1020 LIXADO COM LIXA 200. NOS REGIMES DE ESCOAMENTO: ESTÁTICO, LAMINAR, TRANSIÇÃO E TURBULENTO-----	88
FIGURA 58 - CURVA DE POLARIZAÇÃO NOS REGIMES DE ESCOAMENTO: ESTÁTICO, LAMINAR, TRANSIÇÃO E TURBULENTO PARA O SISTEMA AÇO CARBONO EM MEIO DE SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% SATURADO COM CO ₂ . ELETRODO DE AÇO CARBONO AISI 1020 LIXADO COM LIXA 400, pH = 3,5-----	89
FIGURA 59 - MÉTODO DA EXTRAPOLAÇÃO DA RETA DE TAFEL, SISTEMA AÇO CARBONO EM MEIO DE SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% SATURADO	

COM CO ₂ pH=3,5. ELETRODO DE AÇO CARBONO AISI 1020 LIXADO COM LIXA 400. NOS REGIMES DE ESCOAMENTO: ESTÁTICO, LAMINAR, TRANSIÇÃO E TURBULENTO-----	90
FIGURA 60 - CURVA DE POLARIZAÇÃO NOS REGIMES DE ESCOAMENTO: ESTÁTICO, LAMINAR, TRANSIÇÃO E TURBULENTO PARA O SISTEMA AÇO CARBONO EM MEIO DE SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% SATURADO COM CO ₂ . ELETRODO DE AÇO CARBONO AISI 1020 LIXADO COM LIXA 800, pH = 3,5-----	91
FIGURA 61 - MÉTODO DA EXTRAPOLAÇÃO DA RETA DE TAFEL, SISTEMA AÇO CARBONO EM MEIO DE SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% SATURADO COM CO ₂ pH=3,5. ELETRODO DE AÇO CARBONO AISI 1020 LIXADO COM LIXA 800. NOS REGIMES DE ESCOAMENTO: ESTÁTICO, LAMINAR, TRANSIÇÃO E TURBULENTO-----	92
FIGURA 62 - A: CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM SUERFÍCIES “LISAS”. B: CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM SUPERFÍCIES RUGOSAS-----	93
FIGURA 63 - TAXA DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DO LIXAMENTO APLICADO NA SUPERFÍCIE DE TRABALHO (200, 400 E 800). SOLUÇÃO DE NaCl 3,5% COM pH=3,5-----	94
FIGURA 64 - CURVAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP) OBTIDAS PARA AS 3 MEDIDAS EFETUADAS PARA O SISTEMA COM SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% SATURADO COM CO ₂ pH=7,0-----	95
FIGURA 65 - CURVA DE POLARIZAÇÃO NOS REGIMES DE ESCOAMENTO: ESTÁTICO, LAMINAR, TRANSIÇÃO E TURBULENTO PARA O SISTEMA AÇO CARBONO EM MEIO DE SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% SATURADO COM CO ₂ . ELETRODO DE AÇO CARBONO AISI 1020 LIXADO COM LIXA 200, pH=7,0-----	96
FIGURA 66 - MÉTODO DA EXTRAPOLAÇÃO DA RETA DE TAFEL, SISTEMA AÇO CARBONO EM MEIO DE SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% SATURADO COM CO ₂ pH=7,0. ELETRODO DE AÇO CARBONO AISI 1020 LIXADO COM LIXA 200. NOS REGIMES DE ESCOAMENTO: ESTÁTICO, LAMINAR, TRANSIÇÃO E TURBULENTO-----	97
FIGURA 67 - CURVA DE POLARIZAÇÃO NOS REGIMES DE ESCOAMENTO: ESTÁTICO, LAMINAR, TRANSIÇÃO E TURBULENTO PARA O SISTEMA AÇO CARBONO EM MEIO DE SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% SATURADO COM CO ₂ . ELETRODO DE AÇO CARBONO AISI 1020 LIXADO COM LIXA 400, pH=7,0-----	98
FIGURA 68 - MÉTODO DA EXTRAPOLAÇÃO DA RETA DE TAFEL, SISTEMA AÇO CARBONO EM MEIO DE SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% SATURADO COM CO ₂ pH=7,0. ELETRODO DE AÇO CARBONO AISI 1020 LIXADO COM LIXA 400. NOS REGIMES DE ESCOAMENTO: ESTÁTICO, LAMINAR, TRANSIÇÃO E TURBULENTO-----	99
FIGURA 69 - CURVA DE POLARIZAÇÃO NOS REGIMES DE ESCOAMENTO: ESTÁTICO, LAMINAR, TRANSIÇÃO E TURBULENTO PARA O SISTEMA AÇO	

CARBONO EM MEIO DE SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% SATURADO COM CO ₂ . ELETRODO DE AÇO CARBONO AISI 1020 LIXADO COM LIXA 800, pH = 7,0-----	100
FIGURA 70 - MÉTODO DA EXTRAPOLAÇÃO DA RETA DE TAFEL, SISTEMA AÇO CARBONO EM MEIO DE SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% SATURADO COM CO ₂ pH=7,0. ELETRODO DE AÇO CARBONO AISI 1020 LIXADO COM LIXA 800. NOS REGIMES DE ESCOAMENTO: ESTÁTICO, LAMINAR, TRANSIÇÃO E TURBULENTO-----	101
FIGURA 71 - TAXA DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DO LIXAMENTO APLICADO NA SUPERFÍCIE DE TRABALHO (200, 400 E 800). SOLUÇÃO DE NaCl 3,5% COM pH=7,0-----	102
FIGURA 72 - CURVAS DE TAXA DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH. TEMPO TOTAL DE EXPOSIÇÃO 84 HORAS-----	104
FIGURA 73 - PERDA DE MASSA DEVIDO À FORMAÇÃO DE PRODUTOS DE CORROSÃO-----	104
FIGURA 74 - COMPARATIVO DAS TAXAS DE CORROSÃO PELOS MÉTODOS DE RPL E PERDA DE MASSA PARA DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH-----	105
FIGURA 75 – FORMAÇÃO DE PITES NA SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO EXPOSTA À MEIO ÁCIDO, APÓS 72 HORAS DE EXPOSIÇÃO-----	105
FIGURA 76 – SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO APÓS A RETIRADA DO PRODUTO DE CORROSÃO FORMADO EM MEIO ÁCIDO. A: VISTA LATERAL DO ELETRODO DE TRABALHO CILÍNDRICO -----	106
FIGURA 77 – A: FORMAÇÃO DO FILME DE CARBONATO DE FERRO NA SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO. B: EFEITO DE DESPLACAMENTO DA PELÍCULA PROTETORA DE CARBONATO DE FERRO-----	107
FIGURA 78 – SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO APÓS A RETIRADA DO PRODUTO DE CORROSÃO FORMADO EM MEIO NEUTRO. A: VISTA LATERAL DO ELETRODO DE TRABALHO CILÍNDRICO. B: VISTA DE TOPO-----	108
FIGURA 79 - CURVA DE CONCENTRAÇÃO DE ÍONS FERRO [Fe ²⁺] (mg/L) EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH, OBTIDAS POR ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA-----	109
FIGURA 80 - SOLUÇÃO DE NaCl 3,5% SATURADA COM CO ₂ pH=3,5 COM ÍONS FERRO. 1: 0 HORA; 2: 12 HORAS; 3: 24 HORAS; 4: 36 HORAS; 5: 48 HORAS-----	109
FIGURA 81 - SUPERSATURAÇÃO DE ÍONS [Fe ²⁺] PARA FORMAÇÃO DO CARBONATO DE FERRO EM DIFERENTES TEMPERATURAS-----	110
FIGURA 82 - CURVAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP) OBTIDAS PARA AS 3 MEDIDAS EFETUADAS PARA O SISTEMA COM SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% SATURADO COM CO ₂ pH=3,5 COM LIXAMENTO 800 COM SATURAÇÕES DE ÍONS [Fe ²⁺] 0,1 PPM, 10 PPM, 25 PPM E 50 PPM-----	111
FIGURA 83 - CURVA DE POLARIZAÇÃO PARA O SISTEMA AÇO CARBONO EM MEIO DE SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% SATURADO COM CO ₂ . ELETRODO DE AÇO CARBONO AISI 1020 LIXADO COM LIXA 800, pH=3,5. REGIME DE ESCOAMENTO LAMINAR E TEMPERATURA DE 25 °C. A: 0,1 PPM DE	

ÍONS [Fe ²⁺] EM SOLUÇÃO. B: 10 PPM DE ÍONS [Fe ²⁺] EM SOLUÇÃO. C: 25 PPM DE ÍONS [Fe ²⁺] EM SOLUÇÃO D: 50 PPM DE ÍONS [Fe ²⁺] EM SOLUÇÃO -----	112
FIGURA 84 - MÉTODO DA EXTRAPOLAÇÃO DA RETA DE TAFEL. SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% SATURADA COM CO ₂ , 0,1 PPM DE [Fe ²⁺]-----	113
FIGURA 85 - MÉTODO DA EXTRAPOLAÇÃO DA RETA DE TAFEL. SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% SATURADA COM CO ₂ , 10 PPM DE [Fe ²⁺]-----	114
FIGURA 86 - MÉTODO DA EXTRAPOLAÇÃO DA RETA DE TAFEL. SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% SATURADA COM CO ₂ , 25 PPM DE [Fe ²⁺]-----	114
FIGURA 87 - MÉTODO DA EXTRAPOLAÇÃO DA RETA DE TAFEL. SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% SATURADA COM CO ₂ , 50 PPM DE [Fe ²⁺]-----	115
FIGURA 88 - SOBREPOSIÇÃO DAS EXTRAPOLAÇÕES DAS RETAS DE TAFEL. SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% SATURADA COM CO ₂ COM ADIÇÃO DE DIFERENTES QUANTIDADES DE ÍONS FERRO EM SOLUÇÃO-----	115
FIGURA 89 - A: SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO RECOBERTA POR UM PRODUTO DE CORROSÃO FORMADO EM MEIO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% COM pH=3,5 SATURADA COM CO ₂ COM ADIÇÃO DE 0,1 PPM DE ÍONS FERRO. B: SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO EM MEIO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% COM pH=3,5 SATURADA COM CO ₂ CONCENTRAÇÃO DE ÍONS FERRO DE 50 PPM DE ÍONS FERRO -----	116
FIGURA 90 - CORTE TRANSVERSAL DO AÇO CARBONO COM FILME FORMADO SOBRE SUA SUPERFÍCIE QUANDO EXPOSTO EM MEIO DE NaCl 3,5% SATURADO COM CO ₂ TEMP. 25 °C pH=3,5. C: COM ADIÇÃO DE 0,1 PPM DE ÍONS [Fe ²⁺]. D: COM ADIÇÃO DE 50 PPM DE ÍONS [Fe ²⁺]. AMOSTRA EMBUTIDA EM RESINA FENÓLICA. REALIZADAS EM UM EQUIPAMENTO TESCAN MODELO VEGA3-----	117
FIGURA 91 - ESPECTROSCOPIA DE <i>ENERGIA DISPERSIVA</i> DO FILME FORMADO SOBRE A SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO QUANDO EXPOSTO EM MEIO DE NaCl 3,5% SATURADO COM CO ₂ TEMP. 25 °C pH=3,5 SATURADA COM CO ₂ COM ADIÇÃO DE ÍONS FERRO DE 0,1 PPM. REALIZADAS EM UM EQUIPAMENTO TESCAN MODELO VEGA3-----	118
FIGURA 92 - CORTE TRANSVERSAL DO AÇO CARBONO COM FILME FORMADO SOBRE SUA SUPERFÍCIE QUANDO EXPOSTO EM MEIO DE NaCl 3,5% SATURADO COM CO ₂ TEMP. 25 °C pH=3,5 COM ADIÇÃO DE 50 PPM DE ÍONS [Fe ²⁺]. AMOSTRA EMBUTIDA EM RESINA FENÓLICA. REALIZADAS EM UM EQUIPAMENTO TESCAN MODELO VEGA3-----	119

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - MATRIZ EXPERIMENTAL DA PRIMEIRA RODADA, pH DA SOLUÇÃO 3,5-----	76
TABELA 2 - MATRIZ EXPERIMENTAL DA SEGUNDA RODADA, pH DA SOLUÇÃO 7,0-----	77
TABELA 3 - PARÂMETROS EXPERIMENTAIS-----	78
TABELA 4 - CÁLCULO DO N° DE REYNOLDS E VELOCIDADE DO FLUÍDO EM DIFERENTES ROTAÇÕES-----	82
TABELA 5 - ACOMPANHAMENTO DO pH, DA TEMPERATURA (°C) E DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO ([O ₂]) mg/L DURANTE O BORBULHAMENTO DE CO ₂ NA SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% DO SISTEMA EM ESTUDO-----	86
TABELA 6 - RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS PELO MÉTODO DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR PARA O SISTEMA EM ESTUDO NOS DIFERENTES REGIMES DE ESCOAMENTO. LIXAMENTO 200-----	89
TABELA 7 - RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS PELO MÉTODO DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR PARA O SISTEMA EM ESTUDO NOS DIFERENTES REGIMES DE ESCOAMENTO. LIXAMENTO 400-----	90
TABELA 8 - RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS PELO MÉTODO DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR PARA O SISTEMA EM ESTUDO NOS DIFERENTES REGIMES DE ESCOAMENTO. LIXAMENTO 800-----	92
TABELA 9 - ACOMPANHAMENTO DO pH, DA TEMPERATURA (°C) E DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO ([O ₂]) mg/L DURANTE O BORBULHAMENTO DE CO ₂ NA SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% DO SISTEMA EM ESTUDO-----	95
TABELA 10 – RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS PELO MÉTODO DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR PARA O SISTEMA EM ESTUDO NOS DIFERENTES REGIMES DE ESCOAMENTO. POLIMENTO 200-----	97
TABELA 11 – RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS PELO MÉTODO DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR PARA O SISTEMA EM ESTUDO NOS DIFERENTES REGIMES DE ESCOAMENTO. POLIMENTO 400-----	99
TABELA 12 – RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS PELO MÉTODO DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR PARA O SISTEMA EM ESTUDO NOS DIFERENTES REGIMES DE ESCOAMENTO. POLIMENTO 800-----	101
TABELA 13 – RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS PELO MÉTODO DA EXTRAPOLAÇÃO DA RETA DE TAFEL E DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR PARA O SISTEMA EM ESTUDO NAS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE [Fe ²⁺]-----	113

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

B	Coeficiente de Stern-Geary
β_a e β_c	Coeficientes de Tafel anódico e catódico respectivamente
I	Corrente
I_{crit}	Corrente crítica
i_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
ρ	Densidade do metal
EA	Eletrodo Auxiliar
ER	Eletrodo de Referência
ET	Eletrodo de Trabalho
Eq	Equivalente eletroquímico
E	Potencial
E_F	Potencial de Flade
E_{pp}	Potencial de película passivante
RA ativa	Região Anódica ativa
RA passiva	Região Anódica passiva
RC	Região Catódica
R_p	Resistência a Polarização
RPM	Rotações por Minuto
RPL	Resistência a Polarização Linear
SS	Supersaturação
TC	Taxa de Corrosão
Δi	Variação na corrente
ΔE	Variação no potencial

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	20
2- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1- EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO OFFSHORE	22
2.1.1- A camada pré-sal	23
2.2- A ÁGUA ASSOCIADA AOS RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO	25
2.2.1- Água conata	26
2.2.2- Água produzida	26
2.2.3- Água de injeção	26
2.2.4- Salinidade das águas associadas à produção de petróleo	27
2.3- PROPRIEDADES DO DIÓXIDO DE CARBONO – CO ₂	28
2.4- A CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM MEIOS AQUOSOS DE CO ₂	29
2.4.1 - Ação das espécies de carbono sobre a dissolução anódica do aço	31
2.5- PRODUTOS DE CORROSÃO POR CO ₂	32
2.5.1- Carbetos de ferro – Fe ₃ C	32
2.5.2- Carbonato de Ferro – FeCO ₃	32
2.5.3- Magnetita – Fe ₃ O ₄	35
2.6- FATORES QUE INFLUENCIAM A CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM MEIOS DE CO ₂	39
2.6.1- pH	42
2.6.1.1 - Determinação indireta de pH	42
2.6.2- Cloreto	43
2.6.3- Temperatura	43
2.6.4- Fluxo	44
2.6.4.1- Tensão de cisalhamento (τ)	45
2.6.4.2- Escoamento Laminar e Turbulento	46
2.6.4.3- Camada limite hidrodinâmica	47
2.6.5- Supersaturação	49
2.6.6- Rugosidade	50
2.6.6.1- Rugosímetro	51
2.7 - TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS APLICADAS NO ESTUDO DA CORROSÃO POR CO ₂	52
2.7.1- Potencial de circuito aberto – OCP	52
2.7.2- Polarização	52
2.7.2.1- Polarização por ativação	54
2.7.3- Resistência à polarização linear – RPL	57
2.7.4- Taxa de corrosão	58
2.7.5- Eletrodo Misto	58
2.8 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	60
2.8.1 - Análise espectrofotométrica	60
4.8.2 - Microscopia de varredura – MEV	61

4.8.3 - Sistema de energia dispersiva – EDS-----	62
2.9 – ESTADO DO ARTE-----	65
2.10 - MECANISMO CHAVE E OPORTUNIDADES DE INOVAÇÃO-----	65
2.10 - OBJETIVOS DO ESTUDO-----	66
2.10.1- Objetivo geral-----	66
2.10.2- Objetivos específicos-----	66
3- MATERIAIS -----	68
3.1- ELETRODO DE TRABALHO-----	68
3.2- SISTEMA ELETROQUÍMICO-----	69
3.3- O ESCOAMENTO DO FLUIDO-----	70
3.4- ELETRÓLITO-----	71
3.5- TESTES ELETROQUÍMICOS-----	72
3.6- ESPECTROFOTÔMETRO-----	74
3.7- RUGOSÍMETRO-----	75
4- METODOLOGIA -----	75
4.1- METODOLOGIA DE ENSAIO EMPREGADO NA CORRELAÇÃO EXPERIMENTAL DE RUGOSIDADE E REGIME DE ESCOAMENTO DO FLUÍDO----	75
4.1.1- Preparação do eletrólito-----	75
4.1.2- Preparação dos eletrodos de trabalho-----	75
4.1.3- Matriz de planejamento experimental avaliação da rugosidade e sua correlação com o regime de escoamento do fluido-----	76
4.1.4 – Parâmetros eletroquímicos empregados-----	77
4.2- AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE FILMES NA CORROSÃO DO AÇO CARBONO AISI 1020 POR DIÓXIDO DE CARBONO EM AMBIENTES ÁCIDOS-----	78
4.2.1- Análise da superfície do aço carbono após a remoção dos produtos de corrosão-----	79
4.3- AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA SUPERSATURAÇÃO NA CORROSÃO POR CO ₂ -----	79
4.3.1 - Análise do filme formado com corte transversal-----	80
5- RESULTADOS E DISCUSSÕES -----	82
5.1- CÁLCULO DO NÚMERO DE REYNOLDS-----	82
5.1.1- Correlação entre rugosidade, regime de escoamento e taxa de corrosão do aço carbono-	84
5.1.1.1- Resultados de rugosidade-----	84
5.1.1.2- Aplicação das técnicas eletroquímicas para o sistema com pH=3,5-----	85
5.1.1.3- Aplicação das técnicas eletroquímicas para o sistema com pH=7,0-----	94
5.2- RESULTADOS DA INFLUÊNCIA DO pH NA CORROSÃO DO AÇO CARBONO---	103
5.2.1- Medidas eletroquímicas e caracterização da superfície com filme formado sobre a superfície do aço carbono-----	103
5.2.2- Análise espectrofotométrica-----	108
5.3- INFLUÊNCIA DA SUPERSATURAÇÃO NA CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM CONDIÇÕES TERMODINAMICAMENTE NÃO FAVORÁVEIS-----	110
6- CONCLUSÃO -----	120
7 - TRABALHOS FUTUROS -----	121

8 - REFERÊNCIAS -----	122
9- ANEXOS -----	127
Anexo 1 - Tabela de viscosidade cinemática de alguns líquido-----	127
Anexo 2 - Rugosidade de alguns tubos-----	128
Anexo 3 - Densidade de alguns materiais-----	129
Anexo 4 - Constantes de Produto de Solubilidade-----	130

1- INTRODUÇÃO

A indústria brasileira de petróleo tem como característica o grande esforço exploratório *offshore*, já que os maiores reservatórios de óleo e gás do país encontram-se no mar. Um dos grandes problemas encontrados na produção de petróleo *offshore* é o controle da deterioração nas estruturas de aço das unidades, que compõe o sistema de dutos de prospecção e produção de petróleo. O atual cenário da indústria petroquímica passou a envolver a perfuração de poços em condições de alta pressão e temperatura. Os campos de exploração de petróleo na camada pré-sal representam um desafio operacional, pois possuem elevada concentração de Dióxido de Carbono - CO₂.

O dióxido de carbono está naturalmente presente nas camadas geológicas de campos de petróleo. Além da sua presença natural na geologia do local, o CO₂ pode ser injetado como método de recuperação avançada na produção de petróleo e gás. Nas unidades de produção marítima utiliza-se a água do mar como água de injeção. A água do mar é uma solução salina uniforme consistindo predominantemente de cloretos de sódio dissolvidos em água, que combinada com o CO₂ forma o ácido carbônico (H₂CO₃), que é mais corrosivo ao aço carbono do que o ácido clorídrico (HCl) no mesmo pH.

A corrosão por dióxido de carbono é um dos tipos de ataques mais encontrados na produção de óleo e gás e a maior parte das falhas em campos petrolíferos resulta da corrosão por CO₂. Em virtude desse cenário, faz-se necessário o entendimento, predição e controle da corrosão por CO₂ para o projeto, operação e segurança dos campos petrolíferos. O mecanismo da corrosão por CO₂ é uma função de diversos fatores como: pH, pressão parcial de CO₂, a velocidade do fluido e a temperatura. Tem-se então um ambiente altamente corrosivo, sob diferentes condições geológicas em termos de temperatura, pressão, pH e concentrações iônicas. Em virtude desse cenário, faz-se necessário o entendimento, predição e controle da corrosão por CO₂ para o projeto, operação e segurança dos campos petrolíferos. O mecanismo da corrosão por CO₂ é uma função de diversos fatores como: pH, pressão parcial de CO₂, a velocidade do fluido, e a temperatura.

Os prejuízos causados pela corrosão dos metais constituem uma notável evasão de recursos para a indústria petroquímica. Estudos ao redor do mundo confirmam que a corrosão é realmente um dos maiores problemas da indústria, sugerindo ainda que os países direcionem cerca de 1% a 3% de seu PIB na busca de alternativas para contenção e reposição de materiais danificados. Estima-se que no Brasil os gastos com produtos e tratamentos de combate à corrosão cheguem a US\$ 10 bilhões e boa parte deles na indústria petrolífera. Além dos prejuízos financeiros decorrentes o meio ambiente é outro fator de grande preocupação.

Na corrosão do aço carbono por CO_2 , quando as concentrações de íons de ferro $[\text{Fe}^{2+}]$ e de carbonato $[\text{CO}_3^{2-}]$ excedem o limite da solubilidade, o carbonato de ferro FeCO_3 precipita-se sobre o aço carbono, agindo como uma película protetora, protegendo a superfície do aço carbono. Logo, a supersaturação de íons $[\text{Fe}^{2+}]$ disponíveis em solução apresenta-se como uma variável importante e ainda não explorada. A partir deste estudo poderá ser definido o mecanismo de formação do produto de corrosão e o seu comportamento em relação ao fluido em movimento e principalmente sua relação com o efeito supersaturação dos íons $[\text{Fe}^{2+}]$ em solução.

Quando se avalia o comportamento hidrodinâmico do fluido juntamente com a corrosão experimentada pelo aço carbono, pode-se ter um melhor entendimento do processo corrosivo. Propõem-se utilizar um sistema em laboratório que simule parcialmente as condições de campo na camada pré-sal, que de forma segura possa oferecer uma condição de estudo da corrosão por CO_2 em sistemas offshore. Neste estudo contempla-se a corrosão do aço carbono em meios saturados com CO_2 que representam as condições de exploração/produção de petróleo, incluindo valores de pH menores que 4 onde crescimento de filmes protetores não é termodinamicamente favorecido.

2- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo contém uma fundamentação teórica sobre a exploração de petróleo *offshore*, sobre a corrosão por CO₂ e seus mecanismos eletroquímicos, produtos de corrosão e filmes formados na presença de saturação de dióxido de carbono.

2.1 - EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO OFFSHORE

As reservas totais de petróleo no Brasil têm crescido de forma expressiva nos últimos anos. Segundo dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), as reservas totais de petróleo, em 2013, eram de 20,4 bilhões de barris. Grande parte das reservas encontra-se no mar (exploração *offshore*) na região Sudeste. Na Figura 1 é apresentada a evolução dos poços *offshore* no Brasil.

FIGURA 1 - EVOLUÇÃO DOS POÇOS OFFSHORE NO BRASIL



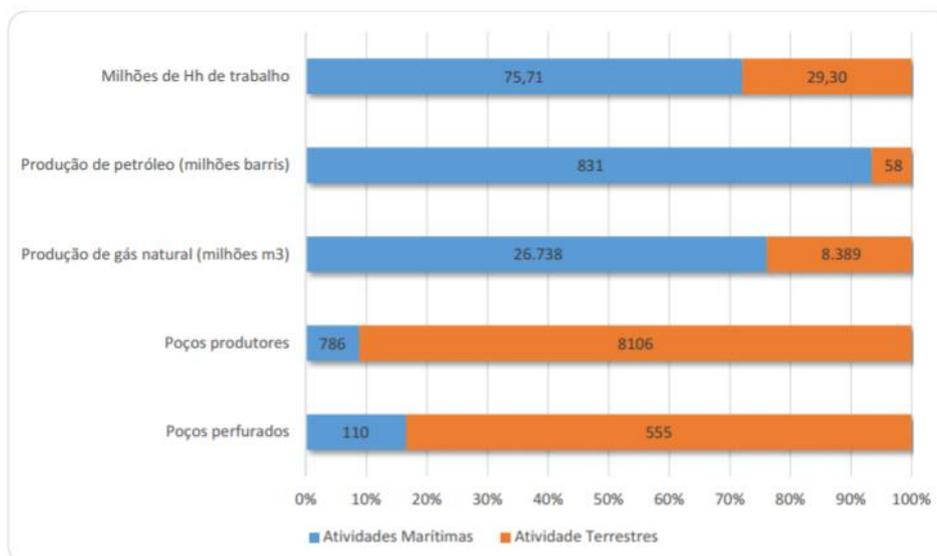
FONTE: (MORAIS, 2013)

Entre 2000 e 2007, a produção de petróleo no Brasil cresceu a uma taxa de 5,1% ao ano e a participação da exploração/produção *offshore* passou de 83% para 89% da produção total nacional no mesmo período. Desde 2003, a produção *onshore* vem sofrendo queda em termos absolutos.

Segundo o anuário da Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis de 2015, a quantidade de poços perfurados em terra apresenta uma variação significativa no período analisado, oscilando entre 681 poços terrestres perfurados em 2008 e 415 em 2013. Os principais dados relativos

ao nível de atividades da indústria de exploração e produção no ano de 2015 encontram-se resumidos na Figura 2.

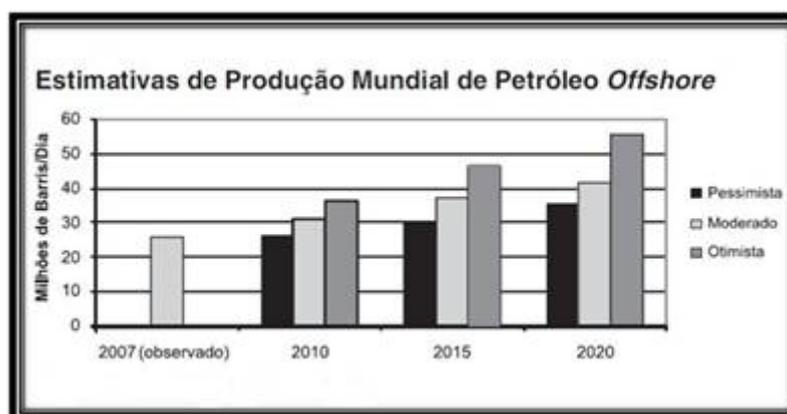
FIGURA 2 – COMPARAÇÃO ENTRE ATIVIDADES EM INSTALAÇÕES MARÍTIMAS E TERRESTRES.



FONTE: ANP (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS) – ANUÁRIO 2015

A Figura 3 apresenta um gráfico que mostra a estimativa de produção de petróleo para os próximos anos. A participação da exploração *offshore* deve se tornar ainda mais expressiva.

FIGURA 3 - ESTIMATIVA DE EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO OFFSHORE.



FONTE: OCEAN SHIPPING CONSULTANTS (2015)

2.1.1 – A camada pré-sal

É uma área de reservas petrolíferas encontrada sob uma profunda camada de rocha salina, que forma uma das várias camadas rochosas do subsolo marinho. As reservas do pré-sal encontradas no

litoral do Brasil são as mais profundas em que já foi encontrado petróleo em todo o mundo, conforme ilustra a Figura 4. Representam também o maior campo petrolífero já encontrado em uma profunda região abaixo das camadas de rochas salinas. O termo “pré” de pré-sal refere-se à temporalidade geológica e não à profundidade. Considerando-se a perfuração do poço, a partir da superfície, o petróleo do pré-sal é considerado subsal, pois está abaixo da camada de sal. Entretanto, a classificação destas rochas segue a nomenclatura da Geologia, que se refere à escala temporal em que os diferentes estratos rochosos foram formados.

FIGURA 4 – CAMADA PRÉ-SAL.



FONTE: DIÁRIO DO PRÉ-SAL (2009).

A alta presença de gás carbônico é um fator crítico nos reservatórios do pré-sal. Até agora, os poços testados na região indicam a presença de teores de CO₂ acima de 8%. Os demais campos, fora da camada pré-sal, têm em média 3% de dióxido de carbono (REVISTA PETROBRAS, 2009).

A elevada concentração de CO₂ nos reservatórios da camada pré-sal é considerado um dos desafios tecnológicos do pré-sal. Neste contexto a PETROBRAS dentro de seu planejamento estratégico possui planos de produção que incluem a construção de plataformas flutuantes compactas para separar o CO₂ do gás natural, com a finalidade de utilizar o CO₂ como um dos mecanismos de injeção nos reservatórios para a recuperação avançada de reservas (*Enhanced Oil Recovery – EOR*) (MORAIS, 2013).

Testes usualmente realizados pela indústria petrolífera contemplam apenas ambientes com uma pressão parcial em torno de 2 bar de CO₂. Entretanto, análises de poços recentemente descobertos da

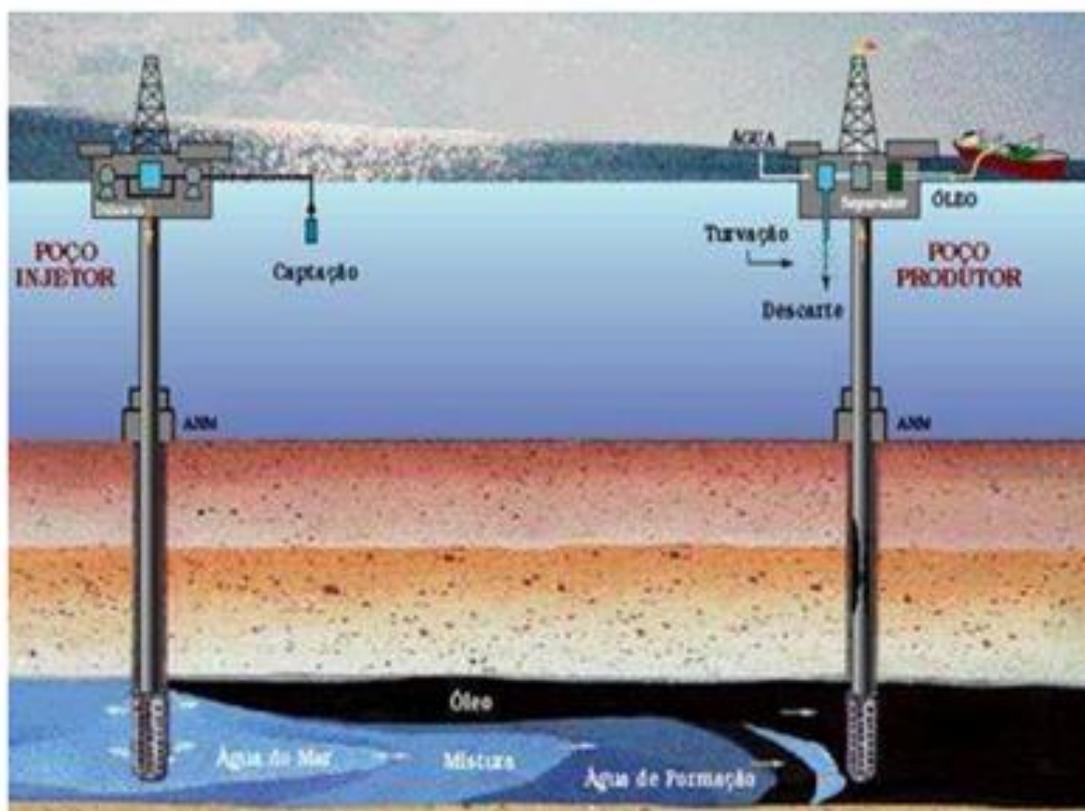
região do pré-sal mostram que a quantidade desse gás pode chegar em condições extremas até 15 bar de pressão (BELTÃO *et. al.*, 2009).

2.2 - A ÁGUA ASSOCIADA AOS RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO

Nas últimas décadas a descoberta de novos campos de petróleo economicamente viáveis tem se tornado cada vez mais desafiadora. Nesse sentido, o incremento dos fatores de recuperação é de fundamental importância para suprir a demanda energética mundial. Assim, as companhias precisam investir em pesquisa de tal forma a maximizar e/ou acelerar a produção dos reservatórios (OLDRICH, 2014).

A injeção de água é o principal método utilizado para manter e/ou elevar os níveis de pressão no reservatório, além de ajudar no deslocamento do óleo através do meio poroso devido à imiscibilidade entre estes dois fluidos (THOMAS, 2004). A água a ser injetada na rocha pode ser doce, salgada ou aquela produzida juntamente com o óleo depois de separada. Nas unidades de produção marítimas, a água a ser injetada, na maioria das vezes, é a própria água do mar conforme apresentado na Figura 5.

FIGURA 5 – ESQUEMA DE UM SISTEMA DE PRODUÇÃO COM INJEÇÃO DA ÁGUA DO MAR



FONTE: PROCESSAMENTO PRIMÁRIO DE PETRÓLEO - PETROBRAS 2007.

Existem três tipos de água em poços produtivos de petróleo, são elas:

2.2.1 - Água conata

A água conata ou de formação é água salgada que já saturava os poros da rocha reservatório antes do petróleo migrar e ficar armazenado. Apresenta consideráveis variações em sua composição, mas de modo geral apresenta (WEBB e KUHN, 2004):

Íons maiores: Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-

Íons menores: F^-

Gases dissolvidos: CO_2 , H_2S , CH_4 , C_2H_6 , etc.

Compostos orgânicos: ácidos graxos (RCOOH), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHS), benzeno, tolueno, etil benzeno, xileno (BETX), naftenatos, etc.

2.2.2 - Água produzida

A água produzida é a água extraída junto com o petróleo e com o gás, oriunda da mistura da água injetada com a água originalmente presente no próprio reservatório – água de formação. Outro aspecto importante a ser ressaltado é o descarte da água produzida, esta água deve ser tratada para diminuir ao máximo as quantidades de óleo e sais. A melhor alternativa, quando possível, é o seu reuso contínuo.

2.2.3 - Água de injeção

A água de injeção pode ser proveniente da água do mar, de água de reuso (reutilização da água produzida) ou água doce. A escolha da água de injeção dependerá de onde se encontra o campo de extração de petróleo. Nas plataformas em alto mar, a água utilizada é a própria água do mar. Durante as operações offshore, a água do mar é injetada nos reservatórios petrolíferos com a finalidade de manter a pressão do reservatório em um nível desejado para a produção de óleo (REIS *et. al.*, 2011).

Em geral, os dois maiores problemas associados à injeção de água para recuperação secundária de petróleo são o controle da corrosão e a minimização da injeção de sólidos no reservatório. As causas de processos corrosivos em sistemas de injeção de água podem ser tanto de natureza química (presença de oxigênio e produtos corrosivos) quanto induzida por microrganismos, e a ocorrência de plugueamento de reservatórios pode ser resultado da injeção de partículas (sólidos suspensos e produtos de corrosão), bactérias e formação de incrustação (PENNA, 2002). Entre os métodos de tratamento da água injetada, destacam-se os seguintes (Manual de injeção, 1998):

- **Desaeração:** consiste na retirada do oxigênio presente na água para evitar a corrosão nos equipamentos de injeção, para evitar a cavitação das bombas de injeção e minimizar os processos biológicos aeróbicos;
- **Filtração:** retirada de partículas em suspensão para evitar o entupimento de poros e a ocorrência de danos à formação;
- **Aditivação:** adição de aditivos químicos tais como bactericidas e algicidas: algumas bactérias podem metabolizar tanto o óleo quanto a água da formação. Existem algumas bactérias que são sulfato-redutoras, isto é, elas metabolizam o sulfato contido nas águas e produzem o H₂S (gás sulfídrico) que é corrosivo e nocivo à saúde;
- **Dessulfatação:** retirada dos íons de sulfato da água do mar injetada para evitar a formação e a deposição de incrustação próxima dos poços produtores. Este tipo de tratamento não faz parte da maioria dos sistemas de injeção devido ao seu alto custo e dificuldades na sua operação.

2.2.4 - Salinidade das águas associadas à produção de petróleo

O parâmetro salinidade, usado para expressar a quantidade de sais contidos na água do mar representa a quantidade total (em gramas) de sais dissolvidos presentes em 1 (um) quilograma de água, representado matematicamente pela Equação (01):

$$S (\%) = \frac{\text{g íons inorgânicos dissolvidos}}{1 \text{ Kg de água do mar}} \times 1000 \quad (01)$$

A salinidade é geralmente representada na unidade grama por quilograma (g/kg). A salinidade média da água do mar é cerca de 35 gramas de sais por quilograma de água do mar (g/kg).

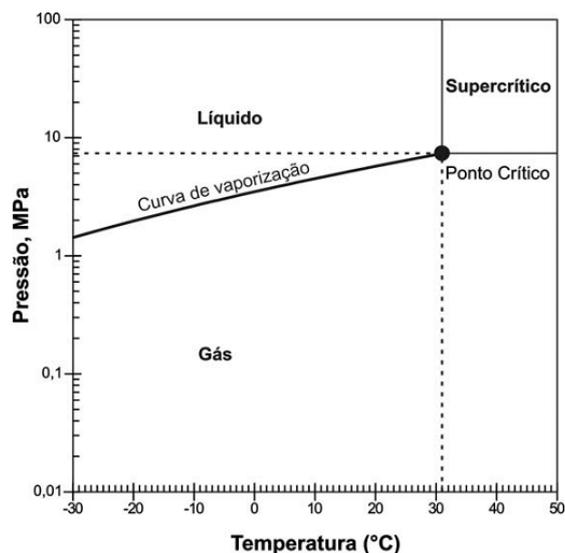
2.3 - PROPRIEDADES DO DIÓXIDO DE CARBONO – CO₂

No cenário atual de prospecção de petróleo as condições operacionais necessárias para tal feito, passaram a envolver a perfuração de poços em águas cada vez mais profundas, e sujeitas às condições de alta pressão e temperatura. Estudos indicam que o gradiente geotérmico é de aproximadamente 30 °C/km e o gradiente hidrostático de aproximadamente 10 MPa/km (MARINI, 2007).

Contudo as condições supercríticas do dióxido de carbono são bastante variáveis, pois dependem da temperatura superficial de injeção e sobretudo dos gradientes térmicos do local (BACHU, 2003).

A Figura 6 apresenta o diagrama de fases do dióxido de carbono em diferentes condições de temperatura e pressão total.

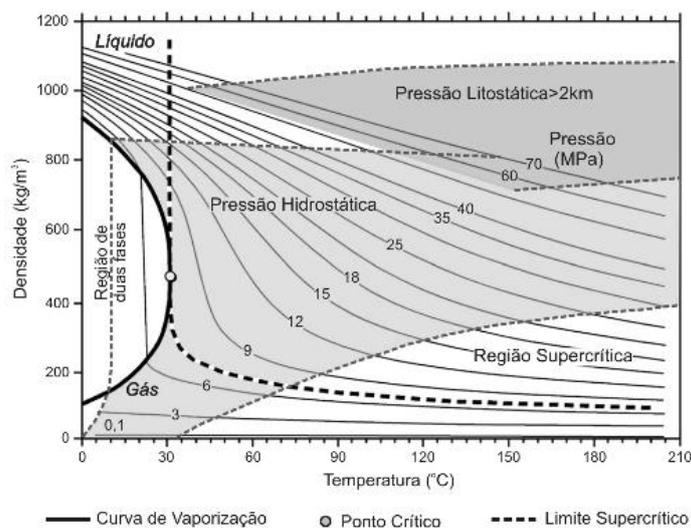
FIGURA 6 - DIAGRAMA DE FASES DO CO₂ EM DIFERENTES TEMPERATURAS E PRESSÕES



FONTE: BACHU, 2003.

Na Figura 7 apresenta-se o intervalo de densidade que pode ser encontrado em bacias sedimentares ao redor do mundo para diferentes condições de temperatura e pressão.

FIGURA 7 - DENSIDADE DO CO₂ EM DIFERENTES TEMPERATURAS E PRESSÕES.



FONTE: BACHU, 2003.

Em condições atmosféricas normais, o CO₂ é termodinamicamente estável, com uma densidade de 1,87 kg/m³, maior que a do ar. Já em temperaturas superiores a 31,1 °C e pressões superiores a 7,38 MPa o dióxido de carbono encontra-se no estado supercrítico, se comportando como um gás mas com densidades elevadas que variam entre 150 kg/m³ a > 800 kg/m³, similares ao estado líquido (BACHU, 2003).

2.4 – A CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM MEIOS AQUOSOS DE CO₂

A corrosão por dióxido de carbono é um dos problemas mais comuns na indústria de petróleo e gás, devido aos Métodos de Recuperação Avançada - EOR (ZHENGUANG *et.al.*, 2015).

A corrosão por CO₂ é um fenômeno de superfície e está intimamente relacionado a fronteira eletrodo/solução sendo fortemente afetada pelas condições do meio onde o aço carbono está exposto. Vários fatores de caráter mecânico e químico influenciam esta taxa de corrosão, tais como a velocidade de fluxo, a temperatura, a pressão parcial de dióxido de carbono - pCO₂, pH do meio, microestrutura e o uso de inibidores (ZHENGUANG *et.al.*, 2015). Os mecanismos de corrosão envolvem reações no seio da solução e na superfície do aço carbono.

As reações químicas no seio da solução envolvem a hidratação do dióxido de carbono e a formação do ácido carbônico (ELGADDAFI *et al.*, 2015).

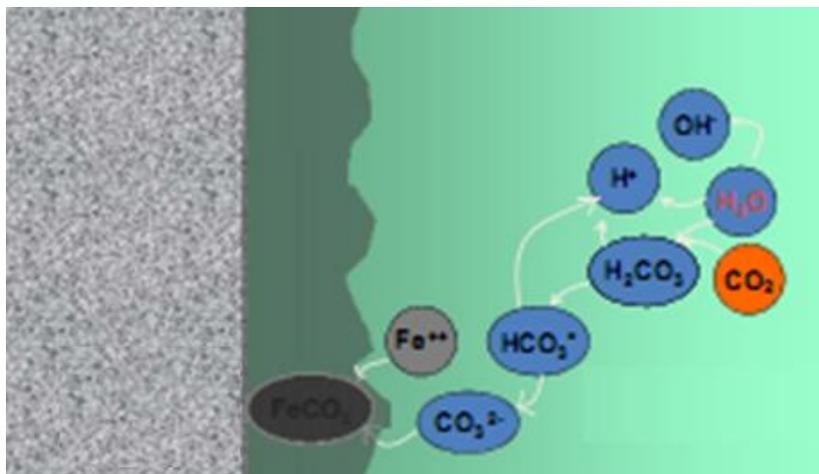


Nesta etapa o agente de maior impacto na corrosão é a acidificação do meio. O pH do meio influencia tanto as reações eletroquímicas que levam a dissolução do ferro quanto à precipitação das camadas protetoras que governam os fenômenos de transporte associados com estas reações (KERMANI e MORSHED, 2003).

O mecanismo predominante na corrosão do aço carbono em meios contendo CO₂ é o mecanismo de dissolução - precipitação. O ferro presente no aço carbono se dissolve e fica em solução na forma de íons Fe²⁺, os íons de ferro em solução reagem com os íons bicarbonato - HCO₃⁻ formando o carbonato de ferro - FeCO₃, ou siderita, que se deposita sobre o aço carbono formando uma película

protetora. A estabilidade do filme de carbonato de ferro depende principalmente do pH e das condições de fluxo do sistema, conforme ilustrado na Figura 8.

FIGURA 8 – ESQUEMA DO MECANISMO DISSOLUÇÃO – PRECIPITAÇÃO DO AÇO CARBONO.



FONTE: NESIC, 2011

As reações de transferência de massa envolvem a transferência das espécies corrosivas do seio da solução para superfície do aço carbono (ELGADDAFI *et al.*, 2015):



Nesta etapa o agente de maior impacto na corrosão é o regime de escoamento do fluido, altas taxas de fluxo normalmente aumentam as taxas de corrosão pelo aumento das taxas de transporte das espécies reagentes da superfície metálica. Na superfície do aço as reações eletroquímicas são divididas em reações catódicas e anódicas (ELGADDAFI *et al.*, 2015):

Reações catódicas



Reações anódicas



Devido às reações eletroquímicas que ocorrem na superfície do metal durante um processo corrosivo, um gradiente de concentração se forma desde o meio eletrolítico até a parede metálica. Este gradiente é bastante comprometido quando o meio é posto em movimento, pois deste modo há a facilitação do transporte de espécies químicas em direção à superfície. Assim, os processos corrosivos são fortemente favorecidos (KANE *et. al.*, 1999). O transporte dos produtos de corrosão da superfície do metal para o seio da solução envolve as seguintes reações (ELGADDAFI *et al.*, 2015):



Devido ao fato de que a velocidade da reação catódica é proporcional à concentração do reagente na superfície metálica, a velocidade da reação será limitada pela diminuição da concentração do oxidante, isto é, haverá polarização. Desse modo, o processo de corrosão será totalmente controlado pelo transporte de massa. (KANE *et. al.*, 1999).

A reação global é:



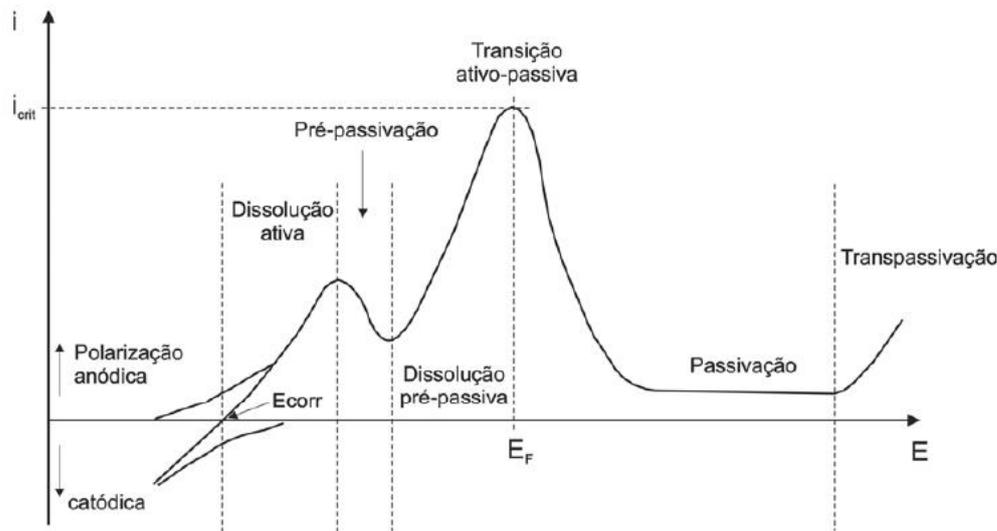
Na corrosão do aço carbono por CO_2 , quando as concentrações de íons de ferro e de carbonato excedem o limite da solubilidade, o carbonato de ferro precipita. O carbonato de ferro apresenta-se como a barreira à transferência de massa e retarda a difusão de espécies catódicas para superfície do aço. Outro efeito é o de cobertura da superfície de aço, bloqueando principalmente a dissolução anódica do ferro.

2.4.1 - Ação das espécies de carbono sobre a dissolução anódica do aço

As diferentes zonas anódicas obtidas normalmente para o aço de baixa liga em meio ácido desaerado são representadas esquematicamente na Figura 9.

Inicialmente tem-se a zona de dissolução ativa, nesta região ocorre a dissolução crescente do aço 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. O filme formado nesta etapa não é suficientemente estável para proteger integralmente a superfície do aço. A partir de dado valor de potencial, conhecido como potencial de Flade, E_F , a corrente passa por um máximo (corrente crítica, i_{crit}) ou também chamada de corrente limite, depois há uma diminuição apreciável do valor da densidade de corrente, instalando-se a passividade. Durante a passivação não se verifica mudança na corrente.

FIGURA 9 – CURVA DE POLARIZAÇÃO TÍPICA DE FERRO EM MEIO ÁCIDO DESAERADO.



FONTE: YIN *et al.*, 2009.

Quando a corrente se mantém constante significa que ela não está sendo comandada pelo potencial. Na transpassivação a corrente volta a aumentar devido ao início de uma nova reação anódica como a liberação de O_2 (oxidação da água), ou a transpassividade propriamente dita, que corresponde à 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.

2.5 - PRODUTOS DE CORROSÃO POR CO_2

A corrosão por CO_2 em aço carbono e de baixa liga é fortemente dependente da formação de filmes na superfície durante os processos de corrosão. A proteção, a taxa de formação/precipitação e a estabilidade do filme controlam a taxa de corrosão e a sua natureza (corrosão generalizada ou localizada). A cinética de precipitação do filme de $FeCO_3$ é afetada pela concentração dos íons $[Fe^{2+}]$ em solução e pela concentração do carbonato de ferro, sua subsequente formação e crescimento são extremamente sensíveis a temperatura. Em geral, as características de proteção do filme de corrosão dependem tanto das características do aço carbono (microestrutura, tratamento térmico, elementos de liga) quanto das variáveis ambientais (pH da solução, temperatura, composição da solução, fluxo, etc.) (RESENDE, 2013).

2.5.1 - Carbetto de ferro – Fe_3C (Cementita)

A dissolução anódica do aço carbono leva à formação de íons de ferro dissolvidos. Este processo deixa para trás um filme de Fe_3C não corroído (cementita) que se acumula na superfície. Este

filme pode ser frágil, poroso e susceptível às condições de fluxo, ou pode ser uma rede resistente (KERMANI e MORSHED, 2003).

2.5.2 - Carbonato de Ferro – FeCO₃

O carbonato de ferro (FeCO₃) ou siderita é produto de corrosão mais comum a ser encontrado em superfícies de aço de liga leve e ambiente saturado com dióxido de carbono (NESIC, 2014).

A formação do filme é fortemente dependente da termodinâmica e da cinética de precipitação do FeCO₃. A supersaturação é o principal fator para o crescimento do filme de FeCO₃ e para a determinação de sua morfologia. Uma alta supersaturação de FeCO₃ é necessária para formar um filme protetor, particularmente em baixas temperaturas. A princípio, o processo de precipitação possui duas etapas: a nucleação e o crescimento. A morfologia do filme dependerá da etapa que for determinante. Uma vez que o filme é formado, entretanto, ele irá permanecer protetor mesmo em supersaturações menores. A formação do filme protetor é acelerada por medidas que restringem o transporte dos produtos de reação da superfície (KERMANI e MORSHED, 2003).

Na corrosão do aço carbono por CO₂, quando as concentrações de íons de ferro e de carbonato excedem o limite da solubilidade, o carbonato de ferro precipita-se sob o aço carbono conforme Equação (17) (NESIC, 2014).



A formação do carbonato de ferro está relacionada com o fator de saturação definida na Equação (18) (NESIC, 2014).

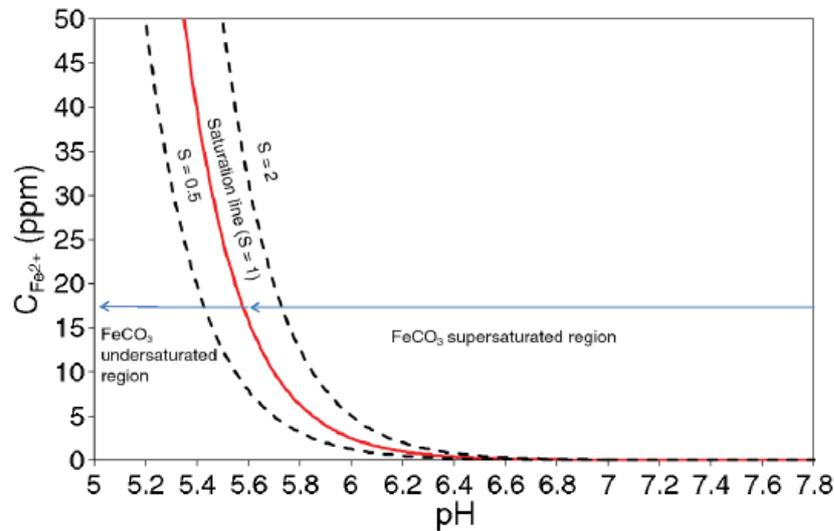
$$S(\text{FeCO}_3) = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}} \times C_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_{\text{sp}}} \quad (18)$$

Com base na Equação 18, e no gráfico apresentado na Figura 10 pode-se calcular a relação entre $C_{\text{Fe}^{2+}}$, pH, e Solubilidade do FeCO₃ (NESIC, 2014).

Quando o CO₂ está presente na fase gasosa, uma pequena fração do CO₂ reage com a água e forma o ácido carbônico H₂CO₃. O ácido carbônico sofre uma dissociação produzindo os íons HCO₃⁻, H⁺ e CO₃²⁻. As reações de dissociações de ácido carbônico podem ser escritas como nas Equações (18) e (19) (NESIC, 2014):



FIGURA 10 - CÁLCULO DA SOLUBILIDADE DO FeCO_3 EM FUNÇÃO DA $C_{\text{Fe}^{2+}}$, pH. NAS CONDIÇÕES: (80 °C, $p\text{CO}_2 = 0,53 \text{ bar (53 kPa)}$, 1% EM PESO DE NaCl).



FONTE: NESIC, 2014.

Ao escrever expressões de equilíbrios, pode-se expressar a concentração do CO_3^{2-} em função do Concentração do H^+ e da Concentração do H_2CO_3 . Conforme Equação (20) (NESIC, 2014).

$$C_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_{b1}K_{ca}C_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{(C_{\text{H}^+})^2} \quad (21)$$

Na Figura 10, a linha de $S_{[\text{FeCO}_3]} = 1$ divide o gráfico em duas regiões: a região supersaturada de FeCO_3 e a região não saturada de FeCO_3 . A região supersaturada de FeCO_3 ($S_{[\text{FeCO}_3]} > 1$) indica que há um excesso dos íons Fe^{2+} e CO_3^{2-} em solução, prevalecendo a precipitação do FeCO_3 . Neste caso, espera-se um filme de FeCO_3 sobre a superfície do aço (NESIC, 2014).

Por outro lado, na região não saturada de FeCO_3 ($S_{[\text{FeCO}_3]} < 1$), a taxa de dissolução do FeCO_3 é maior que a taxa de precipitação FeCO_3 , logo um filme de FeCO_3 não pode se formar ou não permanece sobre a superfície do aço (NESIC, 2014).

Ainda na Figura 10 observa-se duas linhas pontilhadas que representam o valor de saturação de 0,5 e 2, delineando uma região onde as variações são relativamente pequenas entre supersaturada e não saturada. Nesta região nomeada de “zona cinza”, nem a precipitação nem a dissolução da FeCO_3 é dominante. Isso pode levar a superfície de metal a ser parcialmente coberta por um filme FeCO_3 e ainda assim existir a possibilidade de corrosão localizada (NESIC, 2014).

O carbonato de ferro tem sido comumente aceito como um filme protetor porque apresenta-se como a barreira à transferência de massa e retarda a difusão de espécies catódicas para superfície do aço. Outro efeito é o de cobertura da superfície de aço, bloqueando principalmente a dissolução

anódica do ferro. Videm e Koren (1993) verificaram um efeito protetor do filme. Gulbrandsen et al. (2001) observaram um aumento significativo de potencial de circuito aberto acompanhado por uma diminuição na velocidade de corrosão em soluções de alto pH ($\text{pH} > 7$). Han *et al.* (2011) observaram comportamento semelhante logo após a superfície do metal tornar-se plenamente coberta por um filme FeCO_3 , e a redução da taxa de corrosão foi acompanhada por um aumento no potencial de corrosão que denominou pseudo-passivação. Han *et al.* (2011) sugeriram a hipótese da formação de uma fina camada de magnetita (Fe_3O_4), sob a camada FeCO_3 por isso pseudo-passivação (NESIC, 2014).

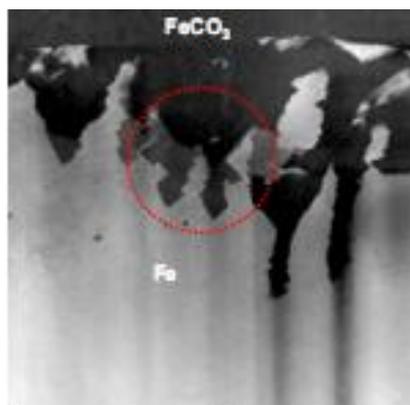
Um decréscimo no pH irá prontamente levar a uma perda do filme de FeCO_3 e a perda de pseudo-passivação, facilitando um ataque rápido e localizado na superfície do aço (NESIC, 2014).

Os fatores e os limites que conduzem ao comportamento pseudo-passivação na corrosão por CO_2 não são totalmente entendidos. Os estudos de Han *et al.* (2011) foram focados principalmente em meios com pH elevado ($\text{pH} > 6,6$), já Gulbrandsen *et al.* (2001) trabalharam em condições de pH ainda maior ($> \text{pH} 7$). Muito poucos testes de pseudo-passivação foram feitos no intervalo de pH mais baixo, ou seja, em condições que são mais comumente observados em dutos para transporte de petróleo e gás (NESIC, 2014).

2.5.3 – Magnetita – Fe_3O_4

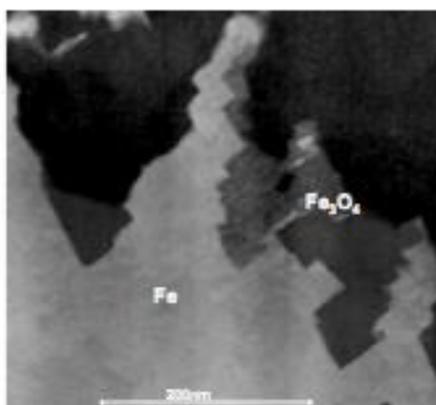
O mecanismo de formação da magnetita sob o aço carbono em meios saturados com dióxido de carbono permanece desconhecido, mas sabe-se que é um filme estável e muito protetor pela característica passivante dos óxidos. Alguns autores já conseguiram comprovar sua presença, mais ainda não foi realizado um amplo estudo para determinar as condições que favorecem à formação deste filme. Para Nesic (2011) o principal produto de corrosão no aço carbono em meios saturado de CO_2 é o carbonato de ferro – FeCO_3 . Sendo um filme poroso onde formam-se zonas de estagnação de eletrólito como apresentado na Figura 11, nestas zonas de estagnação ocorre a reação de dissociação da água apresentada na Equação (06).

A medida que no interior de cada poro encontra-se uma situação diferente do restante do meio, a formação da magnetita torna-se possível. Contudo seu mecanismo de formação ainda é pouco conhecido. Mas sabe-se que pela elevação do pH do meio, através da reação de dissociação da água, liberando OH^- favorece a formação e estabilização da película de magnetita. Explicando o fato de em meios básicos taxas menores de corrosão serem mensuradas.

FIGURA 11 – FILME POROSO DE FeCO_3 COM ZONAS DE ESTAÇÃO DE SOLUÇÃO SATURADA COM CO_2 

FONTE: NESIC, 2011.

No interior dos poros do carbonato de ferro onde ocorre a reação de dissociação da água forma-se o OH^- , tornando o pH da solução estagnada no interior do poro básico, propiciando a formação do Fe_3O_4 conforme apresentado na Figura 12 (NESIC, 2011).

FIGURA 12 - INTERIOR DOS POROS DE CARBONATO DE FERRO COM FORMAÇÃO DO Fe_3O_4 

FONTE: NESIC, 2011.

O aço carbono em meio de solução aquosa saturada com CO_2 , livre de oxigênio e em pH básico sofre oxidação formando a magnetita (WAEL *et. al.*, 2012).



Para Han *et al.* (2011) o carbonato de ferro pode se decompor formando o óxido de ferro - FeO conforme Equação (24).



Na ausência de oxigênio e em um ambiente rico em CO_2 , ocorre a formação do Fe_3O_4 , conforme a Equação (25).



Han *et al.* (2011) estudaram a corrosão localizada e a passivação espontânea do aço carbono em meio de salmoura saturado com CO_2 , estabeleceram o mecanismo apresentado na Figura 13. Eles observaram que foi criada uma pilha galvânica entre a área do pite (geralmente expostas ao ambiente corrosivo) e a superfície envolvente (coberta por um produto de corrosão). As medidas eletroquímicas mostraram que o potencial de circuito aberto (OCP) das duas superfícies eram diferentes: a OCP na superfície recoberta (que serve como cátodo) foi mais positivo do que a do superfície sem o filme dentro do pite (ânodo). Assim, o ânodo foi polarizado positivamente pelo cátodo enquanto o cátodo foi polarizado negativamente pelo ânodo. A contribuição do cátodo foi dominante porque a proporção de área de cátodo em relação a área do ânodo era grande. Como resultado, o ânodo foi corroído muito mais rápido, ou seja, foi acelerado a reação anódica de dissolução do ferro (HAN *et al.*, 2011).

FIGURA 13 – MECANISMO DE CORROSÃO LOCALIZADA POR CO_2 EM MEIO DE SALMOURA



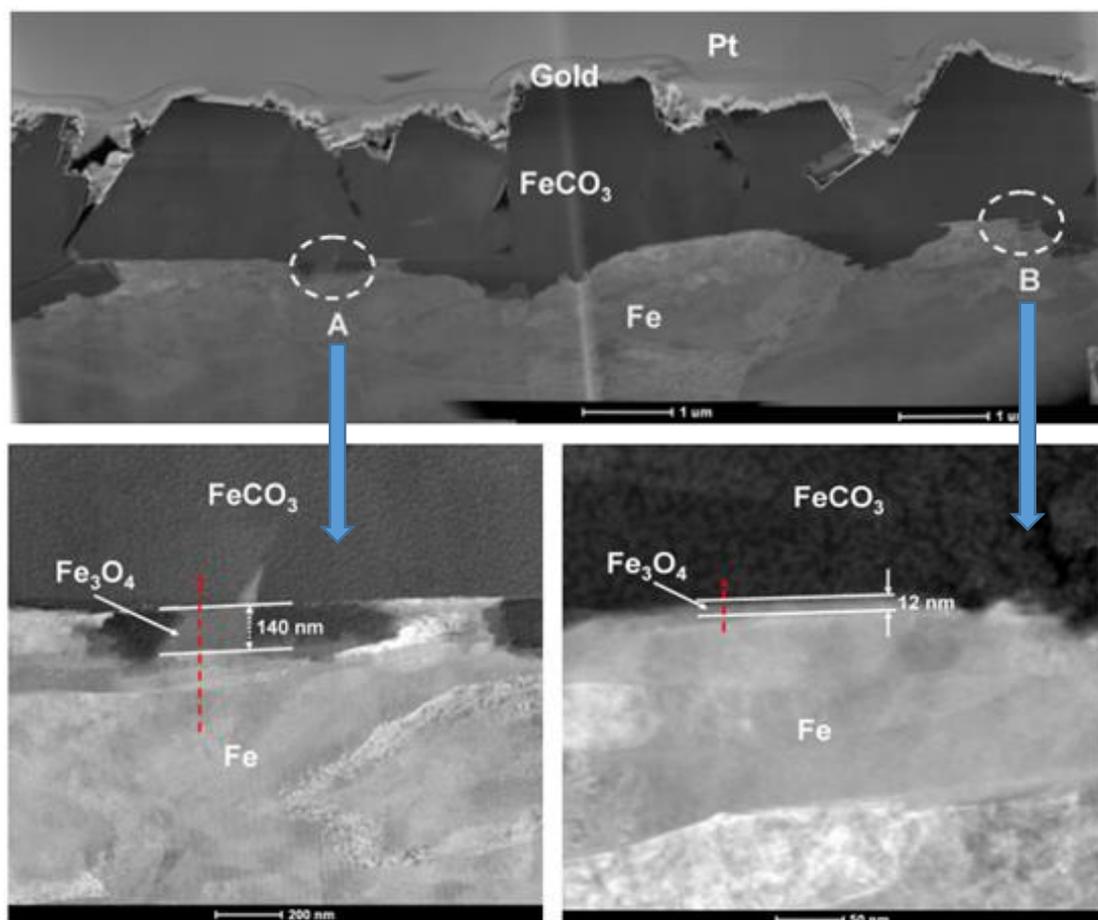
FONTE: HAN *et al.*, 2011.

Para caracterizar o filme formado na superfície do aço carbono empregou-se microscopia eletrônica de transmissão – TEM. As micrografias obtidas são apresentadas na Figura 14.

A Figura 14 apresenta uma micrografia de um corte transversal de uma amostra de aço carbono recoberto por uma camada de um produto de corrosão feito em um microscópio eletrônico de transmissão em campo escuro de alto ângulo anular. As áreas mais brilhantes correspondem a um aumento da dispersão dos elétrons para uma fase de maior peso atômico. Na interface entre o ferro e

o carbonato de ferro apareceu uma fase adicional na coloração cinza com 140 nm de espessura (detalhe A) e 12 nm de espessura (detalhe B).

FIGURA 14 - MICROGRAFIAS TEM DA SECÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA DE AÇO COBERTO POR UMA CAMADA DE PRODUTO DE CORROSÃO OBTIDOS NAS CONDIÇÕES: pH = 8,0, T = 80 °C, NaCl = 1% EM MASSA, pCO₂ = 0,53 bar, ω = 0 rpm.



FONTE: HAN *et. al.*, 2011.

A fase de FeCO₃ apresenta coloração mais escura do que o substrato de ferro, pois o elemento ferro tem número atômico menor que o FeCO₃. Na fase adicional os agentes químicos susceptíveis são os óxidos de ferro: FeO, Fe₃O₄ e o Fe₂O₃. O FeO não é estável em ambiente rico em CO₂. O Fe₂O₃ é menos provável se de formar devido ao CO₂ que favorece um ambiente redutor. A fase adicional formada é provavelmente a magnetita Fe₃O₄. O filme formado sobre o aço carbono, foi obtido em condições de elevado pH, em alta temperatura e em solução aquosa contendo CO₂ (HAN *et.al.*, 2011).

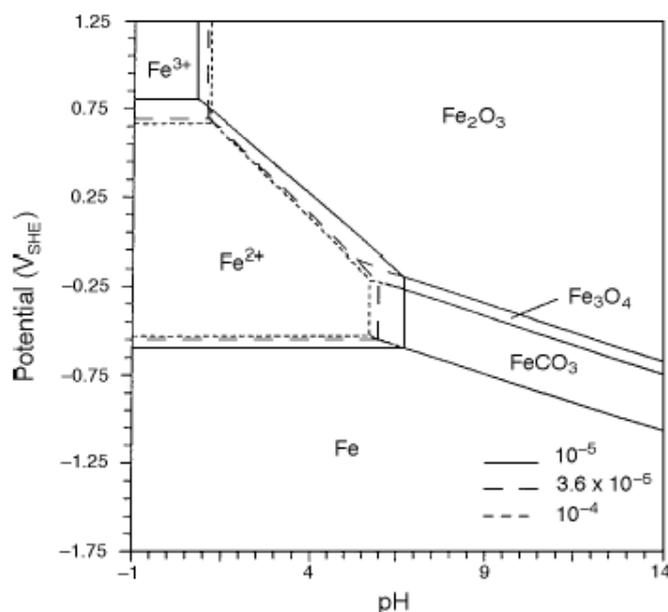
2.6 - FATORES QUE INFLUENCIAM A CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM MEIOS DE CO₂

2.6.1 - pH

O pH possui grande influência no processo de corrosão do aço carbono pelo CO₂, afetando as reações eletroquímicas que permitem a dissociação do ferro e a precipitação de filmes protetivos que governam vários fenômenos de transportes associados a sua formação.

Mishra *et al.* (1997) construíram um diagrama de POURBAIX para o sistema Fe-H₂O-CO₂ a 51 °C, apresentado na Figura 15, onde é possível verificar que a formação do carbonato de ferro é possível para pH > 6.

FIGURA 15 - DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA Fe-H₂O-CO₂ A 51 °C, COM VALORES DIFERENTES DE ATIVIDADE IÔNICA, MOSTRANDO A REGIÃO DO FeCO₃.

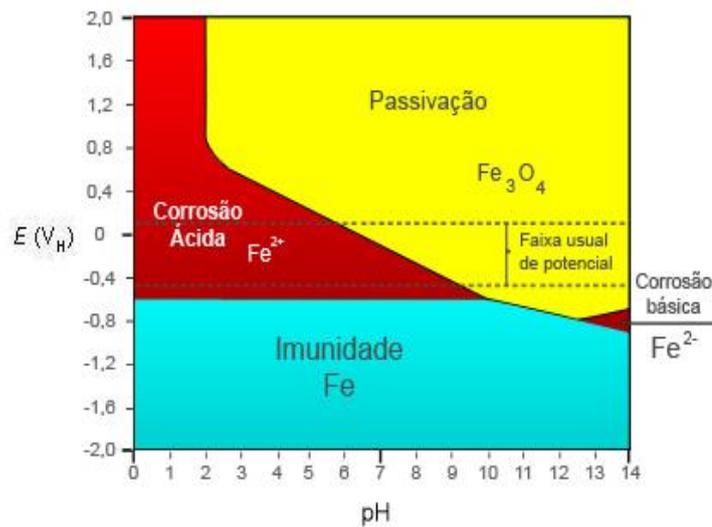


FONTE: MISHRA *et al.*, 1997.

A Figura 15 apresenta o diagrama de POURBAIX do sistema ferro – água. Este diagrama mostra as condições de estabilidade termodinâmica do ferro e dos seus derivados que podem existir na presença de água ou de soluções aquosas.

De acordo com o diagrama de POURBAIX apresentado na Figura 16, em potenciais muito baixos, o ferro se apresenta imune e não reage com o meio, embora possam estar ocorrendo diversas reações em sua superfície. Nesta região não existe a possibilidade de ocorrer degradação do material. Já em potenciais mais altos e pH ácido, o ferro se apresenta ativo e com dissolução constante. Em potenciais mais altos e pH alcalino, o ferro forma uma película de óxido que pode protegê-lo do meio, tornando-o passivo.

FIGURA 16 – DIAGRAMA DE POURBAIX ESQUEMÁTICO DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO POTENCIAL VERSUS pH PARA O SISTEMA FERRO – H₂O, A 25 °C, DELIMITANDO OS DOMÍNIOS DE CORROSÃO, IMUNIDADE E PASSIVAÇÃO.



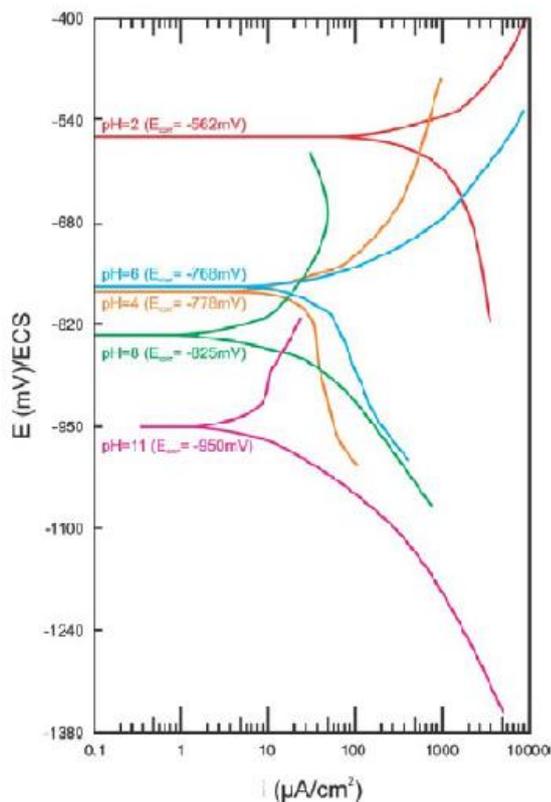
FONTE: MISHRA *et al.*, 1997.

Gray *et al.* (1990) estudaram 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 CO₂ e mostraram as diferenças entre as reações anódica e catódica em função do pH da solução. Através das curvas de polarização obtidas na análise (pCO₂ = 0,1 MPa e T = 25 °C) é possível verificar a variação do Potencial de Corrosão (E_{corr}) versus a Densidade de Corrente de Corrosão (i_{corr}) e o perfil da reação redox em diferentes pH do eletrólito, conforme apresentado na Figura 17.

Os pesquisadores relataram que, em pH de 2 a 4, a dissolução do aço foi significativamente reforçada pela redução quimicamente controlada do CO_{2(aq)}. No pH de 6 a 10, a dissolução do aço é reforçada pela redução de HCO_{3⁻(aq)} (transferência de carga controlada). Mas, em um pH 6, a presença de CO_{2(aq)} e HCO_{3⁻(aq)} é equivalente, e um comportamento intermediário foi observado. Em um pH 8, o HCO_{3⁻} é a espécie predominante em solução e, em um pH 11, o CO_{3²⁻} é a espécie predominante, que é consistente com a curva catódica (GRAY *et al.*, 1990).

Segundo Gentil (2003) em região ácida, mais especificamente em pH < 4, a velocidade de corrosão é incrementada pela redução do H⁺. O controle da velocidade se deve à facilidade de desprendimento do hidrogênio. A velocidade também depende do tipo do aço: o aço de baixo teor de carbono tem velocidade mais baixa do que de alto teor de carbono, devido à cementita (Fe₃C); aços trabalhados a frio são corroídos mais rapidamente do que os recozidos.

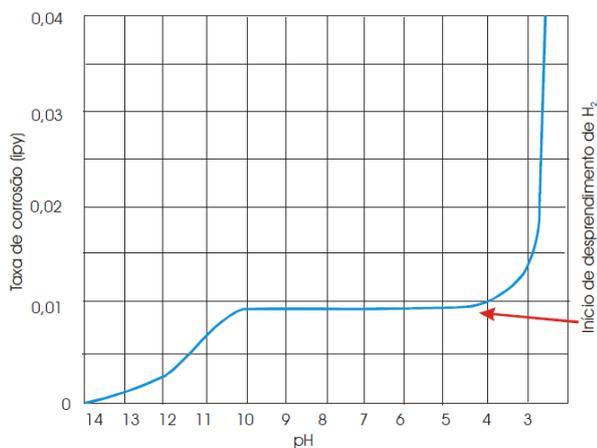
FIGURA 17 – POTENCIAL DE CORROSÃO *VERSUS* DENSIDADE DE CORRENTE DO AÇO CARBONO EM DIFERENTES MEIOS (pH DE 2 A 11, COM E SEM A PRESENÇA DE CO₂)



FONTE: GRAY *et al.*, 1990.

Em região básica, mais especificamente em pH >10, a velocidade de corrosão diminui, porque o ferro se passiva na presença de álcalis. Com o pH > 10 o potencial do ferro sobe de -0,4 V para + 0,1 V, ou seja, muito mais nobre. A taxa de corrosão do aço em função do pH é apresentada na Figura 18.

FIGURA 18 - TAXA DE CORROSÃO DO AÇO EM FUNÇÃO DO pH DO MEIO.



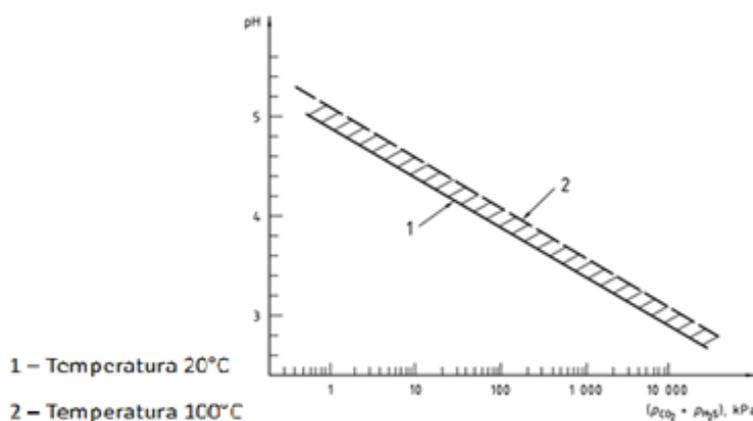
FONTE: GENTIL, 2003.

2.6.1.1 - Determinação indireta de pH

A determinação de pH *in situ* para as condições de produção de petróleo, em geral não são realizadas de forma direta. Isso se deve às condições extremas envolvidas em um campo produtor de petróleo (temperatura, pressão parcial de CO₂, profundidade, entre outros fatores). Nestes casos a determinação indireta pode ser utilizada se a pressão parcial do CO₂ é conhecida conforme Figura 19.

A norma NACE MR 0175/ISO 15156-2:2003 de determinação indireta de pH para sistemas *in situ* possui uma faixa de erro provável de $\pm 0,5$, e pode ser influenciada pela presença de vários ácidos orgânicos, tais como ácido acético, ácido propiônico, etc. Assim para determinações mais específicas do pH *in situ*, análises da água de injeção devem ser realizadas, a fim de fazer os ajustes necessários para o cálculo do pH *in situ*.

FIGURA 19 - pH DA ÁGUA CONDENSADA COM CO₂ PRESSURIZADO MESSURAÇÃO EM CAMPO



FONTE: NACE MR 0175/ISO 15156-2:2003

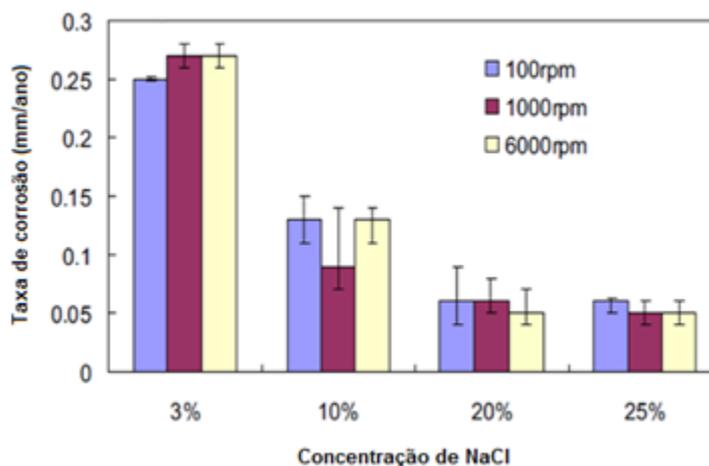
2.6.2 – Cloreto

O aumento da concentração de cloretos ou outros sais diminuem a solubilidade do CO₂ em uma pressão parcial constante deste gás, diminuindo a taxa inicial de corrosão. Não é possível observar o efeito a baixas concentrações de cloretos (< 1000 ppm), entretanto, os testes de laboratório têm mostrado taxas maiores do que as reais, uma vez que utilizam soluções de sais puros, como o NaCl, sem alguns componentes encontrados em campo, como Ca²⁺, HCO₃⁻, Mg²⁺, etc. A taxa de corrosão diminui quando os íons Ca²⁺ e HCO₃⁻ são adicionados nas mesmas concentrações encontradas nas situações reais. Este comportamento ocorre pela construção de filmes protetores, principalmente de FeCO₃ enriquecidos com cálcio (MISHRA *et al.*, 1997).

Gulbrandsen *et al.* (2001) realizaram um estudo com o objetivo de verificar a influência do cloreto em soluções saturadas com CO₂ em diferentes concentrações do íons Cl⁻. Empregou-se

concentrações de cloreto nas proporções de 3%, 10%, 20% e 25%, utilizou-se eletrodo rotatório, temperatura e 5 °C e pH = 4. Os ensaios foram realizados por Resistência à Polarização Linear - RPL. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 20, que mostra que a taxa de corrosão diminuiu com o aumento da concentração de cloreto. Possivelmente esta redução está associada com a diminuição da solubilidade do CO₂ em solução. Os autores concluíram também que o aumento da concentração de Cl⁻ influenciou tanto as reações anódicas quanto as reações catódicas.

FIGURA 20 – COMPARAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO MENSURADA POR RPL A TEMP. DE 5 °C, pH=4, PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NaCl E VELOCIDADES DO ELETRODO ROTATÓRIO.



FONTE: GULBRANDSEN *et al.*, 2001.

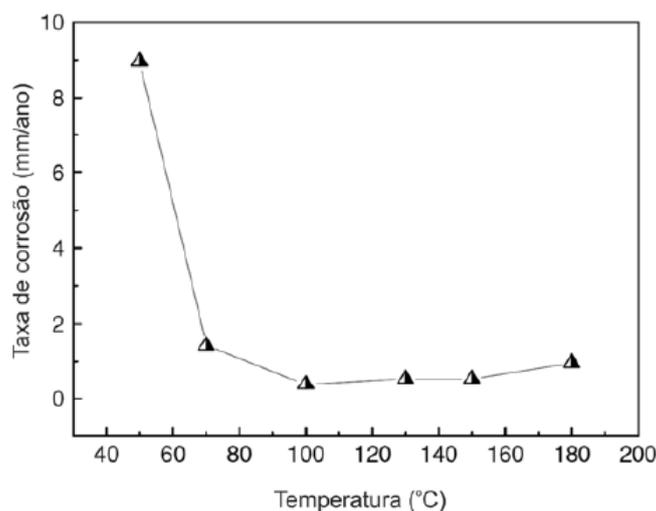
Hassani *et al.*, (2011) estudaram a deterioração erosão-corrosão do aço carbono em meio saturado de dióxido de carbono - CO₂ com material particulado. A erosão-corrosão é um problema na indústria de petróleo e gás, porque os efeitos combinados podem reduzir a proteção oferecida por formação de incrustações de carbonato de ferro (FeCO₃) ou inibidores. Produção de petróleo e gás pode ser acompanhada pela água de formação normalmente contendo cloretos. Alguns efeitos da concentração de cloretos sobre a corrosão do aço carbono não são amplamente conhecidos, e isso pode resultar em conclusões equivocadas. Estudos têm mostrado que a crescente concentração de NaCl diminui a concentração de CO₂ na solução e, por conseguinte, contribui para a redução na taxa de corrosão (HASSANI *et al.*, 2011).

2.6.3 – Temperatura

Em temperaturas abaixo de aproximadamente 75 °C (dependendo da solução) a precipitação do carbonato de ferro é lenta (KERMANI e MORSHED, 2003). 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. Acima de 75 °C existe uma tendência de formação de um filme mais íntegro, mais compacto, denso e aderente como apresentado na Figura 21.

FIGURA 21 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NAS TAXAS DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO.



FONTE: YIN *et al.*, 2009.

2.6.4- Fluxo

O aumento da velocidade está relacionado à maior turbulência e maior taxa de mistura da solução. Isto afeta tanto a taxa de corrosão de superfícies metálicas “limpas” como a taxa de precipitação do carbonato de ferro. Antes da formação do filme, uma alta velocidade do fluido permite o aumento da taxa de corrosão, pois o transporte de espécies catódicas para a superfície do metal aumenta pelo transporte turbulento (NESIC e LUNDE, 1994). Ao mesmo tempo, o transporte de íons Fe^{2+} para longe da superfície metálica também aumenta, diminuindo a concentração de íons Fe^{2+} na superfície do metal. Isto resulta tanto em uma menor supersaturação da superfície como em uma menor taxa de precipitação. Estes dois efeitos contribuem para a formação de filmes menos protetivos em altas velocidades (NESIC e LEE, 2003).

Nesic e Lunde, 1994 verificaram que o fluxo pode causar erosão nos filmes de carbeto de ferro onde a formação de filmes protetores é dificultada. Altas taxas de fluxo normalmente aumentam as taxas de corrosão pelo aumento das taxas de transporte das espécies reagentes da superfície metálica e pela destruição das camadas protetoras. Sob algumas condições, altas taxas de fluxo podem diminuir as taxas de corrosão pela remoção dos filmes de Fe_3C . Quando o aço corrói, geralmente são formados filmes com Fe_3C , o qual não é um produto de corrosão propriamente dito, uma vez que é proveniente do próprio metal. O carbeto de ferro pode ser visto como o esqueleto do metal que permanece após a

remoção do metal pelo processo corrosivo. Estes filmes são muito porosos e não fornecem proteção ao substrato metálico. Em experimentos realizados a 20 °C, filmes com estas características são constituídos predominantemente por Fe₃C (NESIC e LUNDE, 1994).

O efeito do fluxo mais relevante ocorre a baixas temperaturas (20 °C), onde existe uma dificuldade na formação de FeCO₃ e a possibilidade de se chegar a uma alta supersaturação de íons Fe²⁺. Após as exposições, a superfície metálica fica coberta de carbeto de ferro, o qual demonstra ser muito susceptível à erosão pelo fluxo. Isto é um efeito mecânico que afeta o processo eletroquímico, sem estar relacionado à transferência de massa (NESIC e LUNDE, 1994).

A corrosão é um fenômeno de superfície, ocorrendo na interface do fluido corrosivo e a superfície do material metálico. Consequentemente, a influência do fluxo no processo corrosivo é resultado de uma inter-relação complexa do momento hidrodinâmico perto da parede e da transferência de massa, não necessariamente relacionados com ao fluxo no seio do fluido e parâmetros do fluido desenvolvidos para definir propriedades de fluxo (LOPEZ, 2009).

A intensidade e o mecanismo de corrosão em um duto é fortemente dependente dos fenômenos de superfície, os quais incluem as interações da parede interna do duto com o fluxo do eletrólito. Desta forma, a cinética da corrosão sob condições de fluxo é totalmente dependente dos fatores hidrodinâmicos do meio (EFIRD, 1993). A influência do fluxo na resistência à corrosão de um material, pode ser benéfica ou destrutiva. Os efeitos benéficos incluem a homogeneização do eletrólito, prevenção da adesão de sólidos à superfície do metal e a promoção da passivação em materiais com essa característica devido ao aumento na disponibilidade de oxigênio. Os efeitos deletérios incluem a deterioração da camada passiva na superfície (LOPEZ, 2009). Assim, o efeito do aumento na velocidade do fluxo vai influenciar o mecanismo de corrosão envolvido no processo de deterioração do metal (SCHMIDT, 2002). Para compreender melhor os efeitos do fluxo de um fluido na resistência à corrosão do aço carbono serão apresentados, a seguir, alguns conceitos fundamentais.

2.6.4.1 - Tensão de cisalhamento (τ)

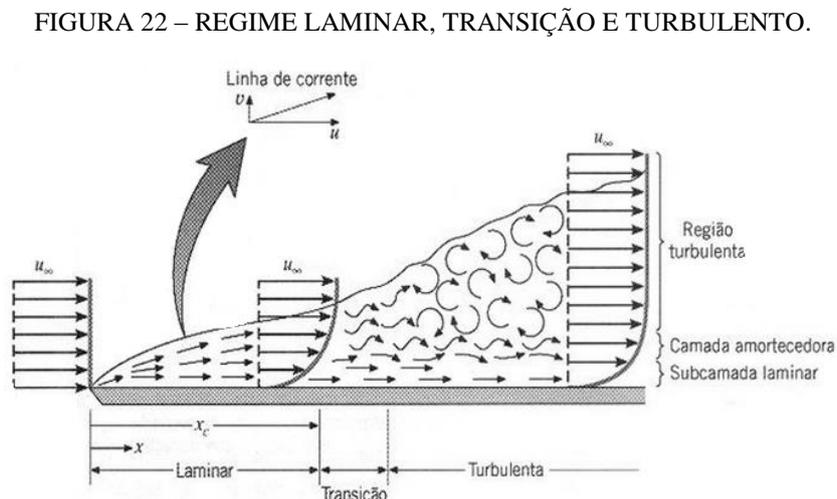
A tensão de cisalhamento (τ) cuja unidade no SI é o N/m² é uma das forças de superfície que atuam na fronteira entre o fluido e a parede do duto Equação (27). Ela é o quociente entre o módulo da componente tangencial da força (F_t) e a área (A) sobre a qual está sendo aplicada (BRUNETTI, 2009).

$$\tau = \frac{F_t}{A} \quad (27)$$

2.6.4.2 - Escoamento Laminar e Turbulento

Os regimes de escoamento de um fluido no interior de um duto podem ser classificados como laminar ou turbulento, tendo por base a sua estrutura. No regime laminar, a estrutura do escoamento é caracterizada pelo movimento suave e em camadas do fluido. A estrutura do escoamento no regime turbulento é caracterizada por movimentos tridimensionais aleatórios de partículas fluidas, em adição ao movimento médio (BRUNETTI, 2009). Os movimentos turbulentos são caracterizados por flutuações de velocidade, temperatura e outros escalares. Como consequência destas flutuações, o estado turbulento em um fluido contribui significativamente no transporte de momento, calor e massa na maioria dos escoamentos de interesse prático.

A Figura 22 apresenta um escoamento em regime laminar com formação das camadas paralelas do fluido e escoamento turbulento com formação de micro – vórtices característicos deste tipo de escoamento. A região de transição apresenta comportamento intermediário entre o regime laminar e o turbulento (SOUZA et al., 2011).



FONTE: SOUZA et al., 2011.

A natureza laminar ou turbulenta do escoamento de um fluido é determinada pelo valor de um parâmetro adimensional, o número de Reynolds (Re), que representa a razão entre as forças de inércia e as forças viscosas dado pela Equação (28).

$$Re = \frac{D.u.\rho}{\nu} \quad (28)$$

Onde:

D = diâmetro do duto (m);

u = velocidade média do fluxo (m/s);

ρ = massa específica (kg/m³)

ν = viscosidade cinemática do fluido (m²/s).

No Anexo 1 é apresentado uma tabela contendo a viscosidade cinemática de alguns fluídos em dadas temperaturas.

Empregando-se um cilindro rotatório onde a taxa de rotação é conhecida e expressa em rpm, pode-se determinar a velocidade tangencial do cilindro a partir da taxa de rotação programada no equipamento, utilizando a Equação (29).

$$u = \pi.d.f \quad (29)$$

Onde:

d = diâmetro do cilindro em (m)

π = constante adimensional igual a aproximadamente 3,14

f = frequência ou taxa de rotação em (Hz)

Para Reynolds menores que 2000, tem-se um fluxo laminar. A região de transição do fluxo laminar para o turbulento ocorre para números de Reynolds entre 2000 e 2400. Para Reynolds maiores que 2400 o fluxo totalmente turbulento. Para os estudos de corrosão eletroquímica, a turbulência promove o contato de todas as espécies advindas da superfície do metal com o fluido, assim o transporte de massa é substancialmente aumentado com o aumento da taxa de rotação (BRUNETTI, 2009).

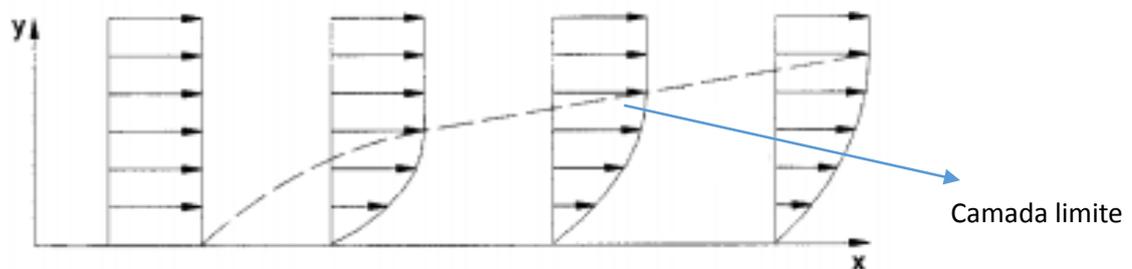
2.6.4.3– Camada limite hidrodinâmica

Quando um fluido escoar sobre uma superfície sólida, o fluido imediatamente em contato com a parede adere a mesma. Observa-se também, que se a viscosidade for pequena, o aumento da

velocidade, de zero para o valor do escoamento externo, ocorre em uma região estreita. E nesta camada estreita que as forças de atrito se fazem importante, retardando o fluido de sua velocidade externa para um completo repouso na parede. Esta região estreita é chamada de camada limite. A estrutura da camada limite é apresentada na Figura 23 (LACERDA, 2001).

A estrutura da camada limite hidrodinâmica muda com o aumento de velocidade e sua espessura diminui. Assim, o estudo das mudanças da camada limite é muito importante, pois irá definir o mecanismo de formação do produto de corrosão e o seu comportamento em relação ao fluido em movimento.

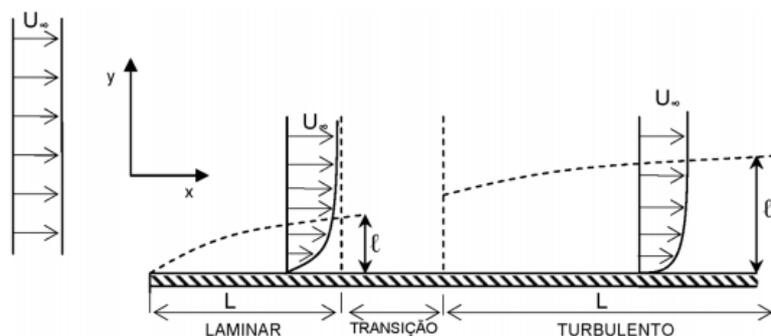
FIGURA 23 – CAMADA LIMITE E O PERFIL DO FLUIDO. AS FLECHAS INDICAM A MAGNITUDE DA VELOCIDADE DO FLUIDO. A LINHA CURVA TRACEJADA REPRESENTA A CAMADA LIMITE. A LINHA CURVA CONTÍNUA, QUE DELIMITA AS FECHAS, EXPRESSA O PERFIL DE VELOCIDADE DO FLUIDO.



FONTE: LACERDA, 2001.

O escoamento na camada limite pode ser tanto laminar como turbulento. Esta camada se desenvolve inicialmente laminar e as instabilidades fazem com que ela se torne turbulenta. A Figura 24 (lado esquerdo) mostra que uma região laminar se forma na borda esquerda da placa, a qual cresce em espessura, atingindo uma região de transição, ao onde o escoamento muda de laminar para turbulento.

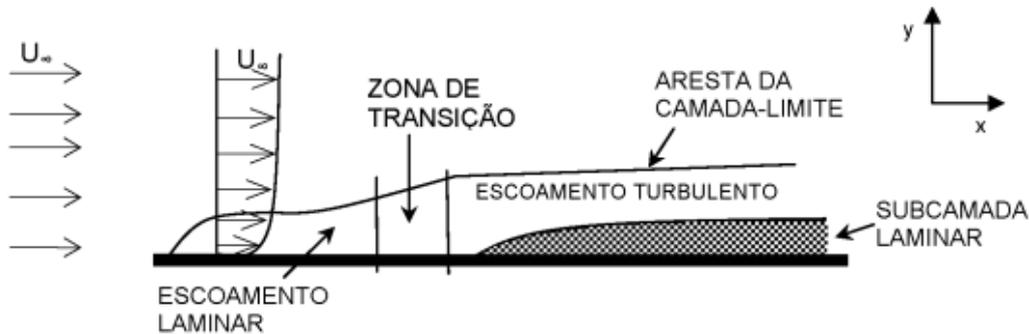
FIGURA 24 - TRANSIÇÃO ENTRE O ESCOAMENTO LAMINAR E TURBULENTO NA CAMADA LIMITE.



FONTE: SOUZA *et al.*, 2011.

Devido as perturbações de velocidade na direção y , o perfil de velocidade do escoamento dentro da camada limite turbulenta é mais “achatado” que o correspondente perfil para a camada limite laminar. Na região turbulenta da camada limite a turbulência diminui em direção a parede em tal extensão que começam a predominar os efeitos laminares (viscosos). Isto sugere que mesmo na camada limite turbulenta se desenvolve uma fina subcamada laminar, onde os efeitos viscosos (moleculares) predominam sobre os efeitos de inercia, conforme mostra a Figura 25.

FIGURA 25 - SUBCAMADA VISCOSA DA CAMADA LIMITE TURBULENTA.



FONTE: SOUZA *et al.*, 2011.

2.6.5 – Supersaturação

Sendo o carbonato de ferro FeCO_3 o principal produto de corrosão formado em meios saturados por CO_2 , sua formação depende de algumas variáveis, sendo a supersaturação é a principal força dessa formação. A formação cristalina compreende de três processos: supersaturação, a nucleação e crescimento de cristais. Aceita-se que a taxa de nucleação e crescimento de cristais FeCO_3 não depende apenas na supersaturação (SS), mas também em relação a sobressaturação σ ($\sigma = \text{SS} - 1$) (ZHENGUANG *et al.*, 2015).

É necessário uma significativa quantidade de íons Fe^{2+} e CO_3^{2-} na solução aquosa para haver a formação de carbonato de ferro. Esta quantidade pode ser estimada pela supersaturação do carbonato de ferro, $\text{SS}_{(\text{FeCO}_3)}$. A supersaturação representa o estado de uma solução qualquer que contém mais material dissolvido do que poderia ser dissolvido pelo solvente em condições normais. Neste caso, haverá formação de $\text{FeCO}_{3(s)}$, quando o produto das concentrações dos íons correspondentes ultrapassar o valor do produto de solubilidade, K_{ps} , do precipitado a uma dada temperatura (FERREIRA *et al.*, 2016).

A taxa de cristalização R tem uma relação aproximadamente linear com a supersaturação, tal como descrito na Equação (30):

$$R = h \cdot v \left(\frac{Qf}{KT} \right) \sigma \quad (\sigma = SS - 1) \quad (30)$$

Onde h é o espaço interplanar, v é a frequência de vibração da molécula, Qf é a energia de ativação, K é a constante de Boltzmann, T é a temperatura na escala absoluta e $\sigma = (SS-1)$.

Por sua vez a taxa de nucleação I aumenta exponencialmente com supersaturação relativa, conforme exibida na Equação 31:

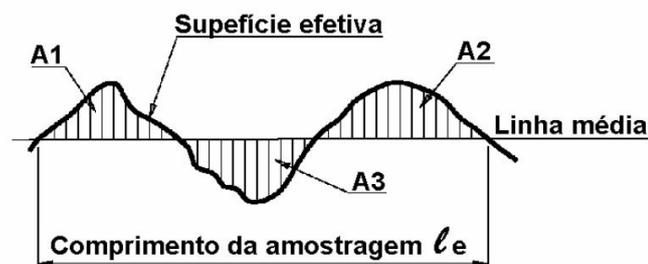
$$I = B \cdot n \exp \left[- \frac{16\pi r^2 \Omega_s^2}{3 k^3 T^3 \sigma^2} \right] \quad (31)$$

Onde B é a velocidade à qual os átomos são adicionados ao núcleo, Ω_s é o volume molecular, n é o número de moléculas por volume e r é o raio do núcleo crítico. O núcleo crítico é o tamanho específico dos cristais FeCO_3 , quando o raio efetivo do cristal FeCO_3 supera o raio crítico do núcleo a nucleação terá lugar (ZHENGUANG, L., *et al.*, 2015).

2.6.6 – Rugosidade

Muitas superfícies metálicas exigem um fino acabamento para que possam cumprir adequadamente sua função tecnológica. A rugosidade é uma mediada das variações do relevo (irregularidades) de uma superfície. A medida da rugosidade no Brasil é normalizada pela ABNT, que define como padrão o Sistema M ou sistema da linha média. Assim todas as grandezas de medição da rugosidade são definidas a partir do conceito de linha média – Figura 26 (AGOSTINHO *at. al.*, 2004). A linha média é definida como a linha paralela à forma do perfil, de tal modo que a soma das áreas superiores, compreendidas entre ela e o perfil efetivo, seja igual à soma das áreas inferiores.

FIGURA 26 - DESCRIÇÃO DA DEFINIÇÃO DO SISTEMA DE LINHA MÉDIA.



FONTE: MONTEIRO *et al.*, 2003.

Os valores de rugosidade média (Ra) em função da operação ou processo de fabrico variam entre 0,012 e 50 μm . As representações típicas são:

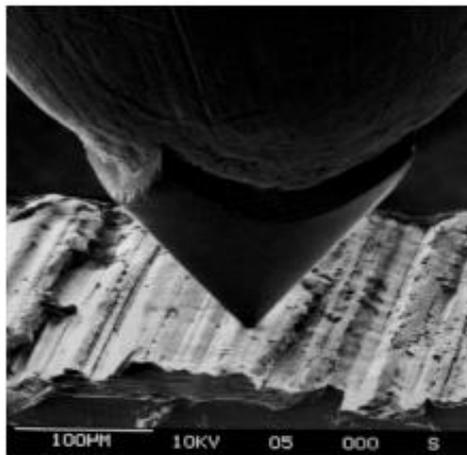
- Superfície maquinada: 12,5 μm
- Superfície alisada: 3,2 μm
- Superfície polida: 0,8 μm .

A rugosidade do aço carbono em amostras comerciais é apresentada no Anexo 2.

2.6.6.1 - Rugosímetro

O princípio básico de funcionamento de um rugosímetro de bancada convencional é o mesmo, independentemente do tipo de apalpador utilizado. A sonda percorre a superfície na sua direção geral (geralmente horizontal) e o apalpador, devido às irregularidades, sofre simultaneamente um deslocamento vertical conforme apresentado na Figura 27.

FIGURA 27- PONTA DE UM ESTILETE SOBRE UMA SUPERFÍCIE METÁLICA.



FONTE: BOEHS, 1999.

Através de um sistema de transdução estes deslocamentos relativos são transformados em sinais elétricos que, depois de amplificados e filtrados, são digitalizados e armazenados como pontos na forma de coordenadas xy. Este conjunto de pontos pode ser tratado matematicamente, determinando-se os vários parâmetros de textura e graficamente, com a emissão dos perfis de rugosidade e de ondulação (WHITEHOUSE, 1994).

2.7 - TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS APLICADAS NO ESTUDO DA CORROSÃO POR CO₂

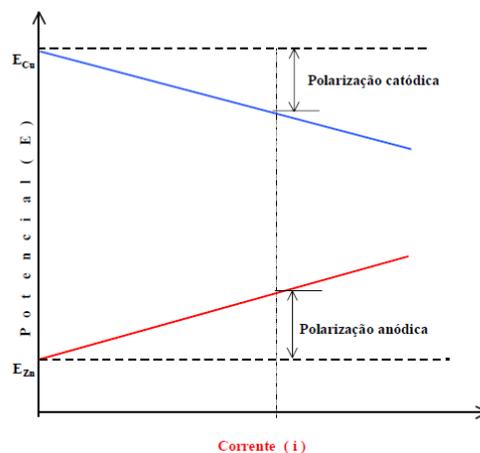
2.7.1 – Potencial de circuito aberto – OCP

Um metal que sofre corrosão numa solução de baixa resistividade elétrica assume um potencial característico, designado como potencial de corrosão E_{corr} . O potencial de circuito aberto (OCP) é o potencial de eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência quando nem potencial e nem corrente são aplicados. Este método se caracteriza pelo monitoramento do potencial em relação ao tempo, até que uma variação nos perfis de potencial em relação ao tempo seja observada. Por meio deste processo espontâneo podem-se conhecer os potenciais de circuito aberto e o tempo necessário para a sua estabilização. Em muitas aplicações existe o interesse em se acompanhar o valor do potencial de corrosão ao longo do tempo, sendo conveniente fazer um registro contínuo da variação do potencial. Este procedimento é recomendado, sobretudo nos estágios iniciais do ensaio.

2.7.2 – Polarização

Para Gentil (2003) a polarização ocorre quando dois metais diferentes são ligados e imersos em um eletrólito, formando um sistema misto, estabelece-se uma diferença de potencial entre os eletrodos resultantes. Fechando-se o circuito externo, observa-se uma diminuição dessa diferença de potencial com o tempo. Tem-se então o que se chama polarização dos eletrodos, ou seja, polarização anódica no anodo e polarização catódica no catodo. Um exemplo de polarização é apresentado na Figura 28, formado pelos eletrodos de Zn e Cu. Quando os dois eletrodos são ligados, a corrente flui, do zinco (anodo) o cobre (catodo).

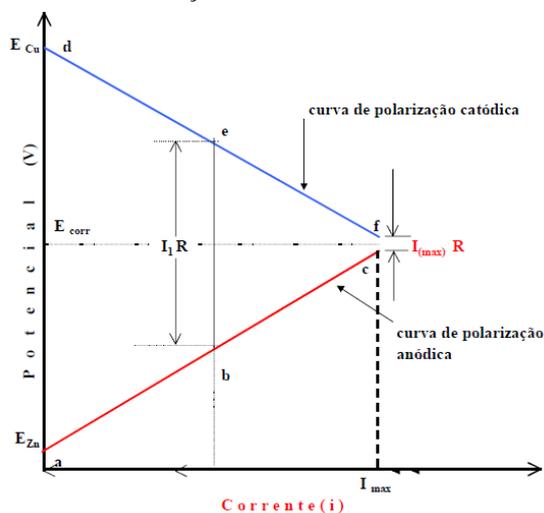
FIGURA 28 - REPRESENTAÇÃO DA POLARIZAÇÃO DE DOIS METAIS (ZINCO E COBRE) PELA PASSAGEM DA CORRENTE i , ENTRE ELES.



FONTE: RAMANATHAN, 1990.

Ao fechar o circuito, a intensidade de corrente alcança o valor máximo I_{\max} (corrente de corrosão, I_{corr}). Com as resistências desprezíveis, a diferença de potencial dos eletrodos diminui até o potencial de corrosão, E_{corr} conforme apresentado na Figura 29.

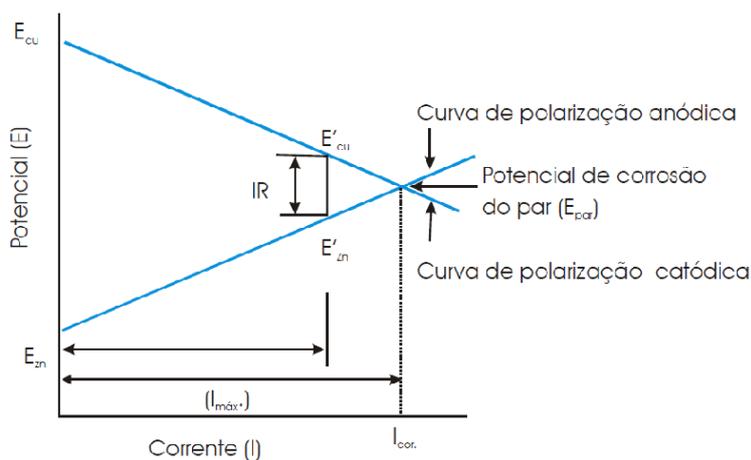
FIGURA 29 - DIAGRAMA DE POLARIZAÇÃO DE UMA PILHA ELETROQUÍMICA DE ZINCO E COBRE



FONTE: RAMANATHAN, 1990.

Havendo a polarização anódica e catódica, esses potenciais e as correntes evoluem até o ponto de equilíbrio, ou seja, na interseção das retas conforme diagrama de Evans apresentado na Figura 30 (CASCUDO, 1997).

FIGURA 30 – DIAGRAMA DE EVANS: VARIAÇÃO DO POTENCIAL EM FUNÇÃO DA CORRENTE CIRCULANTE - POLARIZAÇÃO

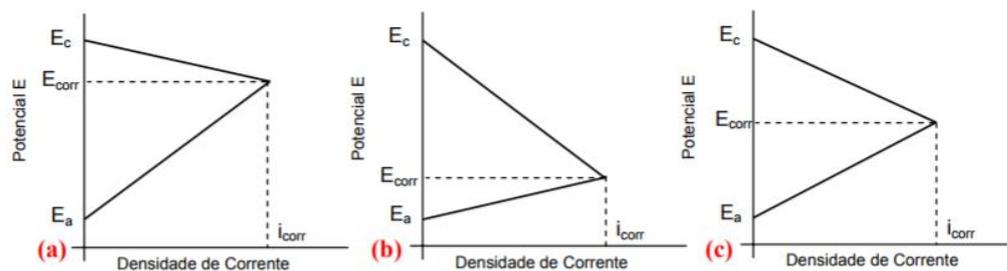


FONTE: GENTIL, 2003

A polarização pode ocorrer pela: presença de meio oxidante; diferença de concentração iônica, diferença de temperatura; diferença de aeração ou por uma fonte externa (GENTIL, 2003).

Quando a polarização ocorre, predominantemente nas áreas anódicas, a reação é controlada anodicamente e o diagrama de polarização terá o aspecto semelhante ao da Figura 31a. Se a polarização ocorre, predominante nas áreas catódicas, a reação é controlada catodicamente, assim o diagrama característico será o da Figura 31b. Enfim, se a polarização ocorre, em extensão apreciável, tanto no ânodo quanto no cátodo, tem-se, então, um controle misto, como mostrado na Figura 31c.

FIGURA 31- ESQUEMATIZAÇÃO DA INFLUÊNCIA NA FORMA DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO NA FORMA DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO: A) REAÇÃO SOB CONTROLE ANÓDICO; B) REAÇÃO SOB CONTROLE CATÓDICO; C) REAÇÃO SOB CONTROLE MISTO.



FONTE: BARD e FAULKNER, 1980.

2.7.2.1 – Polarização por ativação

A polarização por ativação é decorrente de uma barreira de ativação energética existente para que ocorra a transferência de carga (energia de ativação). Quando um potencial E , diferente de E_{corr} , é imposto a um metal através de uma fonte externa a velocidade da reação é controlada pela etapa eletroquímica lenta que requer uma energia de ativação tem-se um sobrepotencial “ η ”.

$$\eta = E - E_{corr} \quad (32)$$

A relação entre a corrente e a sobretensão de ativação “ η ” foi deduzida por Butler-Volmer para casos de equilíbrio eletroquímico. Nos casos de corrosão, utiliza-se uma analogia às equações de Butler – Volmer (BARD; FOULKNER, 1980) verificada empiricamente por Tafel.

$$\eta = a + b \log i \text{ (Lei de Tafel)} \quad (33)$$

Sejam I_a e I_c respectivamente as correntes anódicas e catódica correspondente ao potencial E e β_a e β_c as constantes de Tafel correspondentes. Então pode-se escrever:

$$\eta_a = a_a + \beta_a \log I_a \quad (34)$$

$$\eta_c = a_c + \beta_c \log I_c \quad (35)$$

Sendo as constantes de Tafel:

$$a_a = -\beta_a \log i_{\text{corr}} \quad (35) \qquad \beta_a = 2,30 RT/\alpha \cdot n.F \quad (37)$$

$$a_c = \beta_c \log i_{\text{corr}} \quad (36) \qquad \beta_c = 2,30 RT/(1-\alpha) n.F \quad (38)$$

Onde:

T = temperatura

α = coeficiente de transferência de carga

n = número de oxidação de espécies de corrosão

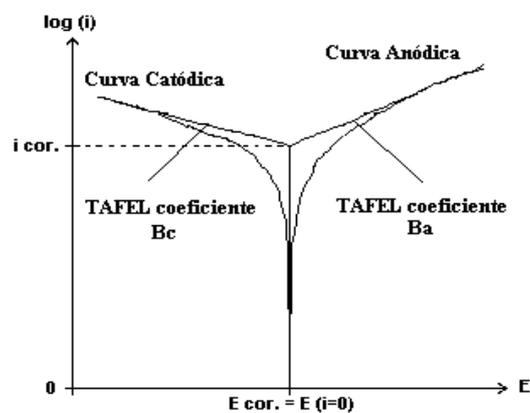
β_a = inclinação anódica

β_c = inclinação catódica

F = constante de Faraday

Para um sistema genérico de corrosão a representação de E *versus* $\log|i|$ das curvas de polarização das reações anódica e catódica leva à curva exemplificada pela Figura 32. Assim, pode ser medido experimentalmente o valor do potencial de corrosão (E_{corr}) e, para um dado valor E diferente de E_{corr} , o valor da corrente (Δi), que equivale à diferença entre a densidade de corrente anódica i_a e a densidade de corrente catódica i_c . Numa mesma solução, e, portanto para um mesmo valor do potencial de equilíbrio E_0 , as duas retas eventualmente extrapoladas relativas a uma reação que se dá no sentido de oxidação e à mesma reação que ocorre no sentido de redução, cortam-se num ponto a que corresponde um potencial que é o potencial de equilíbrio E_0 da reação e uma corrente que é a corrente de troca i_0 (ou densidade de corrente de troca) da reação (BRETT, 1996).

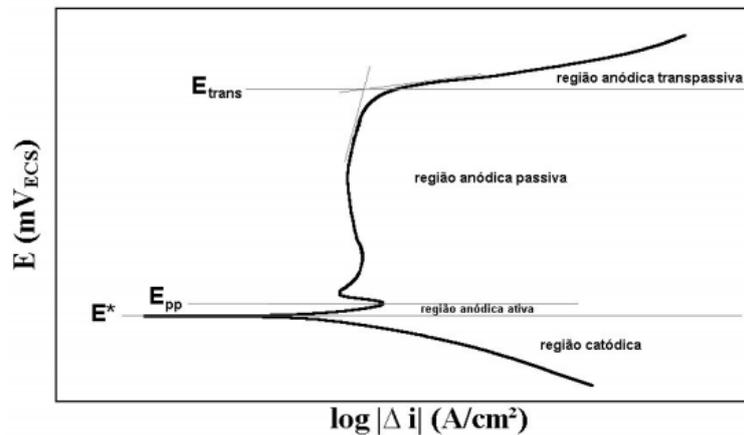
FIGURA 32 – CURVA DE TAFEL



FONTE: BARD e FAULKNER, 1980.

Na Figura 33 tem-se um esquema típico de uma curva de polarização de aço inoxidável em meio ácido, onde podem ser observadas regiões denominadas catódica e anódica, esta última subdividida em regiões ativa, passiva e transpassiva (MAGNABOSCO,2001).

FIGURA 33 - ESQUEMA DE CURVA DE POLARIZAÇÃO TÍPICA DE AÇOS INOXIDÁVEIS EM MEIO ÁCIDO.



FONTE: MAGNABOSCO,2001.

Na porção catódica, ou nos potenciais abaixo do potencial de corrosão (E_{corr}), a taxa de dissolução de metal é baixa, devido a predominância de reações catódicas, como a de evolução de hidrogênio ($2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$). Com o aumento do potencial há reversão de corrente no potencial de corrosão, e a partir daí tem início o trecho anódico da curva de polarização (MAGNABOSCO, 2001).

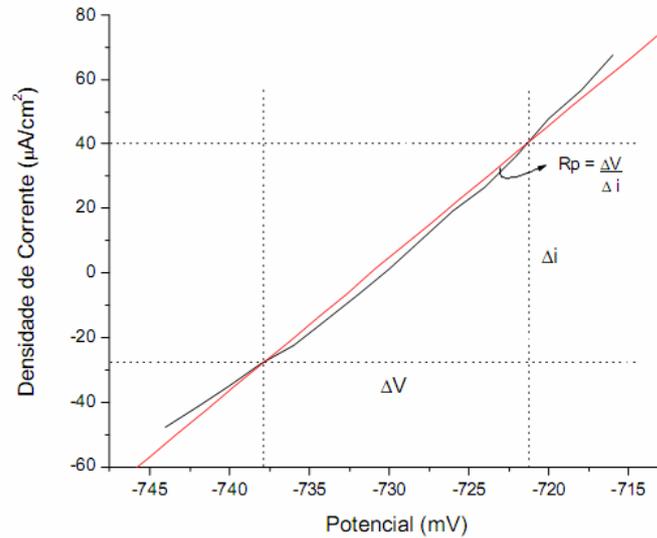
Todo o trecho anódico da curva de polarização representa a faixa de potencial na qual pode ocorrer a dissolução anódica (corrosão) do metal. Na região anódica ativa a densidade de corrente cresce com o aumento de potencial, caracterizando a dissolução anódica (corrosão) do metal. Em alguns materiais, como os aços inoxidáveis, atingindo-se um valor máximo de corrente há, devido à formação de películas aderentes ou à estabilização de um determinado equilíbrio (metal/íon, metal/óxido ou metal/hidróxido) redução da densidade de corrente: tem início então a região anódica passiva, caracterizada nos aços inoxidáveis por baixa densidade de corrente, e portanto baixa, ou praticamente nenhuma, taxa de corrosão. A ocorrência da região passiva nos aços inoxidáveis, iniciada no potencial indicado na Figura 33 por E_{pp} , se deve a formação de película passiva, caracterizada por excelente aderência à superfície, ausência de condutividade elétrica, pequena espessura e alta capacidade de auto regeneração.

2.7.3 – Resistência à polarização linear – RPL

A resistência de polarização linear indica a resistência à oxidação apresentada por um material durante a aplicação de um potencial externo. Pode ser obtida, na prática, pela inclinação da curva de

polarização (potencial (E) *versus* corrente (i)), obtida a baixa velocidade de varredura (vv), no ponto em que $i = 0$. Conforme apresentado na Figura 34.

FIGURA 34 – CURVA DE RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO LINEAR – RPL



FONTE: BARD e FAULKNER, 1980.

Esta técnica consiste na aplicação de pequenas variações de potencial em torno do potencial de corrosão (até cerca de aproximadamente 20 mV) para determinar a chamada “resistência de polarização” (R_p) e, assim, poder calcular a taxa de corrosão (TC).

Para tal finalidade é importante descrever algumas equações que serão úteis ao se analisar a resistência de polarização linear.

Stern e Geary (1950) determinaram uma equação mais simples para a taxa de corrosão, derivando a Equação (31) em relação à ΔE , no potencial de corrosão:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2,3003 (\beta_a + |\beta_c|)} \frac{1}{R_p} \quad (39)$$

Onde i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão, R_p a resistência de polarização, β_a e β_c coeficientes de Tafel anódico e catódico respectivamente, ΔE é a variação no potencial e Δi a variação na densidade de corrente Equação (40).

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{d\Delta i} \right)_{\Delta i=0} \quad (40)$$

Esta equação é conhecida como equação de STERN-GEARY e R_p é designado como resistência de polarização. A Equação (40) pode ser escrita em uma forma simplificada:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (41)$$

Onde B é o coeficiente de STERN-GEARY:

$$B = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2,3003(\beta_a + |\beta_c|)} \quad (42)$$

Esta equação é a base do método de polarização linear para a medida da taxa de corrosão. Neste método requer-se o conhecimento prévio dos declives de Tafel (β_a e β_c) e, para o cálculo da taxa de corrosão, i_{corr} , é necessário o valor de R_p (BRETT, 1996).

2.7.4 – Taxa de corrosão

O elétron fluindo ou a mudança de movimento dos elétrons constitui uma corrente elétrica (i_{corr}). Depois do fluir da corrente elétrica, uma situação semelhante pode ser equacionada pela perda de massa do metal, regida pelas Leis de Faraday, onde i_{corr} é medido para se calcular a taxa de corrosão.

A taxa de corrosão (TC) em mm/ano pode ser determinada a partir da Equação (43), onde Eq é o equivalente eletroquímico da espécie corroída, em gramas, e ρ é a densidade do material corroído, em g/cm^3 . No Anexo 3 é apresentado uma tabela de densidade de alguns materiais.

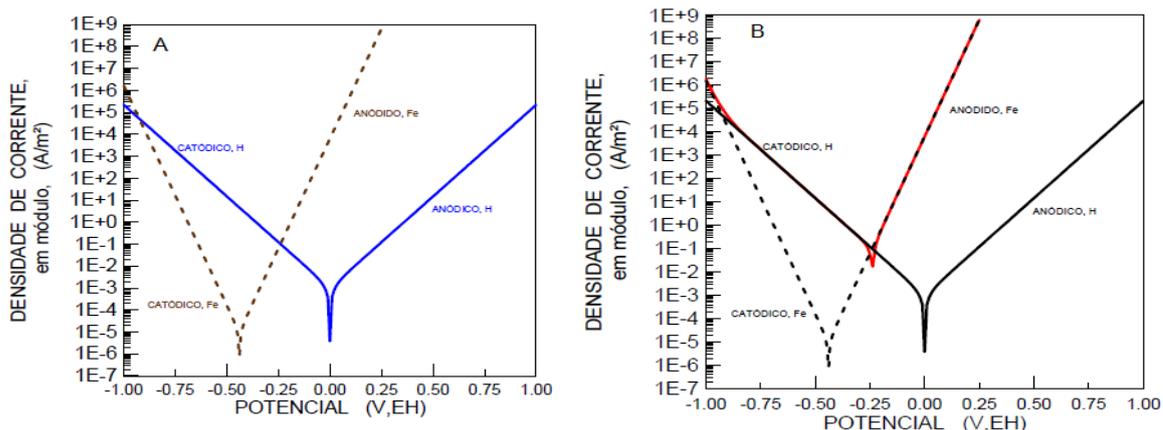
$$TC = 3,27 * 10^{-3} \frac{i_{corr} Eq}{\rho} \quad (43)$$

2.7.4 - Eletrodo Misto

As contribuições fornecidas pelos trabalhos de Butler e Volmer à eletroquímica estão representadas pela equação geral da cinética eletroquímica, conhecida como equação de Butler-Volmer verificada empiricamente por Tafel. Esta equação relaciona a corrente resultante da perturbação (aplicação de potencial) a um sistema no qual ocorre uma única reação de oxirredução reversível, sendo válida apenas para eletrodo simples, ou seja, quando a etapa determinante da referida reação é a etapa de transferência de carga.

Quando duas ou mais reações ocorrem simultaneamente no mesmo potencial, tem-se um eletrodo misto. Na Figura 35 A apresenta-se curvas de polarização para o eletrodo misto: Fe na presença do próton H^+ . Na Figura 35 B apresenta-se a somatória das curvas de polarização para os eletrodos Fe e H_2 .

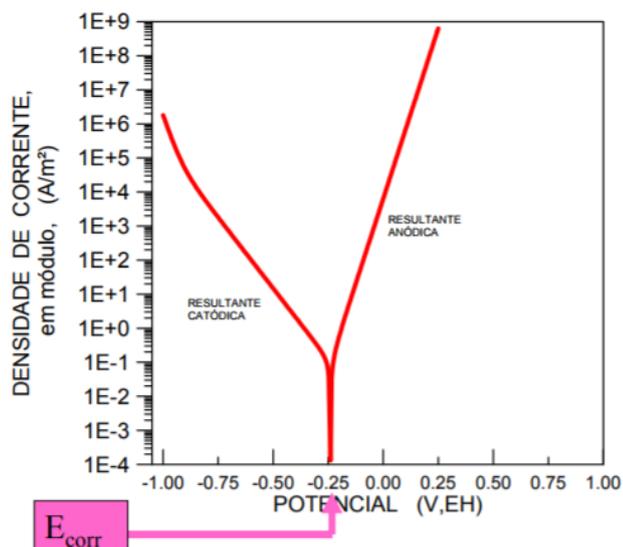
FIGURA 35: A - CURVAS DE POLARIZAÇÃO PARA O ELETRODO MISTO: Fe NA PRESENÇA DO PRÓTON H^+ , B - SOMATÓRIA DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO PARA OS ELETRODOS Fe E H_2 .



FONTE: WOLYNEC, 1998

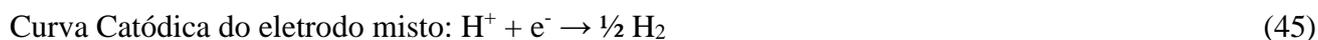
Importante verificar que a curva anódica resultante é praticamente a anódica do Fe, e curva catódica resultante é praticamente a catódica do H_2 . A resultante é apresentada na Figura 36.

FIGURA 36: CURVA ANÓDICA E CATÓDICA RESULTANTE.



FONTE: WOLYNEC, 1998

Os declives de Tafel anódico passam a ser o Ferro (β_{Fe}) e o declive catódico passa a ser o Hidrogênio (β_{CH}).



Diferenças conceituais importantes entre Tafel e Evans:

Tafel (eletrodo simples)		Evans (eletrodo misto)	
i^0	corrente de troca	i_{corr}	corrente de corrosão
E^0	potencial de corrosão	E_{corr}	potencial de corrosão
$\alpha, (1 - \alpha)$	declives anódico e catódico	β_a, β_c	declives anódico e catódico

Isto mostra que a obtenção de valores numéricos de parâmetros eletroquímicos por meio de curvas de polarização experimentais podem ser analisados utilizando de modo análogo as constantes de Tafel para o eletrodo misto.

2.8 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO EMPREGADAS NO ESTUDO

2.8.1 - Análise espectrofotométrica

A espectrofotometria visível e ultravioleta é um dos métodos analíticos mais usados nas determinações analíticas em diversas áreas. É aplicada em determinações quantitativas de compostos orgânicos e inorgânicos.

Espectrofotômetros são instrumentos capazes de registrar dados de absorbância ou transmitância em função do comprimento de onda. Este registro é chamado de espectro de absorção ou de espectro de transmissão, segundo o dado registrado for de absorbância ou transmitância, respectivamente. O espectro de absorção é característico para cada espécie química, sendo possível a identificação de uma espécie química por seu espectro de absorção. A determinação quantitativa é regida pela Lei de Beer – Equação (46).

$$\text{Log} (I_0/ I) = A = \epsilon.c.l \quad (46)$$

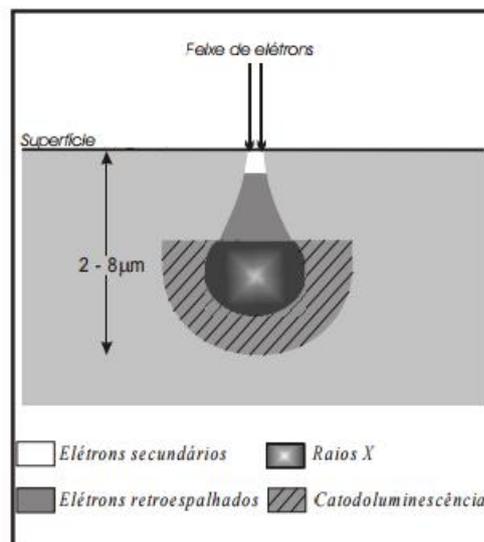
A lei de Beer- Lambert dá a relação entre a intensidade da luz incidindo na solução (I_0), e a intensidade da luz saindo da solução (I). Onde A é a absorbância, ϵ é a absorvidade molecular, c é a concentração do material absorvedor e l é espessura da amostra da amostra através da qual a luz passa.

2.8.2 – Microscopia eletrônica de varredura – MEV

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada em várias áreas do conhecimento. O uso desta técnica vem se tornando mais frequente por fornecer informações de detalhe, com aumentos de até 300.000 vezes. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no material, sob condições de vácuo, conforme apresentado na Figura 37.

A incidência do feixe de elétrons no material promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, auger e absorvidos, assim como de raios X característicos e de catodoluminescência. A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE - secondary electrons) e retroespalhados (BSE - backscattering elétrons) emitidos pelo material analisado (DUARTE *et al.*, 2003).

FIGURA 37 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA REGIÃO DE IONIZAÇÃO GERADA NA INTERAÇÃO DO FEIXE DE ELÉTRONS COM A SUPERFÍCIE DO MATERIAL.



FONTE: DUARTE *et al.*, 2003.

A imagem de SE fornece detalhes da superfície ionizada do material em tons de cinza. Os tons mais claros podem representar as faces do material orientadas para o detector, bem como defeitos da metalização e bordas do material analisado. A resolução obtida em imagens de SE corresponde ao diâmetro do feixe de elétrons incidente, e que pode variar de acordo com as especificações do equipamento utilizado na análise.

2.8.3 – Sistema de energia dispersiva – EDS

Ao microscópio eletrônico de varredura pode ser acoplado o sistema de EDS (Energy Dispersive System), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semi quantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. O limite de detecção é da ordem de 1%, mas pode variar de acordo com as especificações utilizadas durante a análise, como o tempo de contagem, por exemplo. Dentre as vantagens do sistema EDS, destacam-se os perfis e mapas químicos. O perfil químico determina a variação da composição da amostra ao longo de uma linha pré-estabelecida. O mapa químico quantifica a composição de uma amostra exposta ao feixe de elétrons.

Uma desvantagem do sistema EDS é a limitação da análise pelo número atômico (Z) médio da região ionizada, pois apenas os elementos com número atômico (Z) superior a 4 são detectados e quantificados por esta técnica.

2.9- ESTADO DA ARTE

No trabalho intitulado “Comparison of the Rotating Cylinder and Pipe Flow Tests for Flow-Sensitive Carbon Dioxide Corrosion” NESIC *et al.*, estudaram os efeitos de vários parâmetros hidrodinâmicos sobre a taxa de corrosão do aço carbono em meio de dióxido de carbono - CO₂. Para a realização deste estudo empregou-se cilindro rotativo e uma tubulação de fluxo (um loop). Dos parâmetros termodinâmicos utilizou-se: temperatura de 20 °C até 80 °C; pH entre 4 e 6; pressão parcial de CO₂ (pCO₂) = 0 bar a 1 bar (0 kPa a 100 kPa) e velocidade (v) = 0 m/s (estático a 13 m/s).

As condições hidrodinâmicas estudadas cobriu a faixa iniciando em um regime estático, passando por uma região de transição até atingir um fluxo altamente turbulento. Empregou-se primeiramente um cilindro rotatório e depois se empregou um loop, para posterior comparação entre os resultados. O processo de corrosão foi monitorado usando resistência à polarização e métodos de impedância eletroquímica. Foi calculada a taxa de corrosão para o sistema em estudo usando primeiramente um cilindro rotatório e depois empregando-se um loop. Em temperaturas mais baixas os resultados obtidos tanto pelo cilindro rotatório quanto pelo loop tiveram uma boa concordância. Isto se deve ao fato de se ter a mesma composição química da água e as condições de transferência de massa serem similares para ambas as condições. Para temperaturas mais elevadas foram obtidas taxas de corrosão mais baixas, isso se deve ao fato de formação de um filme protetor sobre a superfície do aço carbono.

No estudo “Flow Loop Study of NaCl Concentration Effect on Erosion, Corrosion, and Erosion-Corrosion of Carbon Steel in CO₂-Saturated Systems” HASSANI *et al.*, estudaram a deterioração erosão-corrosão do aço carbono em meio saturado de dióxido de carbono - CO₂ com material particulado. A erosão-corrosão é um problema na indústria de petróleo e gás, porque os efeitos combinados podem reduzir a proteção oferecida por formação de incrustações de carbonato de ferro FeCO₃ ou inibidores. Produção de petróleo e gás pode ser acompanhada pela água de formação normalmente contendo cloretos. Alguns efeitos da concentração de cloretos sobre a corrosão do aço carbono não são amplamente conhecidos, e isso pode resultar em conclusões equivocadas. O objetivo deste trabalho foi contribuir para a melhor compreensão dos efeitos da concentração de cloreto na corrosão por CO₂. Estudos anteriores descritos na literatura e os estudos teóricos e experimentais realizados no presente trabalho têm mostrado que o aumento do cloreto (NaCl), tem três efeitos importantes sobre os resultados de corrosão. Em primeiro lugar, as leituras do medidor de pH padrão em soluções de alta concentração de NaCl exigem correções. Em segundo lugar, a crescente concentração de NaCl diminui a concentração de CO₂ na solução e, por conseguinte, contribui para a redução na taxa de corrosão. Em terceiro lugar, o aumento da concentração de NaCl diminui a solubilidade do FeCO₃ e, portanto, aumenta a probabilidade de formação de uma incrustação de carbonato de ferro. A alta concentração de NaCl também diminui a taxa de erosão do metal, aumentando a densidade e viscosidade do líquido (HASSANI, *et al.*, 2011).

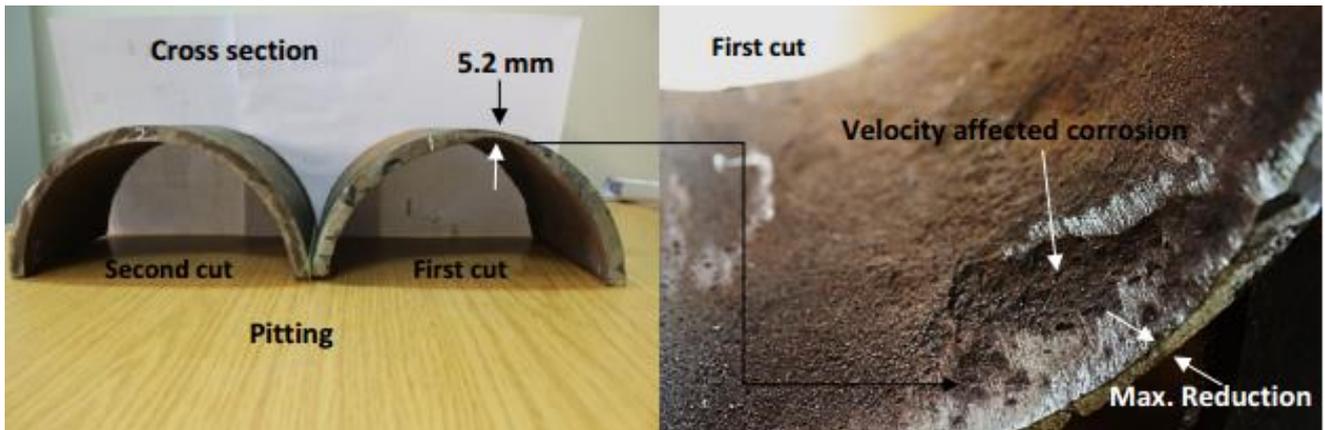
El-Sayed *et al.*, (2015), realizou um estudo com água de injeção em dutos de produção de petróleo. A injeção de água é o método primário de recuperação de petróleo no deserto oriental. Existem duas estações de tratamento de água em terra no local, onde a água do mar é pobre em oxigênio. Estas plantas de água fornecem água para os diversos campos *offshore* através de uma rede de tubulação submarina. A rede de dutos tem de 1 km de comprimento é com 200 mm de diâmetro e 11 mm de espessura, onde escoam água de injeção desoxigenada com 10 MPa pressão de entrada.

A maneira mais comum para controlar a corrosão em dutos de óleo e gás é por inibição química e adição de inibidores de incrustação em pequenas concentrações na água de injeção para retardar ou impedir a formação de depósitos. O fluxo do fluido tem sido relatado como causador de um tipo de erosão da superfície interna do duto através da força mecânica do próprio fluido. O atrito do fluido com a superfície faz com que a tensão de cisalhamento remova camadas superficiais do metal. Tal erosão ocorre de forma mais acentuada na região de curvas dos dutos. O fluxo de baixa velocidade permite que os produtos de corrosão aderidos a superfície se soltem, aumentando a quantidade de detritos em solução, o que facilita o aumentando dos danos causados pela corrosão. Em sistemas fechados, se um inibidor de corrosão é utilizado, a sua eficácia é muitas vezes reduzida onde a água

está estagnada. Água de injeção sob fluxo transporta os íons metálicos dissolvidos para longe impedindo a precipitação das camadas protetoras expondo a superfície metálica ao ataque corrosivo.

Na Figura 38 apresenta-se a amostra do duto recebido para análise. Nesta amostra foram realizados vários tipos de testes não destrutivos como: inspeção visual, investigação metalográfica, análise química, teste mecânico, microscopia eletrônica de varredura -MEV e EDS.

FIGURA 38 - VISTA GERAL DOS CORTES DO DUTO RECEBIDO PARA ANÁLISE



FONTE: EL-SAYED *et al.*, 2015.

Com base nos resultados obtidos no estudo as seguintes conclusões e recomendações foram apresentadas.

- Os materiais das duas amostras possuem composição, microestrutura, e tratamento distintos entre si, o que pode ter causado diferença de resistência à corrosão em fluxo.
- Na primeira amostra a estrutura é temperada e mostrou maior resistência à corrosão em fluxo em comparação com a segunda amostra que possui estrutura laminada.
- Uma falha na linha de injeção ocorreu devido ao mecanismo de corrosão em fluxo que removeu continuamente as camadas de produtos de corrosão por dissolução eletroquímica e transferência de massa o que resultou na criação de superfícies limpas propiciando o ataque corrosivo. Isto reduziu a parede do duto abaixo da espessura crítica necessária para suportar a pressão de operação.
- Recomenda-se: adição de inibidores na água de injeção, controle da velocidade, seleção de materiais adequados para o ambiente particular e proteção catódica (EL-SAYED *et al.*, 2015).

Ferreira *et al.*, 2016, simularam a formação da camada protetora de FeCO_3 e o controle da corrosão por CO_2 em condições de fluxo turbulento. Para simular a condição de fluxo turbulento, os experimentos foram conduzidos em um sistema dinâmico que consiste em uma célula de fluxo plana

com secção retangular (Thin Channel Flow Cell), projetada e desenvolvida pelo Institute for Corrosion and Multiphase Technology da Universidade de Ohio nos Estados Unidos. Esta tecnologia possibilita a observação *in situ* do processo de corrosão em condições de fluxo turbulento.

A solução aquosa de trabalho foi preparada e controlada de forma a facilitar o estabelecimento da camada de carbonato de ferro (FeCO_3) em condições de fluxo turbulento. Um tanque reservatório de aço inoxidável foi abastecido com 151 L de solução aquosa deionizada contendo 1% em peso de NaCl (10 000 ppm) e 0,45% em peso de NaHCO_3 (4500 ppm), que foi desaerada pelo borbulhamento contínuo de CO_2 . O tanque foi aquecido até alcançar a temperatura de 80 °C, e então a pressão total no interior do reservatório foi aumentada para 2 bar e o pH da solução foi ajustado em 6,6 pela adição de NaHCO_3 ou HCl, conforme a necessidade no início do experimento, mantendo-se aproximadamente constante até o final. Para garantir a condição de supersaturação para a deposição da camada de FeCO_3 , foi adicionada uma pequena quantidade de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ diluída em 50 mL de água deionizada saturada com N_2 , nos primeiros minutos do experimento.

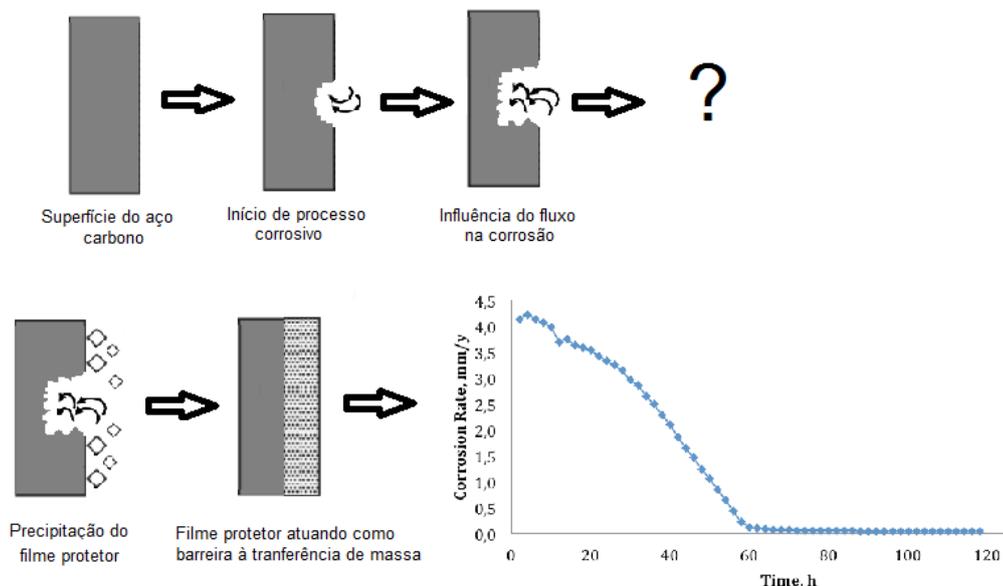
Os pesquisadores verificaram que uma solução aquosa de 1% NaCl saturada de CO_2 em regime de fluxo turbulento, velocidade de 3,5 m/s, temperatura de 80 °C, pressão total de 2 bar e pH 6,6, ocorre a deposição dos cristais de FeCO_3 e a conseqüente formação da camada protetora foi confirmada por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. O controle da taxa de corrosão após 60 horas de exposição em regime de fluxo turbulento está diretamente relacionado ao estabelecimento da camada protetora de FeCO_3 .

2.10- MECANISMO CHAVE E OPORTUNIDADE DE INOVAÇÃO

Quando se avalia o comportamento hidrodinâmico do fluido juntamente com a corrosão experimentada pelo aço carbono, pode-se ter um melhor entendimento do processo corrosivo. Seria interessante a realização de um estudo da corrosão do aço carbono em ambientes saturados com CO_2 em uma ampla escala de pH. A maioria dos estudos realizados até o presente momento contemplam faixas de pH de neutro à básico, no entanto, estas condições estão relacionadas ao refino e ao transporte de derivados de petróleo. Propõem-se utilizar um sistema em laboratório que simule parcialmente as condições de campo na camada pré-sal, que de forma segura possa oferecer uma condição de estudo da corrosão por CO_2 em sistemas offshore.

Neste estudo contempla-se a corrosão do aço carbono em meios saturados com CO_2 que representam as condições de exploração/produção de petróleo, incluindo valores de pH menores que 4 onde crescimento de filmes protetores não é termodinamicamente favorecido. No entanto, experimentalmente evidencia-se a formação de um filme e um decaimento na taxa de corrosão ao longo do tempo, conforme demonstrado esquematicamente na Figura 39.

FIGURA 39 – ESQUEMA DA CORROSÃO DO AÇO CARBONO E A FORMAÇÃO DO FeCO_3



FONTE: PRÓPRIO AUTOR

Logo, a supersaturação de íons $[\text{Fe}^{2+}]$ disponíveis em solução apresenta-se como uma variável importante e ainda não explorada. A partir deste estudo poderá ser definido o mecanismo de formação do produto de corrosão e o seu comportamento em relação ao fluido em movimento e principalmente sua relação com o efeito supersaturação dos íons $[\text{Fe}^{2+}]$ em solução.

2.11- OBJETIVOS DO ESTUDO

2.11.1 – Objetivo geral

Existem inúmeros trabalhos publicados a respeito das particularidades da corrosão por CO_2 , assim como grupos de pesquisa específicos dentro da comunidade científica que se dedicam exclusivamente ao estudo da corrosão pelo dióxido de carbono. Como contribuição este trabalho visa correlacionar o efeito da supersaturação no mecanismo de formação e a caracterização do seu principal

produto de corrosão, a camada de carbonato de ferro (FeCO_3) em condição termodinamicamente pouco favorável.

2.11.2 – Objetivos específicos

- Comprovar que o mecanismo de corrosão do aço carbono AISI 1020 por fluxo está ligado à ação das forças viscosas sobre a massa líquida, originada tanto pela qualidade da interação entre as espécies presentes no fluido (velocidade), como pelo efeito da fronteira fluido/eletrodo.
- Evidenciar o tipo de interação da superfície do eletrodo com o fluido pela modificação das condições de fluxo.
- Comprovar que quando o regime de escoamento de fluido encontra-se na região de transição ocorre um pico da taxa de corrosão, devido ao movimento de rotação (micro vórtices), que dificulta a formação da camada protetora de FeCO_3 .
- Calcular a taxa de corrosão em sistema de fluido estático e na região de fluxo laminar, transição e turbulento.
- Determinar a capacidade protetora contra corrosão do filme de carbonato de ferro em cada uma das regiões de escoamento do fluido: estático, laminar, transição e turbulento.
- Verificar a influência da supersaturação de íons $[\text{Fe}^{2+}]$ em ambiente termodinamicamente não favorável, na formação do filme de carbonato de ferro.

3- MATERIAIS

Sabendo-se que as condições *in situ* são extremamente complexas e possuem ampla diversidade de ambientes e que sua infraestrutura é difícil de simular em um laboratório de pesquisa limitou-se o presente estudo em algumas variáveis. Considerando este fato, a seguir encontra-se a descrição e justificativa das principais variáveis experimentais selecionadas para o presente estudo, assim como os materiais utilizados e a metodologia empregada em cada etapa do trabalho.

3.1 - ELETRODO DE TRABALHO

Os eletrodos de trabalho consistem em cilindros confeccionados em aço carbono AISI 1020, conforme ilustra a Figura 40, onde cada um apresenta as seguintes dimensões:

Diâmetro externo (d) = 12,30 mm

Altura (h) = 8,00 mm

Área superficial exposta ao eletrólito (A) = $\pi \cdot d \cdot h = 309 \text{ mm}^2$

FIGURA 40 – ELETRODOS DE TRABALHO CONFECCIONADOS EM AÇO-CARBONO AISI 1020



FONTE: PRÓPRIO AUTOR (2016).

Na Figura 41 é apresentado o eletrodo de trabalho acoplado ao um eixo rotativo utilizado na execução dos experimentos.

FIGURA 41 – ELETRODO DE CILINDRO ROTATÓRIO



FONTE: PINE RESEARCH INSTRUMENTATION (2015)

3.2 – SISTEMA ELETROQUÍMICO

Para a caracterização do comportamento eletroquímico dos eletrodos de trabalho foram realizados ensaios de corrosão estática e corrosão sob fluxo. Para ambos, utilizou-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, composta por corpo de vidro com capacidade de cerca de 100 mL e uma tampa com cinco orifícios, modelo RDE0010 da EG&G *Princeton Applied Research* apresentada na Figura 42.

Para os cinco orifícios da tampa, um foi obstruído com rolha e os outros quatro foram destinados aos seguintes instrumentos: o eixo contendo o eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência, o eletrodo auxiliar e um borbulhador de gás carbônico (CO₂).

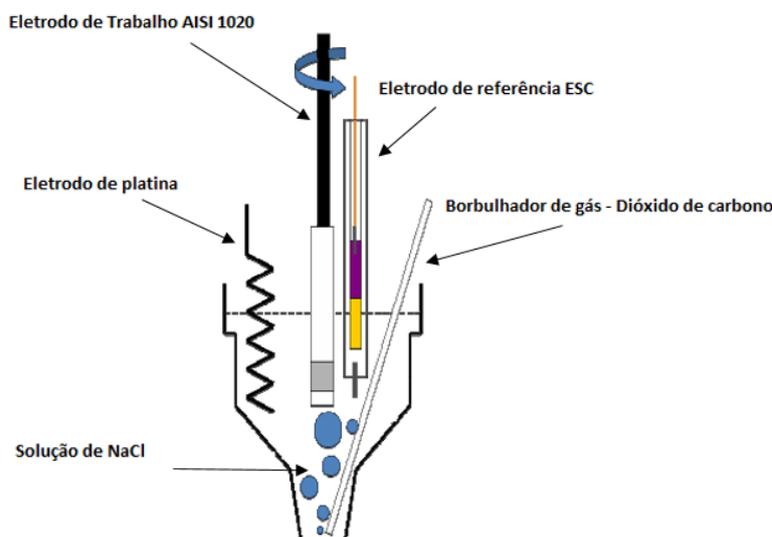
FIGURA 42 - CÉLULA ELETROQUÍMICA CONVENCIONAL DE TRÊS ELETRODOS.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR (2016).

O eletrodo de trabalho já foi especificado anteriormente. O eletrodo auxiliar foi um eletrodo de platina em formato espiral. Já para o eletrodo de referência, utilizou-se um eletrodo de Calomelano Saturado (ECS), cujo potencial, com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, é igual a +0,242 V à 25 °C. O ECS consiste de mercúrio, coberto por uma pasta de Hg₂Cl₂, imerso em um eletrólito saturado com KCl (Hg/Hg₂Cl₂ – KCl saturado). A injeção de gás carbônico – CO₂ dentro da célula é contínuo, para manter a solução de cloreto de sódio desaerada, simulando água de injeção de um poço produtor de petróleo. Na Figura 43 pode ser visto o esquema no interior da célula eletroquímica. O eletrodo de trabalho é acoplado à um eixo rotativo, que pode ser controlado, para simular diferentes condições de escoamento de fluido.

FIGURA 43 – ESQUEMA DA CÉLULA ELETROQUÍMICA, COM OS ELETRODOS DE TRABALHO, REFERÊNCIA E O CONTRA-ELETRODO. SOLUÇÃO DE NaCl 3,5% COM INJEÇÃO DE GÁS CO₂.

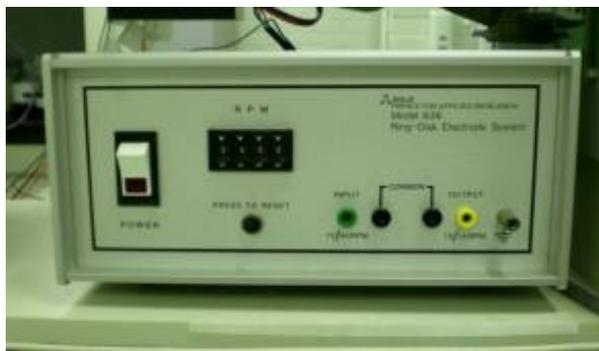


FONTE: PRÓPRIO AUTOR (2016).

3.3 - O ESCOAMENTO DO FLUIDO

Este estudo tem como um dos objetivos a determinação da taxa de corrosão do aço carbono AISI 1020 em diferentes regimes de escoamento: estático, laminar, transição e turbulento. Para isto foram programadas num controlador de rotação da *EG&G Princeton Applied Research para ring-disk electrode system, modelo 636* apresentado na Figura 44, que permite rotações de 0 a 2000 rpm. Para determinar o tipo de escoamento fez-se a determinação teórica do Número de Reynolds usando a Equação 28 e o Anexo 1, e uma verificação experimental do tipo de regime em diferentes rotações 100 rpm, 150 rpm, 200 rpm, 250 rpm e 300 rpm.

FIGURA 44 - CONTROLADOR DE ROTAÇÃO DA EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH.



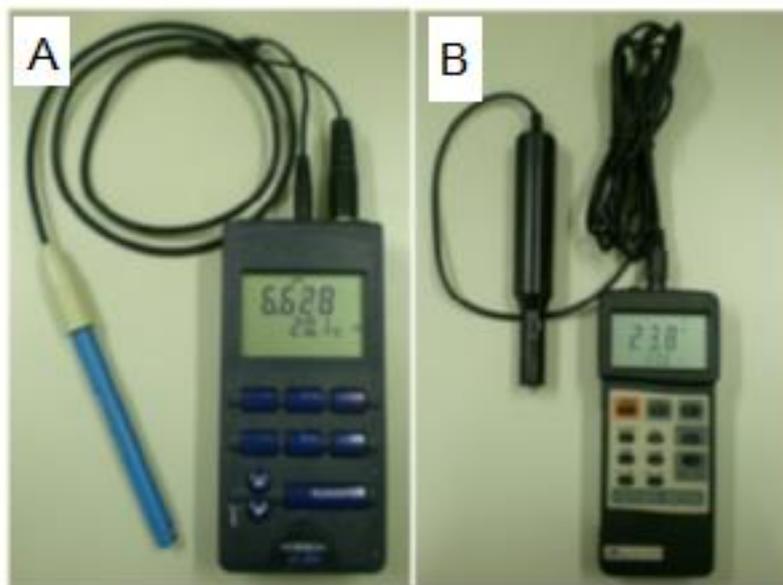
FONTE: PRÓPRIO AUTOR (2016).

3.4 - ELETRÓLITO

O eletrólito utilizado foi uma solução de cloreto de sódio (NaCl) 3,5%, ou seja, com concentração de $3,5 \times 10^4 \text{ mg.L}^{-1}$, saturada com CO_2 . Essa solução foi feita com água destilada e com o uso de reagente analítico de pureza mínima de 99,7%. O CO_2 utilizado possuía 99,9% de pureza, comercializado pela empresa *White Martins*. As condições do eletrólito foram acompanhadas antes de iniciarem as medidas eletroquímicas e foram verificados os seguintes parâmetros: temperatura, pH e concentração de oxigênio [O_2].

O monitoramento das condições do eletrólito foi feito utilizando-se um pHmetro *WTW*, modelo 330i, que mensura temperatura e pH, o equipamento é apresentado na Figura 45 A. O controle da concentração de oxigênio [O_2] (mg/L), foi feito utilizando um oxímetro da marca *Lutron*, modelo DO-5510, o equipamento apresentado na Figura 45 B. Os resultados são apresentados no capítulo de Resultados e Discussões.

FIGURA 45 - pHMETRO E OXÍMETRO UTILIZADOS NO EXPERIMENTO PARA MONITORAMENTO DAS CONDIÇÕES DO ELETRÓLITO.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR (2016)

3.5 - TESTES ELETROQUÍMICOS

Para a realização dos testes utilizou-se o potenciostato da *Gamry Instruments* (*Gamry Reference 600*), o qual pode ser visualizado na Figura 46.

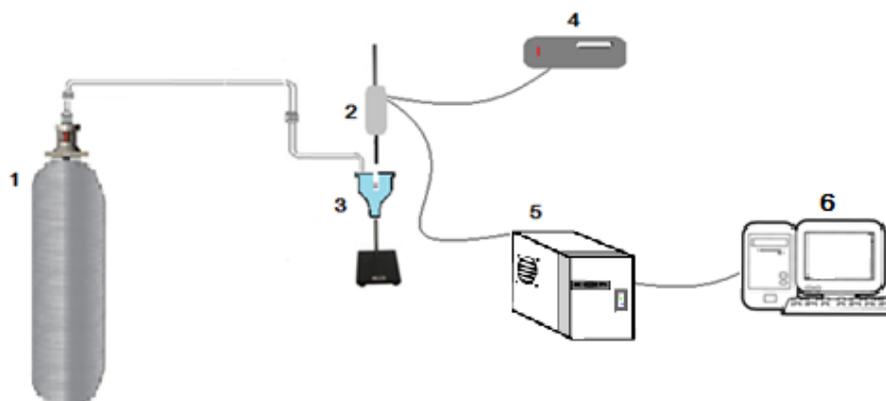
FIGURA 46 - POTENCIOSTATO DA GAMRY INSTRUMENTS UTILIZADO NA REALIZAÇÃO DOS TESTES ELETROQUÍMICOS.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR (2016)

O sistema completo montado para aquisição de dados é apresentado de forma esquemática na Figura 47.

FIGURA 47 – IMAGEM ESQUEMÁTICA DO SISTEMA DE ESTUDO, AÇO CARBONO EM MEIO DE SALMOURA SATURADO COM CO₂ 1 – CILINDRO DE GÁS CO₂, 2 - ELETRODO DE TRABALHO ROTATÓRIO, 3 - CÉLULA ELETROQUÍMICA, 4 – CONTROLADOR DE ROTAÇÃO, 5- POTENCIOSTATO; 6 – AQUISIÇÃO DE DADOS.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR (2016)

3.6- ESPECTROFOTÔMETRO

Para determinar a concentração inicial de íons ferro e realizar o acompanhamento do aumento desses íons ao longo do experimento, utilizou-se um espectrofotômetro Femto 600 Plus (5 nm abertura de fenda) que é apresentado na Figura 48.

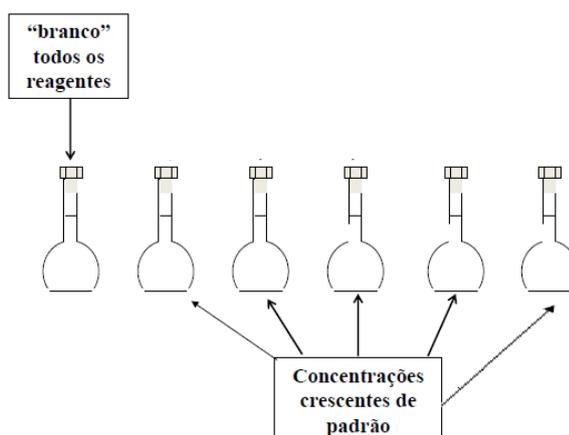
FIGURA 48 - ESPECTROFOTÔMETRO FEMTO 600 PLUS UTILIZADO PARA CARACTERIZAÇÃO DOS ÍONS $[\text{Fe}^{2+}]$ PRESENTES NA SOLUÇÃO DE NaCl.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR (2016)

Para determinar a concentração de íons $[\text{Fe}^{2+}]$ em amostras posteriores foi construída uma curva de calibração com reagente Padrão de Ferro (II) da marca Aldrich, em diluições de 1, 2, 10, 50, 100 vezes, conforme apresentado na Figura 49.

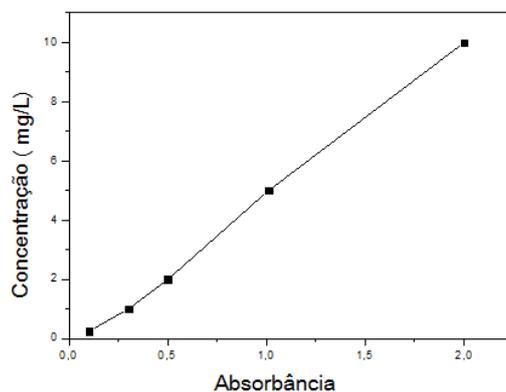
FIGURA 49 – DILUIÇÕES DA AMOSTRA PADRÃO DE FERRO.



FONTE: ABNT, NBR 13934, (1997).

Segundo a ABNT, NBR 13934, a faixa onde se encontra o comprimento de onda que apresentará uma curva de calibração de maior sensibilidade para os íons de Ferro está à 510 nm. Logo selecionou-se no espectrofotômetro o comprimento da onda de 510 nm. Com a cubeta do branco ajustou-se o 0% de Absorbância. Fez-se a leitura das soluções padrão (0,25; 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0 mg. L^{-1}). Os dados demonstram que a curva de calibração é linear ($R = 0,99984$) conforme apresentada na Figura 50, e que, por isso, pode ser utilizada para a determinação da concentração de uma solução desconhecida de Fe(II).

FIGURA 50 - ABSORBÂNCIA DE UMA SOLUÇÃO DE FE(II) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR (2016)

Tendo-se como base de cálculo:

$$A = 0,00926 + 0,19745 * C$$

A representa o valor da absorvância obtida no espectrofotômetro, no momento da análise, e C é a concentração da solução analisada.

3.7 – RUGOSÍMETRO

Utilizou-se um rugosímetro marca Mitutoyo apresentado na Figura 51 para caracterizar a superfície do aço carbono após o lixamento.

FIGURA 51 – RUGOSÍMETRO DE BANCADA MARCA MITUTOYO



FONTE: PRÓPRIO AUTOR (2016)

4 - METODOLOGIA

4.1 – METODOLOGIA DE ENSAIO EMPREGADO NA CORRELAÇÃO EXPERIMENTAL DE RUGOSIDADE E REGIME DE ESCOAMENTO DO FLUÍDO

4.1.1- Preparação do eletrólito

Preparou-se previamente uma solução de cloreto de sódio (NaCl) com concentração de $3,5 \times 10^4$ mg.L⁻¹, ou seja, 3,5% de NaCl em solução. Para garantir a total ausência de oxigênio que é o principal interferente em reações de corrosão, fez-se necessário desaerar e saturar a solução com gás carbônico. Para isso, procedeu-se o borbulhamento de CO₂ na solução durante todo o experimento. Durante toda a realização do experimento acompanhou-se a variação de pH, temperatura (°C) e a concentração de oxigênio ([O₂]) mg/L da solução. Para simular água de injeção em plataformas marítimas a solução de cloreto de sódio deve estar com pH em torno de 3,5. Para isso foi adicionado gotas de HCl 0,1 mol/L para corrigir e ajustar o pH. A temperatura mante-se constante, uma vez que o laboratório é climatizado e a concentração de oxigênio deve ser o mais baixa possível. O limite de detecção do aparelho é de 10 ppm, logo pode-se afirmar que a concentração de oxigênio durante a realização dos experimentos foi menor de 10 ppm.

4.1.2- Preparação dos eletrodos de trabalho

Para cada série de ensaios eletroquímicos utilizou-se um eletrodo de trabalho diferente. Os eletrodos de trabalho foram lixados com lixa d'água (marca Norton) de granulometria 120, 200, 320, 400, 600 e 800. Iniciando sempre o lixamento com a lixa de maior granulometria diminuindo gradativamente até se atingir a granulometria desejada para a realização dos testes.

Com o objetivo de verificar a influência da rugosidade do aço carbono na taxa de corrosão do sistema, os testes eletroquímicos foram realizados nos eletrodos de trabalho com lixamento final com lixa de 200, 400 e 800. Os resultados são apresentados no capítulo de Resultados e Discussões.

Os eletrodos devem ser lixados para a remoção de eventuais óxidos superficiais. Na sequência, a limpeza foi feita com algodão embebido em acetona e, para finalizar, um jato de água deionizada removia os resíduos dos procedimentos anteriores. Para secar os eletrodos foi utilizado papel toalha.

4.1.3- Matriz de planejamento experimental: avaliação da rugosidade e sua correlação com o regime de escoamento do fluido

Na primeira rodada de experimentos o objetivo foi a determinação da taxa de corrosão do aço carbono AISI 1020 em diferentes regimes de escoamento: estático, laminar, transição e turbulento em uma solução de cloreto de sódio com pH de 3,5 simulando água de injeção em unidade de exploração offshore. Além disso, verificou-se a influência do lixamento na superfície metálica do eletrodo de trabalho. Na Tabela 1 é apresentada a matriz de planejamento experimental da primeira rodada. Todos os testes foram realizados em duplicata e acompanhou-se o pH da solução durante toda a execução das análises.

Para efeito de comparação foi realizada a mesma rodada de análise com solução de cloreto de sódio 3,5% com pH de 7,0 a qual teve o pH corrigido com solução de bicarbonato de sódio 1 mol/L para tamponar o sistema. Na Tabela 2 é apresentada matriz de planejamento experimental da segunda rodada. Os resultados são apresentados na forma comparativa no capítulo de Resultados e Discussões.

TABELA 1 – MATRIZ EXPERIMENTAL DA PRIMEIRA RODADA, pH DA SOLUÇÃO 3,5.

Teste	Lixamento	Polarização (mV)	Taxa de rotação (rpm)	Regime de escoamento
01	200	-1000 mV a 1000 mV	0	Estático
02	200	-1000 mV a 1000 mV	100	Laminar
03	200	-1000 mV a 1000 mV	250	Transição
04	200	-1000 mV a 1000 mV	800	Turbulento
05	400	-1000 mV a 1000 mV	0	Estático
06	400	-1000 mV a 1000 mV	100	Laminar
07	400	-1000 mV a 1000 mV	250	Transição
08	400	-1000 mV a 1000 mV	800	Turbulento
09	800	-1000 mV a 1000 mV	0	Estático
10	800	-1000 mV a 1000 mV	100	Laminar
11	800	-1000 mV a 1000 mV	250	Transição
12	800	-1000 mV a 1000 mV	800	Turbulento

*E.T. = Eletrodo de trabalho

TABELA 2 – MATRIZ EXPERIMENTAL DA SEGUNDA RODADA, pH DA SOLUÇÃO TAMPONADO EM 7,0.

Teste	Lixamento	Polarização (mV)	Taxa de rotação (rpm)	Regime de escoamento
13	200	-1000 mV a 1000 mV	0	Estático
14	200	-1000 mV a 1000 mV	100	Laminar
15	200	-1000 mV a 1000 mV	250	Transição
16	200	-1000 mV a 1000 mV	800	Turbulento
17	400	-1000 mV a 1000 mV	0	Estático
18	400	-1000 mV a 1000 mV	100	Laminar
19	400	-1000 mV a 1000 mV	250	Transição
20	400	-1000 mV a 1000 mV	800	Turbulento
21	800	-1000 mV a 1000 mV	0	Estático
22	800	-1000 mV a 1000 mV	100	Laminar
23	800	-1000 mV a 1000 mV	250	Transição
24	800	-1000 mV a 1000 mV	800	Turbulento

*E.T. = Eletrodo de trabalho

4.1.4 – Parâmetros eletroquímicos empregados

i)- Potencial de circuito aberto – OCP

A realização da medida de potencial de circuito aberto – OCP, visa determinar o Potencial de Equilíbrio – E_{eq} do aço carbono no sistema de estudo. Fez-se primeiro uma medida em triplicata do potencial de circuito aberto em meio de cloreto de sódio saturado com dióxido de carbono, solução com pH em torno de 3,5 (ajustado com HCl 0,1 mol/L). Na sequência realizou-se a mesma medida de OCP em triplicata de uma solução de NaCl saturado com CO_2 , solução com pH em torno de 7,0 (tamponado com $NaHCO_3$ 1 mol/L). As medidas foram realizadas conforme norma ASTM G 59-97 (ASTM G 59-97, 2008). Foram utilizados 20 minutos como parâmetro para estabilizar o sistema.

ii)- Polarização

A realização de medidas de polarização visa determinar os coeficientes de Tafel, β_a e β_c , necessários para o cálculo da taxa de corrosão do aço carbono. Foi utilizado uma polarização de -1000 mV a 1000 mV em relação ao eletrodo de referência (calomelano). Este intervalo é suficiente para

detectar o comportamento linear referente ao controle por transferência de massa. Foi empregado velocidade de varredura de 0,1 mV/s de modo a garantir o equilíbrio das reações.

iii)- Resistência a polarização linear - RPL

Foi utilizado o método da resistência à polarização linear (RPL), em intervalo suficiente para identificação do comportamento linear em torno do E_{corr} , de -20 mV a 20 mV em relação ao E_{corr} . A resistência à polarização linear fornece a resistência de polarização – R_p , que junto os com coeficientes de Tafel permitem o cálculo da taxa de corrosão do aço carbono em meios contendo CO_2 .

4.2 – AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE FILMES NA CORROSÃO DO AÇO CARBONO AISI 1020 POR DIÓXIDO DE CARBONO EM AMBIENTES ÁCIDOS

Com o objeto de verificar a influência do filme formado sobre a superfície do aço carbono durante a realização das primeiras rodadas de análises montou-se novamente o sistema eletroquímico já descrito no item 3.2 do capítulo de Materiais. Realizou-se medida de RPL a cada 12 horas (em um total de 84 horas de experimento) com o objetivo de verificar taxa de corrosão do aço carbono em períodos maiores de exposição. Durante toda a realização do experimento manteve-se o borbulhamento de CO_2 dentro da célula eletroquímica, para garantir a saturação e evitar contaminação com oxigênio. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em triplicata para posterior tratamento estatístico. As condições experimentais controladas foram correspondentes as condições de campo conforme Tabela 3.

TABELA 3 - PARÂMETROS EXPERIMENTAIS

Parâmetro	Condição
pCO ₂	Saturado
Temperatura	25 °C
pH	3,5 ± 0,10
Solução Aquosa	NaCl 3,5%
Concentração inicial Fe ²⁺	0,1 mg/L (ppm)

Com o objetivo de verificar/comprovar o efeito do meio ácido na corrosão do aço carbono, repetiu-se a medida eletroquímica mantendo os mesmos parâmetros termodinâmicos, somente alterando o pH da solução de 3,5 para $7,0 \pm 0,10$.

Para determinar a concentração inicial de íons $[\text{Fe}^{2+}]$ em solução e para comprovar a dissolução do aço carbono e a precipitação do filme de carbonato de ferro, coletou-se após cada medida eletroquímica 2 mL da solução contida na célula. Com esta alíquota determinou-se através de análise espectrofotométrica a concentração de íons ferro $[\text{Fe}^{2+}]$ em solução. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro FEMTO 600 Plus.

4.2.1 – Análise da taxa de corrosão do aço carbono após a remoção dos produtos de corrosão

Com o objetivo de verificar a perda de massa dos eletrodos de aço carbono e a intensidade do processo corrosivo na superfície dos eletrodos após a retirada dos produtos de corrosão, foi preparado uma solução de Clarkes. Para o preparo desta solução utilizou-se:

1 L de ácido clorídrico P.A (HCl)

20 g de trióxido de antimônio (Sb_2O_3)

50 g de cloreto estano (SnCl₂)

Os reagentes foram pesados em balança analítica, a solução foi preparada em temperatura ambiente de acordo com a norma ABNT NBR 6210 – Preparo, limpeza e avaliação da taxa de corrosão de corpos-de-prova em ensaios de corrosão.

Após a remoção do filme dos produtos de corrosão a superfície foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV. As imagens obtidas são apresentadas no capítulo de Resultados e Discussões.

4.3 - AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA SUPERSATURAÇÃO NA CORROSÃO POR CO₂

Montou-se um sistema eletroquímico composto por um eletrodo de trabalho cilíndrico descrito e apresentado no item 3.1. Como eletrólito foi utilizado foi uma solução de cloreto de sódio 3,5%, saturada com CO₂, e a montagem do sistema eletroquímico foi idêntica ao descrito no item 3.2 do Capítulo de Materiais.

O pH da solução foi ajustado em 3,5 pela adição de HCl 0,1 mol/L. Utilizou-se um eletrodo de platina em formato espiral como eletrodo auxiliar e como eletrodo de referência utilizou-se um eletrodo de calomelano saturado (ECS). A célula eletroquímica utilizada tinha capacidade para 100 mL de solução e as medidas eletroquímicas foram realizadas com potenciostato da *Gamry Instruments* (*Gamry Reference 600*), conforme montagem apresentada na Figura 42. Os principais parâmetros experimentais empregados durante o monitoramento da corrosão podem ser visualizados na Tabela 3.

Para avaliação do efeito da supersaturação empregou-se uma pequena quantidade de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ diluída em 50 mL de água ultra pura e desaerada com CO_2 . A concentração de íons $[\text{Fe}^{2+}]$ foi mensurada pela aplicação da técnica de espectrofotometria no ultravioleta visível em um espectrofotômetro da marca FEMTO 600 devidamente calibrado.

Inicialmente foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto – OCP, que visam determinar o potencial de corrosão – E_{corr} do aço carbono no sistema de estudo. Depois empregou-se o método da resistência à polarização linear (RPL), em intervalo suficiente para identificação do comportamento linear em torno do E_{corr} , de -20 mV a 20 mV em relação ao E_{corr} . Realizou-se medidas de RPL a cada 4 horas com o objetivo de verificar taxa de corrosão do aço carbono. Durante toda a realização do experimento manteve-se o borbulhamento de CO_2 dentro da célula eletroquímica, para garantir a saturação e evitar contaminação com oxigênio, não houve adição de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nesta etapa do estudo. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em triplicata para posterior tratamento estatístico.

Com o objetivo de verificar/comprovar o efeito da supersaturação em meio ácido sobre o aço carbono, repetiu-se as medidas eletroquímicas mantendo os mesmos parâmetros termodinâmicos, somente alterando a concentração inicial de íons Fe^{2+} para as seguintes proporções: 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm para sistema com pH de $3,5 \pm 0,10$.

4.3.1 - Análise do filme formado com corte transversal

Para verificar a espessura e o aspecto do filme formado em um corte transversal os corpos de prova foram cortados utilizando-se uma cortadora metalográfica de precisão BUEHLER modelo IsoMet 4000. Em seguida, as amostras foram embutidas a quente, utilizando-se resina fenólica e a embutidora metalográfica Arotec PRE 30 Mi, num processo de 5 min que envolve aquecimento até atingir $170\text{ }^\circ\text{C}$ e resfriamento até chegar a $40\text{ }^\circ\text{C}$, sob uma pressão de trabalho de 130 Kg/cm^2 . Após o embutimento, as amostras foram identificadas e submetidas ao processo de lixamento, utilizando-se

uma politriz lixadeira metalográfica Arotec e lixas de carbeto de silício, com sete granulações distintas (120, 220, 320, 400, 600, 1000 e 1200) marca 3M.

Após o lixamento, foi realizado o polimento, utilizando uma politriz, um pano apropriado e alumina com diferentes granulações (1 μm e 0,3 μm) a fim de se obter uma superfície espelhada. A análise da superfície e o acompanhamento da evolução do polimento foi verificado através de um Microscópio Óptico, modelo BX51M da Olympus. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura marca TESCAN Modelo Vega3 que pertence ao Centro de Microscopia da Universidade Federal do Paraná - UFPR.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 - CÁLCULO DO NÚMERO DE REYNOLDS

O critério utilizado para definir um regime de fluxo está baseado no número de Reynolds (Re). O número de Reynolds usando o diâmetro do eletrodo como parâmetro de comprimento, fornece uma medida efetiva das características do fluido. Utilizando as Equações (28) e (29) foram determinados a velocidade do fluido na superfície metálica e o número de Reynolds para as seguintes rotações: 50 rpm, 100 rpm, 150 rpm, 200 rpm, 250 rpm, 300 rpm, 400 rpm e 800 rpm.

O diâmetro externo do cilindro (corpo-de-prova) é de 12,50mm, dessa forma a velocidade superficial, u , para cada condição de rotação do eletrodo pode ser determinada por:

Taxa de rotação de 50 rpm = 0,83 Hz

$$u = \pi \cdot d \cdot f$$

$$u = (3,14) \cdot (12,50 \times 10^{-3}) \cdot (0,83)$$

$$u = 0,032 \text{ m/s}$$

A viscosidade cinemática da água do mar é $0,97 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ conforme apresentado no Anexo 1. E considerando a densidade da água do mar 1 g/cm^3 .

$$\text{Re} = \frac{D \cdot u \cdot \rho}{\nu}$$

$$\text{Re} = (12,50 \times 10^{-3}) \cdot (0,032) / (0,97 \times 10^{-6})$$

$$\text{Re} = 412,3$$

Todos os resultados estão compilados e são apresentados na Tabela 4. Com os cálculos apresentados determinou-se as regiões de regime de escoamento: laminar, transição e turbulento.

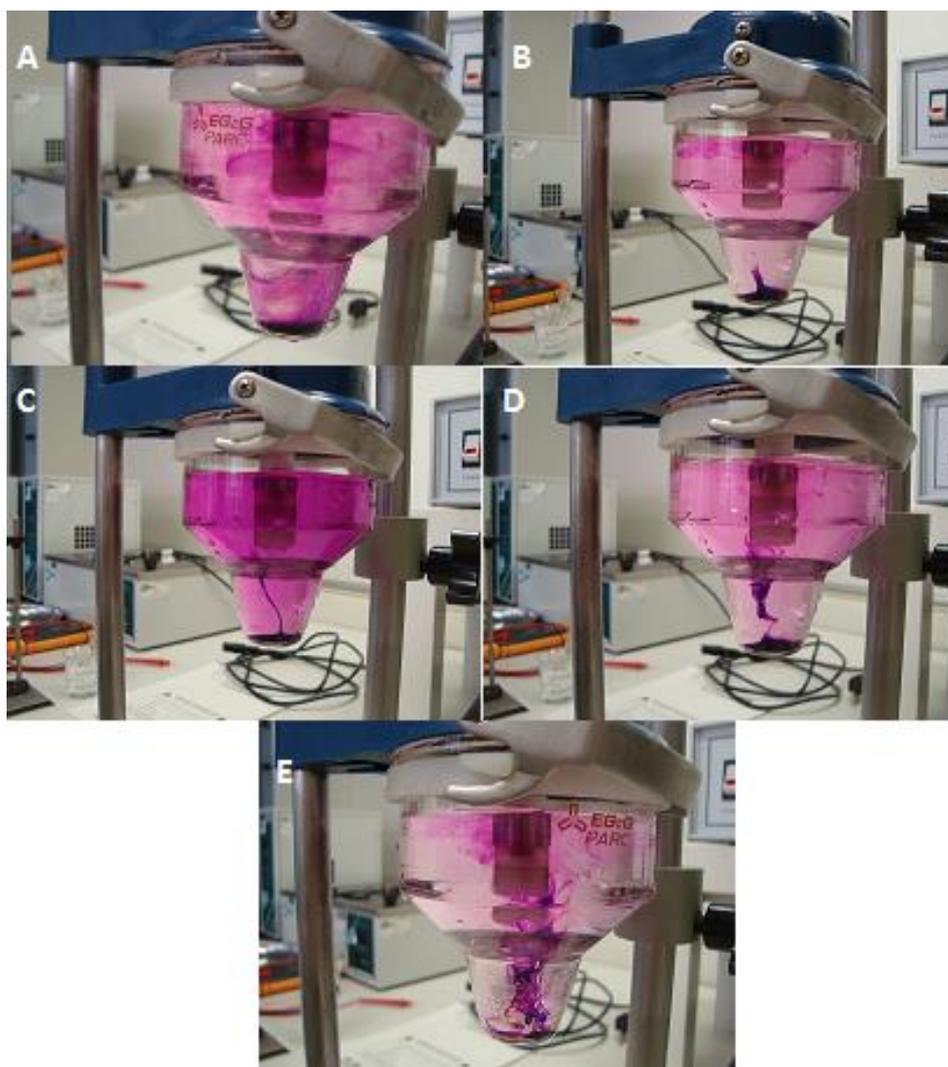
TABELA 4 – CÁLCULO DO NÚMERO DE REYNOLDS E VELOCIDADE DO FLUÍDO EM DIFERENTES ROTAÇÕES.

Taxa de rotação (rpm)	Reynolds	Regime	Velocidade do fluido (m/s)
50	412,3	Laminar	0,03
100	773,1	Laminar	0,06
150	1.159,7	Laminar	0,09
200	1.546,3	Laminar	0,12
250	1.932,1	Transição	0,15
300	2.319,5	Turbulento	0,18
400	3.092,2	Turbulento	0,24
800	6.185,5	Turbulento	0,48

A geometria da célula eletroquímica interfere nas condições hidrodinâmicas do fluido, por esse motivo com o objetivo de confrontar os resultados teóricos foi realizado um teste experimental. Os testes de rotação consistem na visualização das linhas de corrente obtidas da dissolução de cristais de permanganato de potássio (KMnO_4) em função da rotação do eletrodo de trabalho. Constatou-se que até 200 rpm o regime permanece laminar, em 250 rpm surgem os primeiros micro vórtices que são característicos do regime de transição, e a partir de 300 rpm o regime torna-se turbulento.

Optou-se por realizar as medidas eletroquímicas no regime turbulento em 800 rpm, para garantir que o sistema tenha saído completamente da região de transição e que o fluxo turbulento esteja completamente desenvolvido. A Figura 52 apresenta a visualização das linhas de corrente em função da rotação do eletrodo de trabalho.

FIGURA 52 – VISUALIZAÇÃO DAS LINHAS DE CORRENTE EM FUNÇÃO DA ROTAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO. A: 100 RPM – LAMINAR, B: 150 RPM – LAMINAR, C: 200 RPM – LAMINAR, D: 250 RPM – TRANSIÇÃO, E: 300 RPM – TURBULENTO.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR (2016)

Pode-se verificar uma boa correlação entre os resultados experimentais com os resultados teóricos calculados pelo número de Reynolds. Logo a geometria da célula é adequada para a realização desse estudo. Na Figura 48 D pode-se verificar o início das formações acentuadas e aleatórias, caracterizada por vórtices com direções e tamanhos aleatórios, característicos do movimento turbulento.

5.1.1 – Correlação entre rugosidade, regime de escoamento e taxa de corrosão do aço carbono

5.1.1.1 - Resultados de rugosidade

Nas Figuras 53 a 55 são apresentadas os resultados da rugosidade da superfície do aço carbono, obtidas em diferentes lixamentos.

FIGURA 53 – ANÁLISE DE RUGOSIDADE DA SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO. LIXAMENTO COM LIXA 800. OBTIDA POR UM RUGOSÍMETRO MITUTOYO.

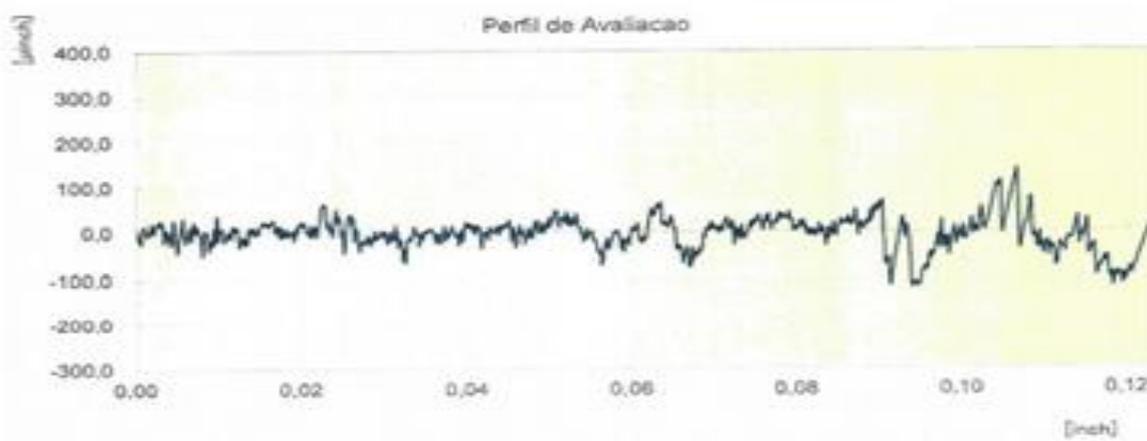


FIGURA 54 – ANÁLISE DE RUGOSIDADE DA SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO. LIXAMENTO COM LIXA 400. OBTIDA POR UM RUGOSÍMETRO MITUTOYO.

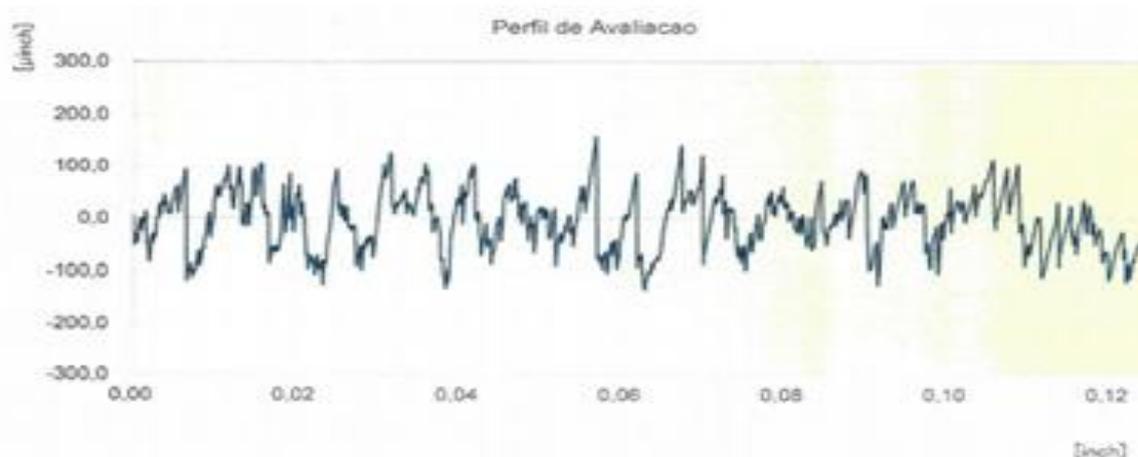
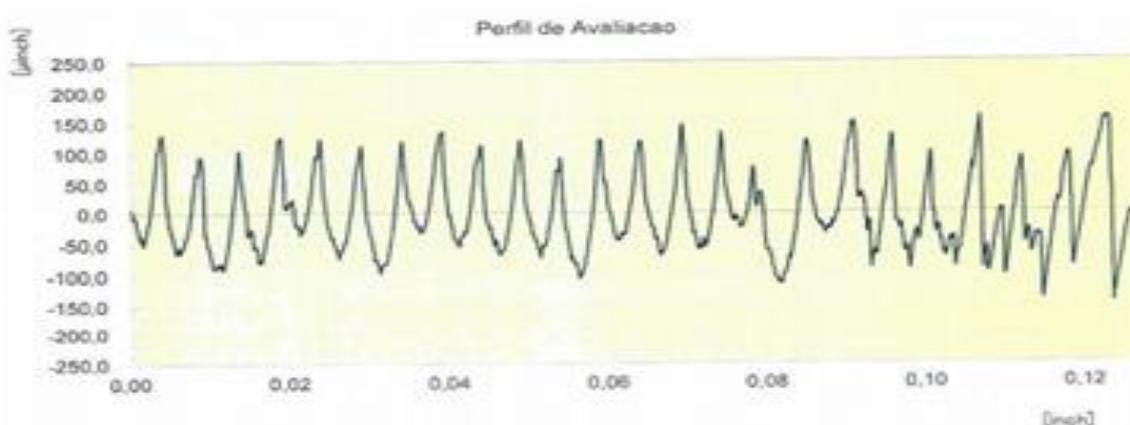


FIGURA 55 – ANÁLISE DE RUGOSIDADE DA SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO. LIXAMENTO COM LIXA 200. OBTIDA POR UM RUGOSÍMETRO MITUTOYO.



Conforme resultados apresentados nas Figuras 53 a 55 a rugosidade média - Ra é expressa em μinch . Convertendo para o Sistema Internacional – SI: 1 Polegada = 1 inch = 25,40 mm, temos:

Lixamento 800: $Ra = 9,5 \times 10^{-4}$ mm

Lixamento 400: $Ra = 1,3 \times 10^{-3}$ mm

Lixamento 200: $Ra = 1,4 \times 10^{-3}$ mm

O aumento de área em função do lixamento, foi quantificado pela razão entre os dois parâmetros de área superficial. As taxas de corrosão apresentadas são proporcional à área eletroquímica.

A corrosão é um efeito de superfície, logo, o processo corrosivo é diretamente proporcional à área eletroquímica envolvida no processo. Os resultados da avaliação da taxa de corrosão para diferentes lixamentos são apresentados neste capítulo nos itens 5.1.1.2 e 5.1.1.3.

5.1.1.2 – Aplicação das técnicas eletroquímicas para o sistema com $\text{pH} = 3,5$

Para cada série de ensaios eletroquímicos utilizou-se um eletrodo de trabalho diferente. Os eletrodos de trabalho foram lixados com lixa d'água (marca Norton) de granulometria 120, 200, 320, 400, 600 e 800. Iniciando sempre o lixamento com a lixa de maior granulometria diminuindo gradativamente até se atingir a granulometria desejada para a realização dos testes.

Antes das medidas eletroquímicas acompanhou-se a variação de pH , temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e a concentração de oxigênio ($[\text{O}_2]$) mg/L da solução de cloreto de sódio 3,5%. Objetivando simular água de injeção em plataformas marítimas a solução de cloreto de sódio deve estar com pH em torno de 3,5. Para isso foi adicionado gotas de HCl 0,1 mol/L para corrigir e ajustar o pH . Os resultados são apresentados para na Tabela 5.

TABELA 5 - ACOMPANHAMENTO DO pH, DA TEMPERATURA (°C) E DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO ([O₂]) mg/L DURANTE O BORBULHAMENTO DE CO₂ NA SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% DO SISTEMA EM ESTUDO.

t (min)	Lixamento 200			Lixamento 400			Lixamento 800		
	pH	T (°C)	[O ₂] mg/L	pH	T (°C)	[O ₂] mg/L	pH	T (°C)	[O ₂] mg/L
0	7,0	25,0	6,0	6,9	25,0	5,8	7,0	25,0	5,9
05	5,7	25,0	4,8	5,8	25,0	4,9	5,9	25,0	4,7
10	5,2	25,0	4,5	5,1	25,0	4,3	5,3	25,0	4,1
15*	4,0	25,0	3,7	4,0	25,0	3,5	4,1	25,0	3,4
20	3,8	25,0	2,0	3,9	25,0	2,1	3,9	25,0	2,1
25	3,7	25,0	1,2	3,7	25,0	1,0	3,7	25,0	1,3
30	3,5	25,0	0,1	3,5	25,0	0,2	3,5	25,0	0,1

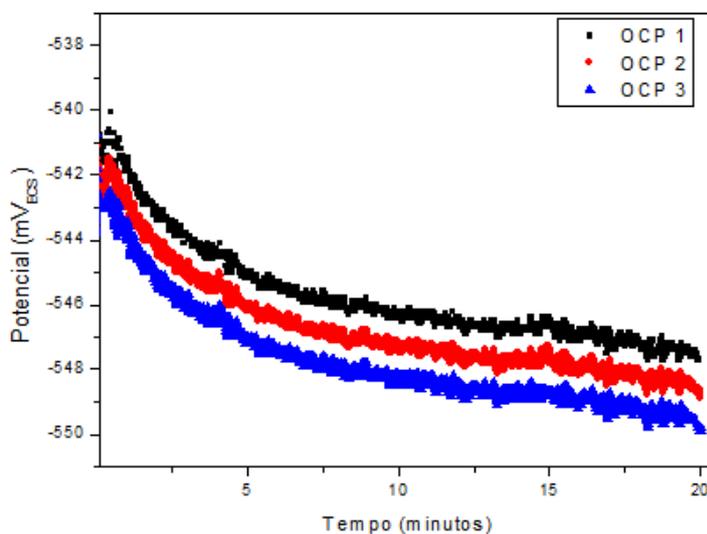
*Início do gotejamento de HCl 0,1 mol/L.

Observando-se a Tabela 5 verifica-se que com o tempo de 30 minutos de borbulhamento do CO₂ fazem cair à concentração de oxigênio na solução de cloreto de sódio para próximo de zero. Durante os períodos de exposição antecedentes às análises, continuou-se com o borbulhamento do gás mantendo-se um colchão de CO₂ sobre o eletrólito, enquanto montava-se a célula eletroquímica e seus respectivos eletrodos. Manteve-se uma atmosfera rica em dióxido de carbono durante todos os ensaios dentro da célula eletroquímica. Após decorridos os primeiros 15 minutos de acompanhamento iniciou-se a dosagem de ácido clorídrico – HCl 1 mol/L gota a gota para obtenção de pH final de 3,5.

Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto (OCP), curvas de polarização e resistência à polarização linear (RPL) para os regimes: estático, laminar, transição e turbulento para cada corpo de prova. Todos os experimentos foram realizados em triplicata, os ensaios foram realizados no aparelho Gamry e tratados em um software comercial. Os valores de potencial de corrosão foram obtidos pelo valor médio de potencial nos últimos 5 minutos do experimento de potencial de circuito aberto. Nas curvas de polarização empregou-se uma polarização de -1000 mV a 1000 mV em relação ao eletrodo de referência. Este é um intervalo suficiente para detectar o comportamento do aço carbono, com relação à transferência de massa no sistema em estudo. A velocidade de varredura utilizada foi de 0,1 mV/s, para garantir o equilíbrio das reações. Os resultados obtidos para o sistema em estudo nos diferentes regimes de escoamento, e nas diferentes rugosidades são apresentadas nas Figuras 55 a 63 e nas Tabelas 6, 7 e 8.

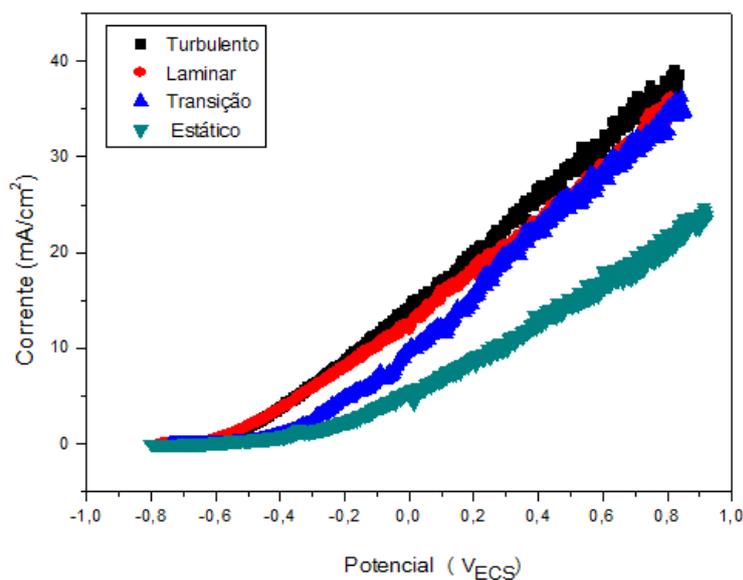
Os valores do potencial de corrosão obtidos para as medidas 1, 2 e 3 foram respectivamente: -546 mV, -548 mV e -550 mV, o que demonstram uma variação mínima de $\Delta E = 4,0$ mV entre as medidas de OCP, isso mostra uma boa reprodutibilidade entre os resultados, e a estabilidade do sistema de estudo.

FIGURA 55 - CURVAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP) OBTIDAS PARA AS 3 MEDIDAS EFETUADAS PARA O SISTEMA COM SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% SATURADO COM CO_2 ELETRODO DE AÇO CARBONO AISI 1020 LIXADO COM LIXA 200, pH de 3,5.



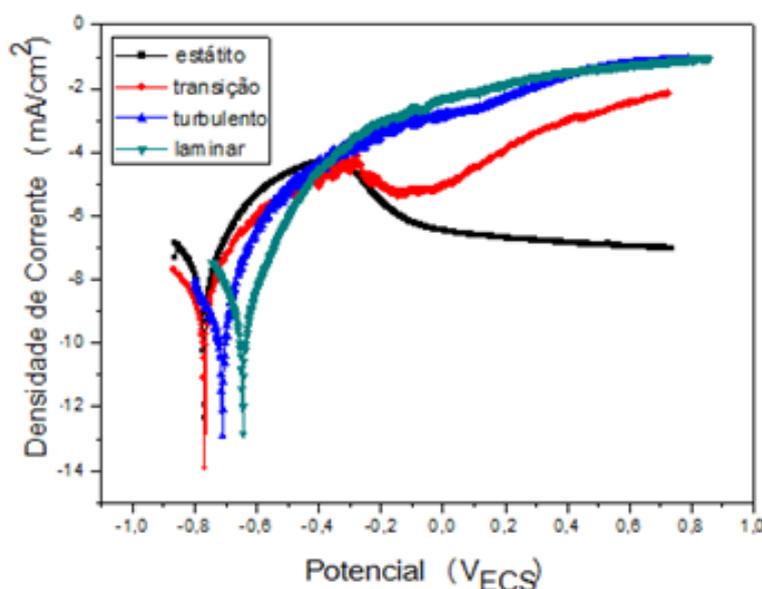
O decaimento observado nas curvas de OCP são provenientes da estabilização do sistema. Ao se atingir o equilíbrio as curvas permanecem constantes. Após a realização das medidas de OCP, foram feitas curvas de polarização para o sistema: aço carbono em meio de solução de cloreto de sódio $3,5 \times 10^4 \text{ mg.L}^{-1}$ saturado com CO_2 . Eletrodo de aço carbono AISI 1020 lixado com lixa 200. Nos regimes de escoamento: estático, laminar, transição e turbulento. As curvas de polarização são apresentadas na Figura 56.

FIGURA 56 - CURVA DE POLARIZAÇÃO NOS REGIMES DE ESCOAMENTO: ESTÁTICO, LAMINAR, TRANSIÇÃO E TURBULENTO PARA O SISTEMA AÇO CARBONO EM MEIO DE SOLUÇÃO DE NaCl 3,5% SATURADO COM CO_2 . ELETRODO DE AÇO CARBONO AISI 1020 LIXADO COM LIXA 200, pH = 3,5



Para calcular-se a Resistência à polarização (R_p) pelo método da resistência à polarização linear – RPL, plotou-se individualmente cada uma das curvas de polarização apresentadas na Figura 55. Assim, obteve-se o potencial de corrosão E_{corr} para cada uma das curvas de polarização. Para calcular a taxa de corrosão do sistema em estudo nos diferentes regimes de escoamento, empregou-se o método da extrapolação da reta de Tafel já descrito neste trabalho na Fundamentação Teórica item 2.7.4. Os coeficientes de Tafel foram obtidos através do tratamento das curvas de polarização plotando-se o potencial E vs. \log/i . A partir dos valores experimentais, utilizando as Equações 31 a 34, o Anexo 3 – densidade dos materiais e a norma ASTM G 102 – 89 calculou-se o i_{corr} e a taxa de corrosão para o sistema. As extrapolações de Tafel para o sistema em estudo do aço carbono com lixamento 200 são apresentados na Figura 57.

FIGURA 57 - MÉTODO DA EXTRAPOLAÇÃO DA RETA DE TAFEL, SISTEMA AÇO CARBONO EM MEIO DE SOLUÇÃO DE NaCl 3,5% SATURADO COM CO₂ pH = 3,5. ELETRODO DE AÇO CARBONO AISI 1020 LIXADO COM LIXA 200. NOS REGIMES DE ESCOAMENTO: ESTÁTICO, LAMINAR, TRANSIÇÃO E TURBULENTO.



O aumento da corrosividade do sistema com o incremento do fluxo que pode ser observado na Tabela 6 se deve possivelmente ao aumento da transferência de massa ocasionado pelo aumento da velocidade na superfície do metal. Verifica-se que o incremento de fluxo causa uma redução no valor da Resistência à polarização (R_p), que indica fortemente um aumento da corrosividade do meio. A resistência à polarização indica a resistência que o aço carbono oferece quando é aplicado um potencial externo ao sistema. Assim, alto valor de R_p indica que o material é mais resistente à corrosão, enquanto um valor baixo indica um alto potencial de corrosão.

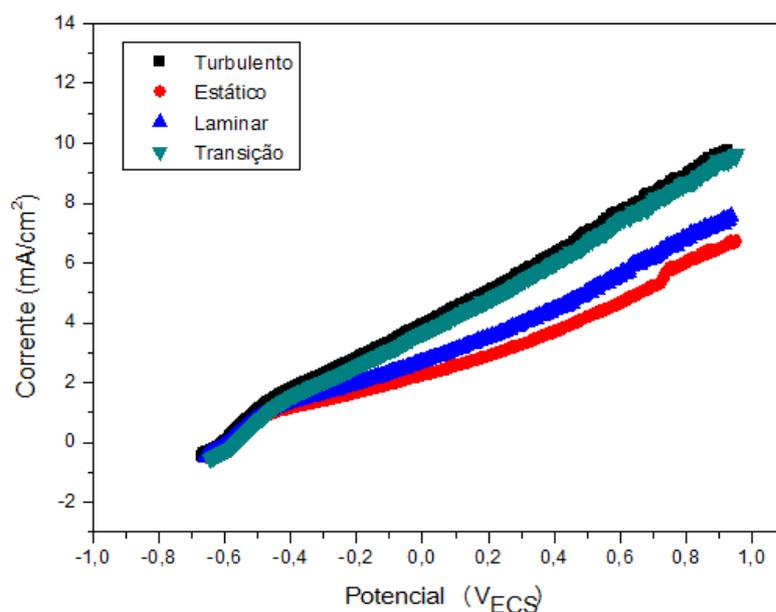
TABELA 6 – RESUMO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PELO MÉTODO DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR PARA O SISTEMA EM ESTUDO NOS DIFERENTES REGIMES DE ESCOAMENTO PARA O AÇO CARBONO LIXADO COM LIXA 200 EM MEIO DE NaCl 3,5% pH = 3,5 RESULTADOS MÉDIOS DE UMA TRIPLICATA DE ENSAIOS.

	Estático	Laminar	Transição	Turbulento
$E_{corr} (i=0)$ mV	-781	-663	-780	-700
$R_p (\Omega.cm^2)$	775,0	527,1	285,3	484,5
β_a (mV/dec.)	55,5	45,9	85,6	55,1
β_c (mV/dec.)	-61,3	-82,1	-88,5	-89,5
Taxa de cor. (mm/ano)	2,1	4,2	8,5	6,4
Desvio Padrão	0,04	0,06	0,02	0,02

Observa-se claramente que existe uma tendência do aumento da taxa de corrosão com o incremento do fluxo. Considerando o mecanismo de dissolução – precipitação, entende-se que para o sistema aço carbono em meio de cloreto de sódio a dissolução está sendo favorecida.

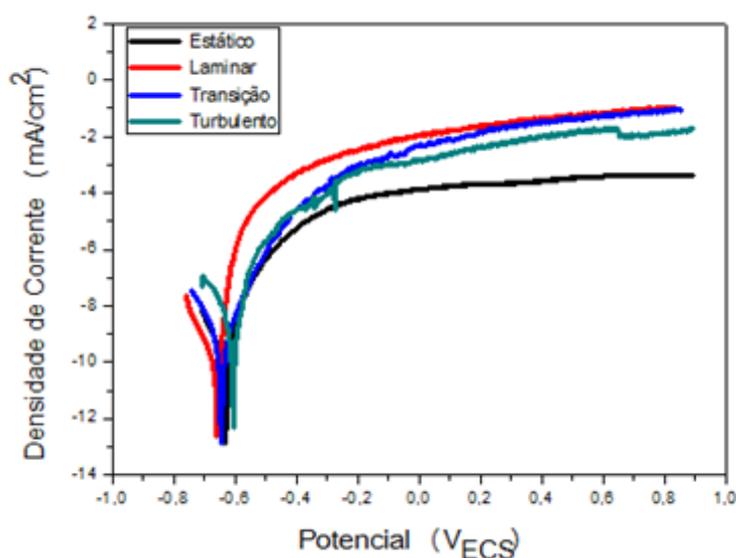
Com o objetivo de verificar o efeito da rugosidade superficial no comportamento eletroquímico da superfície do aço carbono. Fez-se novamente as curvas de polarização mas nesta etapa do estudo o lixamento foi realizado com lixa 400. Na Figura 58 são apresentadas as curvas de polarização onde empregou-se uma polarização de -1000 mV a 1000 mV em relação ao eletrodo de referência. Na Figura 59 apresenta-se as curvas de Extrapolação da Retas de Tafel.

FIGURA 58 - CURVA DE POLARIZAÇÃO NOS REGIMES DE ESCOAMENTO: ESTÁTICO, LAMINAR, TRANSIÇÃO E TURBULENTO PARA O SISTEMA AÇO CARBONO EM MEIO DE SOLUÇÃO DE NaCl 3,5% SATURADO COM CO₂. ELETRODO DE AÇO CARBONO AISI 1020 LIXADO COM LIXA 400, pH de 3,5.



Analisando-se as curvas de polarização apresentadas na Figura 58, observa-se que a corrente (mA/cm^2) foi maior para os regimes de transição e turbulento, indicando maior dissolução do aço nestes regimes. A tendência geral apresentada permanece a mesma para todas as curvas, ou seja, para todos os regimes, na condição de pH igual a 3,5 e lixamento da superfície metálica com lixa 400, não há formação de camada protetora. A espécie dominante é dos íons Fe^{2+} proveniente da dissolução constante do aço carbono.

FIGURA 59 - MÉTODO DA EXTRAPOLAÇÃO DA RETA DE TAFEL, SISTEMA AÇO CARBONO EM MEIO DE SOLUÇÃO DE NaCl 3,5% SATURADO COM CO_2 pH = 3,5. ELETRODO DE AÇO CARBONO AISI 1020 LIXADO COM LIXA 400. NOS REGIMES DE ESCOAMENTO: ESTÁTICO, LAMINAR, TRANSIÇÃO E TURBULENTO.



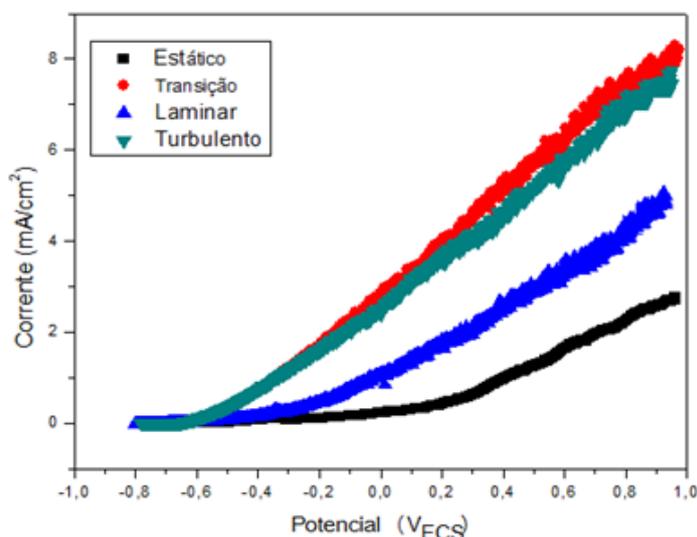
Os resultados obtidos para o sistema em estudo nos diferentes regimes de escoamento e para aço carbono lixado com lixa 400 são apresentados na Tabela 7.

TABELA 7 – RESUMO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PELO MÉTODO DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR PARA O SISTEMA EM ESTUDO NOS DIFERENTES REGIMES DE ESCOAMENTO PARA O AÇO CARBONO LIXADO COM LIXA 400 EM MEIO DE NaCl 3,5% pH = 3,5 RESULTADOS MÉDIOS DE UMA TRIPLICATA DE ENSAIOS.

	Estático	Laminar	Transição	Turbulento
$E_{\text{corr}} (i=0)$ mV	-668	-690	-670	-600
R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	699,2	489,7	231,5	470,1
β_a (mV/dec.)	24,5	43,2	51,5	83,8
β_c (mV/dec.)	-52,1	-79,1	-78,8	-89,2
Taxa de cor. (mm/ano)	3,0	5,0	9,0	8,0
Desvio Padrão	0,03	0,04	0,07	0,02

Ainda com o objetivo de verificar o efeito da rugosidade superficial no comportamento eletroquímico da superfície do aço carbono, fez-se novamente as curvas de polarização mas nesta etapa do estudo o lixamento foi realizado com lixa 800. Nas Figuras 60 e 61 são apresentadas as curvas de polarização onde empregou-se uma polarização de -1000 mV a 1000 mV em relação ao eletrodo de referência, as curvas de Extrapolação da Reta de Tafel, respectivamente. Os resultados obtidos para o sistema em estudo nos diferentes regimes de escoamento são apresentados na Tabela 8.

FIGURA 60 - CURVA DE POLARIZAÇÃO NOS REGIMES DE ESCOAMENTO: ESTÁTICO, LAMINAR, TRANSIÇÃO E TURBULENTO PARA O SISTEMA AÇO CARBONO EM MEIO DE SOLUÇÃO DE NaCl 3,5% SATURADO COM CO₂. ELETRODO DE AÇO CARBONO AISI 1020 LIXADO COM LIXA 800, pH de 3,5.



Analisando-se as curvas de polarização apresentadas nas Figuras 56, 58 e 60 referentes ao lixamento dos eletrodos de aço carbono com lixa 200, 400 e 800 respectivamente, observa-se que a corrente mensurada (mA/cm^2) foi maior para os regimes de transição e turbulento, indicando maior dissolução do aço nestes regimes de escoamento. Para os regimes estático e laminar observou-se um distanciamento das curvas com menor corrente mensurada, isso significa uma menor quantidade de elétrons está sendo disponibilizados, ou seja, uma diminuição das reações anódicas. Comprova-se então que escoamento do fluido é um parâmetro importante no mecanismo de corrosão do aço carbono.

Os resultados obtidos para o sistema em estudo nos diferentes regimes de escoamento e para aço carbono lixado com lixa 800 são apresentados na Tabela 8.

FIGURA 61 - MÉTODO DA EXTRAPOLAÇÃO DA RETA DE TAFEL, SISTEMA AÇO CARBONO EM MEIO DE SOLUÇÃO DE NaCl 3,5% SATURADO COM CO₂ pH = 3,5. ELETRODO DE AÇO CARBONO AISI 1020 LIXADO COM LIXA 800, NOS REGIMES DE ESCOAMENTO: ESTÁTICO, LAMINAR, TRANSIÇÃO E TURBULENTO.

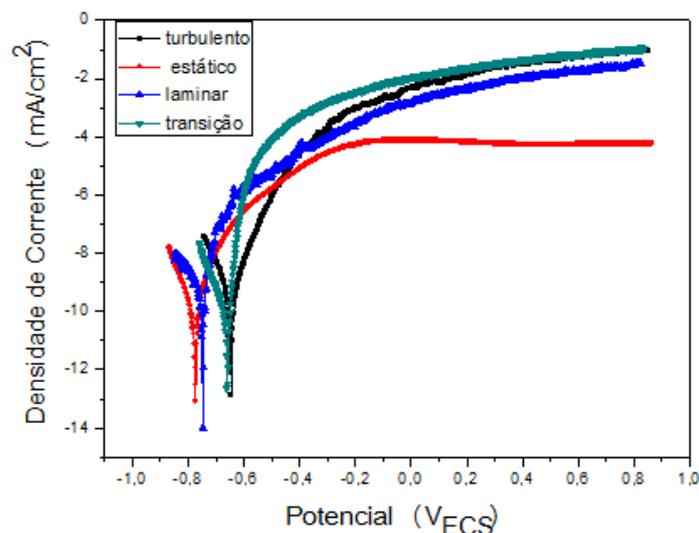


TABELA 8 – RESUMO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PELO MÉTODO DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR PARA O SISTEMA EM ESTUDO NOS DIFERENTES REGIMES DE ESCOAMENTO PARA O AÇO CARBONO LIXADO COM LIXA 800 EM MEIO DE NaCl 3,5% pH = 3,5 RESULTADOS MÉDIOS DE UMA TRIPLICATA DE ENSAIOS.

	Estático	Laminar	Transição	Turbulento
$E_{corr} (i=0)$ mV	-794	-750	-573	-680
R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	589,2	437,3	393,3	413,7
β_a (mV/dec.)	27,2	36,9	75,1	43,2
β_c (mV/dec.)	-69,9	-72,4	-95,7	-68,2
Taxa de cor. (mm/ano)	3,7	6,3	11,3	8,8
Desvio Padrão	0,01	0,03	0,07	0,05

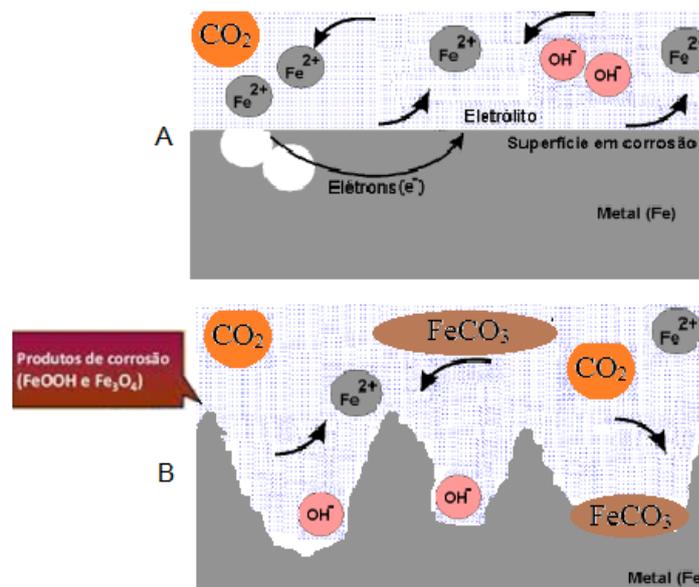
O aumento da corrosividade do sistema com o incremento do fluxo se deve possivelmente ao aumento da transferência de massa ocasionado pelo aumento da velocidade na superfície do metal. Quanto maior a transferência de massa, maior é a homogeneização do meio e menor é a concentração de íons na interface metal/solução. Isso dificulta a saturação do carbonato de ferro dificultando a formação da camada.

Com maiores velocidades de fluido, a camada limite hidrodinâmica se desenvolve tornando-se turbulenta e originando assim, uma subcamada laminar na superfície do eletrodo. A formação desta subcamada laminar favorece a saturação do carbonato de ferro. A influência do transporte de massa no mecanismo de dissolução - precipitação na formação do filme protetivo de carbonato de ferro, sobre

o aço carbono é evidenciado na variação da taxa de corrosão. Quanto maior a velocidade do fluido menos os íons permanecem junto à superfície dificultando a formação do filme, ou ainda, dissolvendo o filme já formado.

Na corrosão do aço carbono por CO_2 , o carbonato de ferro atua pelo efeito de cobertura da superfície de aço, bloqueando a dissolução anódica do ferro. Logo, as superfícies mais rugosas ancoram o filme de FeCO_3 diminuindo as taxas de corrosão encontradas para o sistema em estudo, conforme Figura 62b. Para superfícies mais “lisas” o filme de carbonato de ferro tem maior dificuldade de se depositar. Pelo aumento do fluxo os íons são arrastados para longe da superfície metálica aumentando a taxa de corrosão. Conforme apresentado na Figura 62a.

FIGURA 62 - A: CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM SUPERFÍCIES “LISAS”. B: CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM SUPERFÍCIES RUGOSAS.

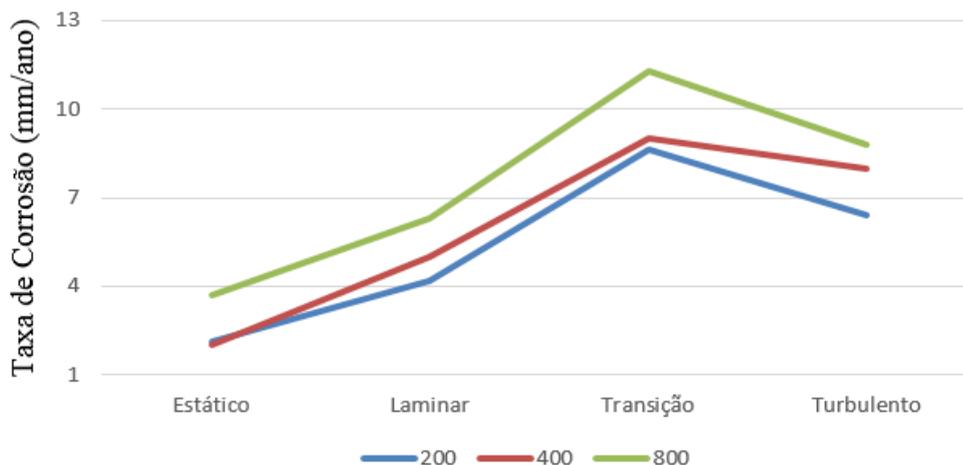


FONTE: PRÓPRIO AUTOR (2017)

Para superfícies rugosas pode ocorrer ainda a estagnação de eletrólito no interior das reentrâncias da superfície do aço, onde pode ocorrer a dissociação da água conforme Equação 6, formando íons OH^- e elevando o pH no interior do poro. O meio básico pode propiciar a reação da formação da magnetita conforme Equação 24. A formação da magnetita pode explicar a redução a taxa de corrosão em função do caráter passivante dos óxidos, além de servir como âncora para os cristais de carbonato de ferro, afetando sensivelmente o mecanismo de corrosão por CO_2 em condições de fluxo turbulento.

Na Figura 63 é apresentada a taxa de corrosão em função do lixamento aplicado na superfície do aço carbono (200, 400 e 800) em meio de NaCl 3,5% com pH de 3,5.

FIGURA 63 - TAXA DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DO LIXAMENTO APLICADO NA SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO (200, 400 E 800) EM MEIO DE NaCl 3,5% COM pH DE 3,5.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR (2017)

As maiores taxas de corrosão foram encontradas para o regime de transição em que se aplicou lixamento com lixa 800, assim pode-se evidenciar/comprovar que o mecanismo de corrosão do aço carbono AISI 1020 em condições de fluxo está comprovadamente ligado à ação das forças viscosas sobre a massa líquida, originada tanto pela qualidade da interação entre as espécies presentes no fluido (velocidade), como pelo efeito da fronteira fluido/eletrodo (rugosidade).

5.1.1.4 – Aplicação das técnicas eletroquímicas para o sistema com pH = 7,0 (tamponado)

Sabendo-se que o pH da solução é um dos principais fatores que influenciam a corrosão por CO₂, realizou-se novamente as mesmas análises discutidas no item 5.1.1.3, com os mesmos acabamentos superficiais (lixamentos), mas agora utilizando-se o pH da solução igual a 7,0 ± 0,10. Para se obter esse pH adicionou-se a solução de NaCl 3,5%, gotas de bicarbonato de sódio 1,0 mol/L, para tamponar o sistema. Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto (OCP), curvas de polarização e resistência à polarização linear (RPL) para os regimes: estático, laminar, transição e turbulento.

Antes das medidas eletroquímicas acompanhou-se a variação de pH, temperatura (°C) e a concentração de oxigênio ([O₂]) mg/L da solução de cloreto de sódio 3,5%. Os resultados são apresentados para na Tabela 9.

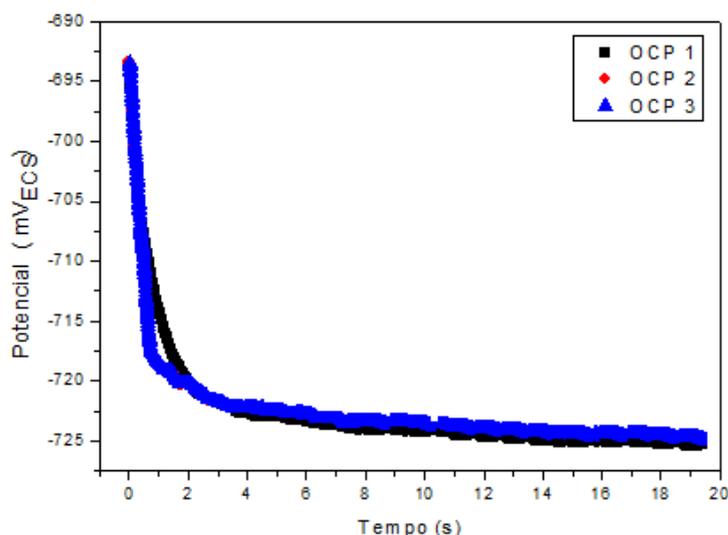
TABELA 9 - ACOMPANHAMENTO DO pH, DA TEMPERATURA (°C) E DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO ([O₂]) mg/L DURANTE O BORBULHAMENTO DE CO₂ NA SOLUÇÃO DE NaCl 3,5% DO SISTEMA EM ESTUDO.

t (min)	Lixamento 200			Lixamento 400			Lixamento 800		
	pH	T (°C)	[O ₂] mg/L	pH	T (°C)	[O ₂] mg/L	pH	T (°C)	[O ₂] mg/L
0	7,0	25,0	6,1	7,0	25,0	5,7	7,0	25,0	5,9
05	6,9	25,0	5,0	7,0	25,0	4,9	6,9	25,0	4,6
10	7,0	25,0	4,4	7,0	25,0	4,0	7,0	25,0	4,1
15	7,0	25,0	3,7	7,0	25,0	3,3	7,0	25,0	3,6
20	7,0	25,0	2,0	7,0	25,0	2,1	7,0	25,0	2,1
25	6,9	25,0	1,1	6,9	25,0	1,0	7,0	25,0	1,2
30	7,0	25,0	0,1	7,0	25,0	0,2	7,0	25,0	0,1

*Gotejamento de NaHCO₃ 1,0 mol/L para tamponar o sistema em $7,0 \pm 0,10$.

Os resultados médios obtidos para o sistema em estudo nos diferentes regimes de escoamento e nos diferentes lixamentos são apresentados nas Figuras 64 a 70 e nas Tabelas 10, 11 e 12. A compilação dos resultados é apresentado na Figura 71.

FIGURA 64 - CURVAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP) OBTIDAS PARA AS 3 MEDIDAS EFETUADAS PARA O SISTEMA COM SOLUÇÃO DE NaCl 3,5% SATURADO COM CO₂ TAMPONADO EM pH = 7,0.

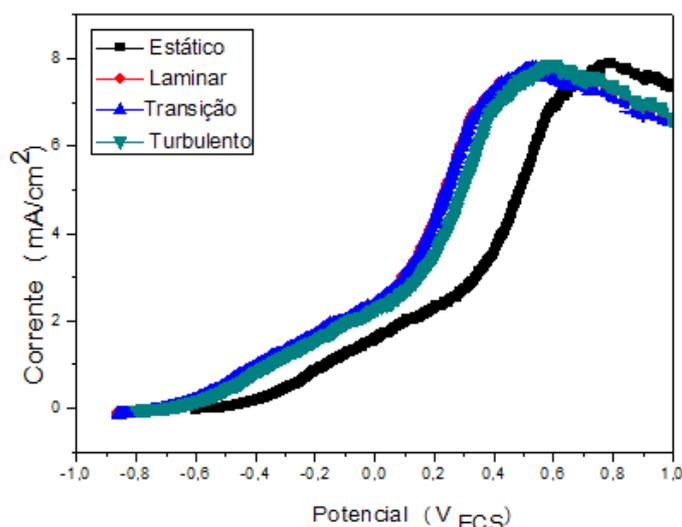


As curvas de potencial de circuito aberto demonstram uma ótima reprodutibilidade entre as medidas realizadas e a estabilidade do sistema em estudo. Comparando – se com as curvas de OCP para a solução de cloreto de sódio com pH=3,5 o potencial de corrosão obtido apresentou uma

significativa redução, passando de -550 mV para o aço carbono em meio de solução de NaCl 3,5% com pH ácido para -725 mV para o aço carbono em meio de solução de NaCl com pH neutro, indicando o aumento de reatividade pelo aumento na concentração de íons $[Fe^{2+}]$ disponíveis em solução. Para o sistema de aço carbono em meio neutro/básico espera-se taxas de corrosão menores de forma comparativa com a sistema aço carbono em meio ácido. Devido a possibilidade de formação da camada protetora de carbonato de ferro.

As curvas de polarização são apresentadas na Figura 65, onde empregou-se uma polarização de -1000 mV a 1000 mV em relação ao eletrodo de referência. Nesta etapa do estudo o lixamento foi realizado com lixa 200 e o pH da solução de cloreto de sódio foi mantida em 7,0 em todo o experimento. As curvas de Tafel são apresentadas na Figura 66.

FIGURA 65 - CURVA DE POLARIZAÇÃO NOS REGIMES DE ESCOAMENTO: ESTÁTICO, LAMINAR, TRANSIÇÃO E TURBULENTO PARA O SISTEMA AÇO CARBONO EM MEIO DE SOLUÇÃO DE NaCl 3,5% SATURADO COM CO_2 . ELETRODO DE AÇO CARBONO AISI 1020 LIXADO COM LIXA 200, TAMPONADO EM pH =7,0.



Analisando-se a Figura 65 observa-se que as curvas de polarização mostram um perfil diferente das curvas apresentadas para solução de NaCl 3,5% com pH de 3,5. Verifica-se nas curvas de polarização um início de formação de um pico de passivação que é característico de formação de filme protetor sobre a superfície do aço carbono. Para este sistema espera-se uma redução na taxa de corrosão. Os resultados são apresentados na Tabela 10.

FIGURA 66 - MÉTODO DA EXTRAPOLAÇÃO DA RETA DE TAFEL, SISTEMA AÇO CARBONO EM MEIO DE SOLUÇÃO DE NaCl 3,5% SATURADO COM CO₂ TAMPONADO EM pH= 7,0. ELETRODO DE AÇO CARBONO AISI 1020 LIXADO COM LIXA 200. NOS REGIMES DE ESCOAMENTO: ESTÁTICO, LAMINAR, TRANSIÇÃO E TURBULENTO.

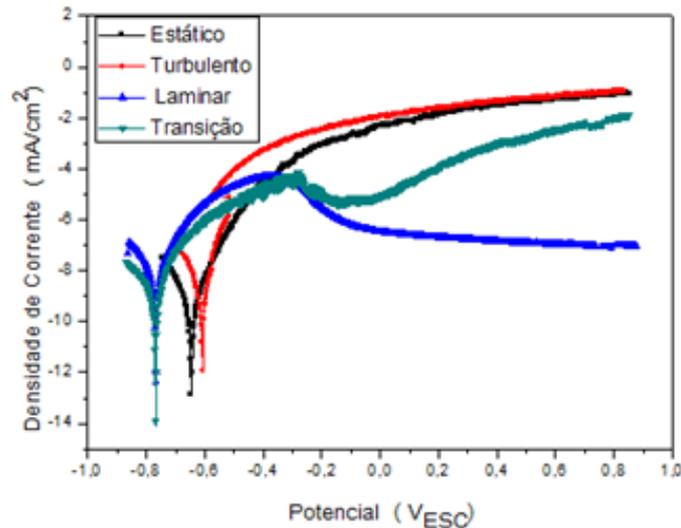


TABELA 10 – RESUMO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PELO MÉTODO DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR PARA O SISTEMA EM ESTUDO NOS DIFERENTES REGIMES DE ESCOAMENTO PARA O AÇO CARBONO LIXADO COM LIXA 200, EM MEIO DE NaCl 3,5% TAMPONADO EM pH = 7,0 RESULTADOS MÉDIOS DE UMA TRIPLICATA DE ENSAIOS.

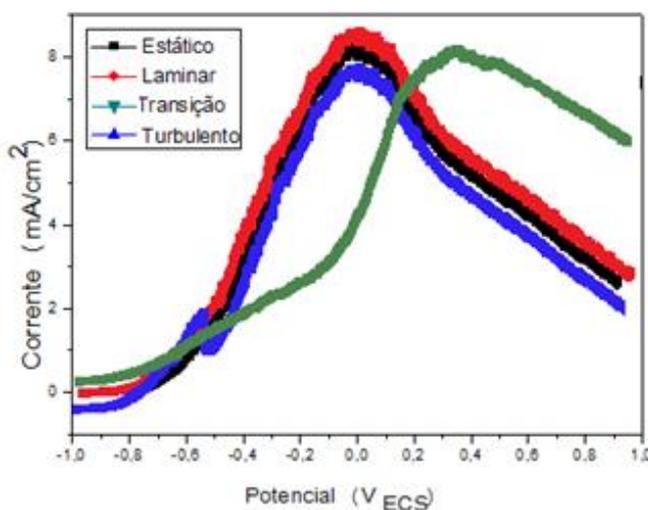
	Estático	Laminar	Transição	Turbulento
$E_{corr} (i=0)$ mV	-653	-776	-777	-601
R_p ($\Omega \cdot cm^2$)	613,1	566,4	350,6	446,9
β_a (mV/dec.)	23,5	33,9	64,1	53,2
β_c (mV/dec.)	-50,4	-51,4	-82,8	-81,2
Taxa de cor. (mm/ano)	1,4	2,8	5,0	3,5
Desvio Padrão	0,08	0,01	0,02	0,03

Comparando – se a Tabela 10 com os demais resultados obtidos para o sistema com pH = 3,5 ocorreu uma queda nas taxas de corrosão. Isso está de acordo com o diagrama de Pourbaix que demonstra em pH=7,0 o filme de carbonato de ferro - FeCO₃ é estável. Para o sistema estático o filme protetor de carbonato de ferro permanece precipitado sobre o aço carbono diminuindo a taxa inicial de corrosão do sistema, oferecendo barreira difusional para as espécies que promovem as reações de corrosão e ainda cobrindo a superfície do metal. À medida que ocorre o incremento de fluxo a taxa de corrosão aumenta, demonstrando a fragilidade do filme. Para o regime de escoamento de transição

observa-se na Figura 66 que na reta de Tafel não há uma zona de passivação, ou seja, a dissolução do aço é constante, indicando a ausência da camada protetora.

Fez-se novamente as curvas de polarização mas nesta etapa do estudo o lixamento foi realizado com lixa 400. Nas Figuras 67 e 68 são apresentadas as curvas de polarização onde empregou-se uma polarização de -1000 mV a 1000 mV em relação ao eletrodo de referência, as curvas de Extrapolação da Reta de Tafel, respectivamente. Os resultados obtidos para o sistema em estudo nos diferentes regimes de escoamento são apresentados na Tabela 11.

FIGURA 67 - CURVA DE POLARIZAÇÃO NOS REGIMES DE ESCOAMENTO: ESTÁTICO, LAMINAR, TRANSIÇÃO E TURBULENTO PARA O SISTEMA AÇO CARBONO EM MEIO DE SOLUÇÃO DE NaCl 3,5% SATURADO COM CO₂. ELETRODO DE AÇO CARBONO AISI 1020 LIXADO COM LIXA 400, TAMPONADO EM pH = 7,0.



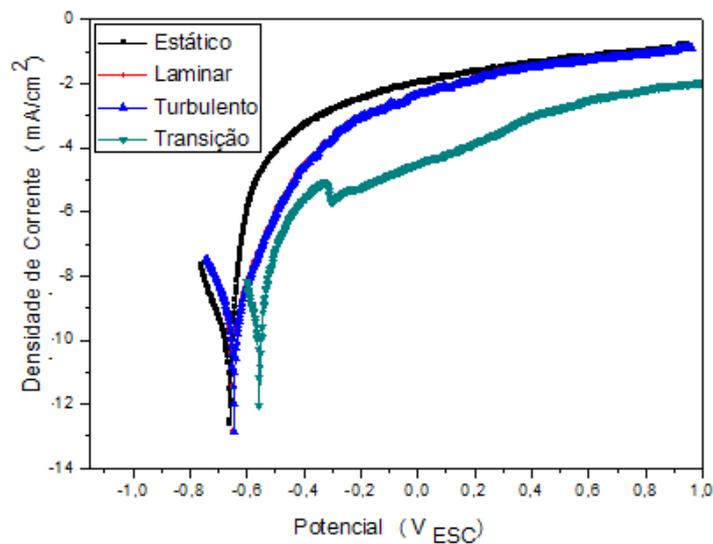
Observa-se na Figura 67 que no regime de transição existe uma dificuldade maior em formar o pico de passivação sugerindo a baixa formação da camada protetora de FeCO₃ e possivelmente resultando num pico para a taxa de corrosão.

Os resultados que são apresentados de forma comparativa na Tabela 11 indicaram que na região de transição as espécies de Fe²⁺ e CO₃²⁻ começam a experimentar um movimento de rotação (formação de micro vórtices), que dificulta a formação da camada protetora de FeCO₃ e resulta num pico para a taxa de corrosão.

Observando as retas de Tafel apresentadas na Figura 68 observa-se que novamente para o escoamento em regime de transição a dissolução do aço carbono é constante, indicando a ausência da camada protetora. Para os sistemas estático e laminar o filme protetor de carbonato de ferro permanece precipitado sobre o aço carbono diminuindo a taxa de corrosão do sistema.

Quando ocorre um aumento na velocidade superficial o escoamento em regime turbulento é atingido. Nesta condição, originam-se duas regiões distintas: uma próxima da parede do eletrodo e outra envolvendo o restante do fluido. Na fina região adjacente a fronteira metal/fluido, denominada camada limite hidrodinâmica, ocorre um efeito de frenagem das moléculas, ou seja, nesta região e escoamento permanece laminar. Logo as taxas de corrosão de ambos os escoamentos (laminar e turbulento) se assemelham.

FIGURA 68 - MÉTODO DA EXTRAPOLAÇÃO DA RETA DE TAFEL, SISTEMA AÇO CARBONO EM MEIO DE SOLUÇÃO DE NaCl 3,5% SATURADO COM CO₂ TAMPONADO EM pH= 7,0. ELETRODO DE AÇO CARBONO AISI 1020 LIXADO COM LIXA 400, NOS REGIMES DE ESCOAMENTO: ESTÁTICO, LAMINAR, TRANSIÇÃO E TURBULENTO.



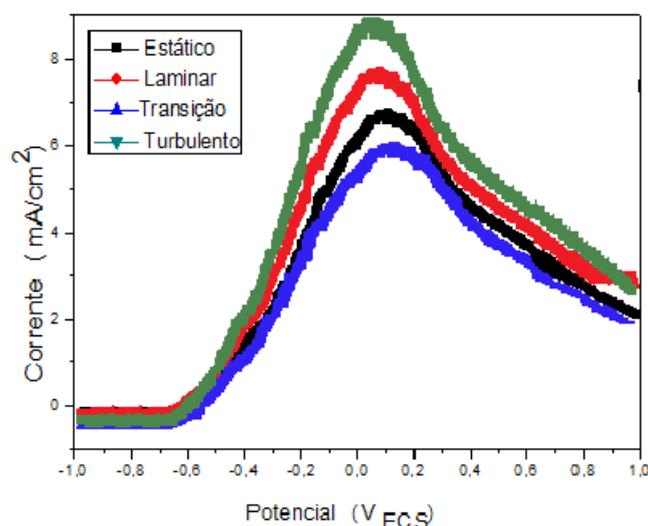
Pode-se verificar na Figura 68 que a partir de um certo potencial as retas de Tafel para ambos os escoamentos (estático, laminar e turbulento) se sobrepõem. Confirmando a influência da camada limite no mecanismo de corrosão do aço carbono.

TABELA 11 – RESUMO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PELO MÉTODO DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR PARA O SISTEMA EM ESTUDO NOS DIFERENTES REGIMES DE ESCOAMENTO PARA O AÇO CARBONO LIXADO COM LIXA 400, EM MEIO DE NaCl 3,5% TAMPONADO EM pH=7,0 RESULTADOS MÉDIOS DE UMA TRIPLICATA DE ENSAIOS.

	Estático	Laminar	Transição	Turbulento
$E_{corr} (i=0)$ mV	-653	-656	-557	-651
R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	690,1	559,6	345,3	440,2
β_a (mV/dec.)	23,5	43,8	53,9	65,2
β_c (mV/dec.)	-30,5	-60,4	-82,2	-73,7
Taxa de cor. (mm/ano)	1,0	3,0	8,0	5,0
Desvio Padrão	0,02	0,05	0,09	0,01

Fez-se novamente as curvas de polarização mas nesta etapa do estudo o lixamento foi realizado com lixa 800. Nas Figuras 69 e 70 são apresentadas as curvas de polarização onde empregou-se uma polarização de -1000 mV a 1000 mV em relação ao eletrodo de referência, as curvas de Extrapolação da Reta de Tafel, respectivamente. Os resultados obtidos para o sistema em estudo nos diferentes regimes de escoamento são apresentados na Tabela 12.

FIGURA 69 - CURVA DE POLARIZAÇÃO NOS REGIMES DE ESCOAMENTO: ESTÁTICO, LAMINAR, TRANSIÇÃO E TURBULENTO PARA O SISTEMA AÇO CARBONO EM MEIO DE SOLUÇÃO DE NaCl 3,5% SATURADO COM CO₂. ELETRODO DE AÇO CARBONO AISI 1020 LIXADO COM LIXA 800, TAMPONADO EM pH = 7,0.

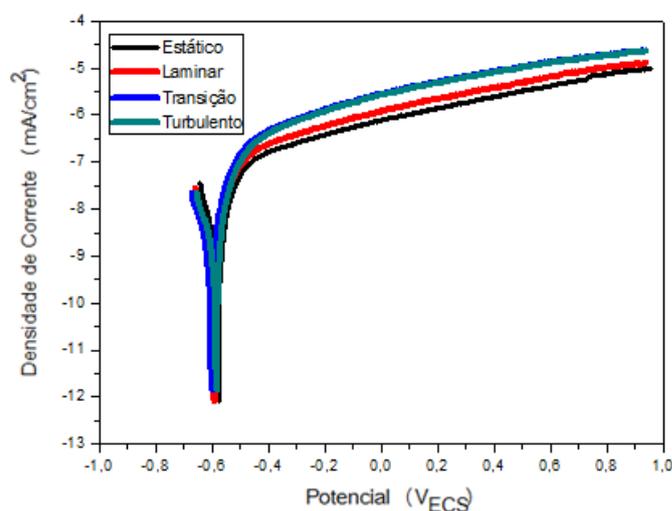


Na corrosão do aço carbono em meios saturados com CO₂ o mecanismo predominante é o mecanismo de dissolução - precipitação. Segundo o diagrama de Pourbaix em pH=7,0 a formação de um filme protetor de carbonato de ferro é possível e estável. A Onde o ferro sofre uma dissolução formando íons Fe²⁺ que permanecem disponíveis em solução. Os íons de ferro em solução reagem com os íons bicarbonato HCO₃⁻ precipitando um filme protetor de carbonato de ferro (FeCO₃) sobre a superfície metálica.

Para superfícies mais rugosas a camada protetora de carbonato de ferro tem maior facilidade de precipitação e permanência sobre a superfície do aço. Logo observa-se picos de passivação para todos os diferentes regimes de escoamento de fluido apresentados na Figura 69. Nas retas de Tafel apresentadas na Figura 70 observa-se uma tendência para todos os diferentes regimes de escoamento demonstrando a estabilidade da camada protetora de carbonato formada.

Com os resultados obtidos nesta etapa do estudo, pode-se concluir que, os regimes de escoamento de fluido estático e laminar são os que favorecem a supersaturação do sistema em íons Fe²⁺. Logo, para estes regimes de escoamento mensurou-se as menores taxas de corrosão.

FIGURA 70 - MÉTODO DA EXTRAPOLAÇÃO DA RETA DE TAFEL, SISTEMA AÇO CARBONO EM MEIO DE SOLUÇÃO DE NaCl 3,5% SATURADO COM CO₂ TAMPONADO EM pH=7,0. ELETRODO DE AÇO CARBONO AISI 1020 LIXADO COM LIXA 800. NOS REGIMES DE ESCOAMENTO: ESTÁTICO, LAMINAR, TRANSIÇÃO E TURBULENTO.



No regime de escoamento de transição e turbulento os íons Fe²⁺ são carregados para longe na superfície metálica, dificultando o efeito de supersaturação, o que implica na formação irregular da camada protetora de carbonato de ferro. Neste caso o efeito de barreira difusional fica prejudicada e áreas anódicas ficam expostas ao meio corrosivo. Para o regime de transição a supersaturação de íons Fe²⁺ é especialmente difícil de ser alcançado, devido a formação dos micro vórtices e pela ausência de uma significativa camada limite. Logo, taxas maiores de corrosão foram mensuradas para o regime de transição.

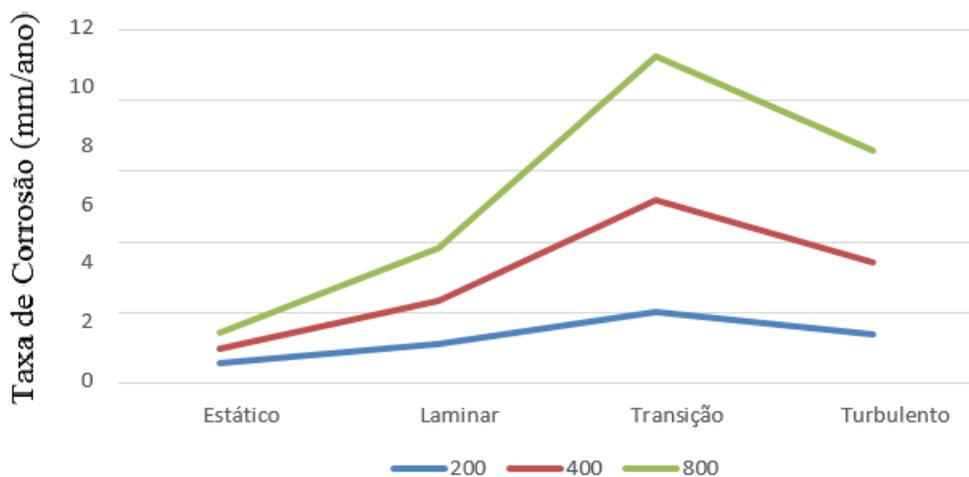
TABELA 12 – RESUMO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PELO MÉTODO DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR PARA O SISTEMA EM ESTUDO NOS DIFERENTES REGIMES DE ESCOAMENTO PARA O AÇO CARBONO LIXADO COM LIXA 800 EM MEIO DE NaCl 3,5% TAMPONADO EM pH=7,0 RESULTADOS MÉDIOS DE UMA TRIPLICATA DE ENSAIOS.

	Estático	Laminar	Transição	Turbulento
E _{corr} (i=0) mV	-628	-630	-633	-636
R _p (Ω.cm ²)	719,5	551,4	430,8	533,2
β _a (mV/dec.)	21,4	33,6	54,5	65,2
β _c (mV/dec.)	-39,5	-67,4	-81,3	-63,3
Taxa de cor. (mm/ano)	1,2	3,8	10,1	7,9
Desvio Padrão	0,01	0,03	0,05	0,02

Para o sistema aço carbono em meio de NaCl 3,5% saturado com CO₂ com pH neutro a maior taxa de corrosão mensurada foi para o regime de transição e a superfície do aço lixada com lixa 800,

comprovando a influência da rugosidade da superfície do aço e a interação da superfície do eletrodo com o fluido pela modificação das condições de fluxo.

FIGURA 71 - TAXA DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DO LIXAMENTO APLICADO NA SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO (200, 400 E 800) EM MEIO DE NaCl 3,5% TAMPONADO EM pH=7,0.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR (2017)

Nesta etapa do estudo comprovou-se que as variáveis: pH do meio, rugosidade superficial e escoamento do fluido interferem significativamente na corrosão por CO₂, sendo que as mais elevadas taxas de corrosão foram mensuradas em pH ácido, aço carbono lixado com lixa 800 “superfície lisa” e escoamento do fluido na região de transição.

As elevadas taxas de corrosão obtidas nesta etapa do estudo possivelmente são maiores que taxas de corrosão mensuradas em campo. Isso se deve ao fato de ter sido empregado NaCl P.A nos ensaios de laboratório, já em campo, a água de injeção é rica em íons como: Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Sr²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, que podem interagir de positivamente na construção de um filme protetor. Os resultados obtidos ainda estão de acordo com Gulbrandsen et al. (2001) que concluíram a taxa de corrosão diminuí com o aumento da concentração de cloreto, pela diminuição da solubilidade do CO₂ em solução. Os autores concluíram que o aumento da concentração de Cl⁻ influencia tanto as reações anódicas quanto as reações catódicas e a taxa de corrosão é máxima em torno de 3% NaCl.

5.2 – RESULTADOS DA INFLUÊNCIA DO pH NA CORROSÃO DO AÇO CARBONO

5.2.1 - Medidas eletroquímicas e caracterização do filme formado sobre a superfície do aço carbono

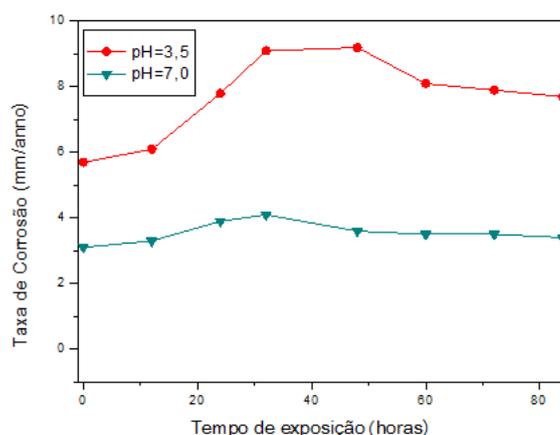
Para comprovar o efeito do pH da solução no processo corrosivo do aço carbono em períodos maiores de exposição, montou-se novamente o sistema eletroquímico. A montagem é a mesma dos experimentos anteriores já apresentada na Figura 46, a célula eletroquímica é a mesma usada anteriormente já apresentada na Figura 41. Nesta etapa do estudo manteve-se constante o regime de escoamento do fluido, optou-se em trabalhar em regime laminar, por uma limitação do equipamento. Mante-se o lixamento da superfície do aço carbono fixo, optou-se pelo lixamento final com lixa 800, devido à dificuldade de formação da camada protetora de carbonato de ferro, neste caso a supersaturação mostra-se uma variável importante a ser estudada.

Realizou-se medidas eletroquímicas de OCP e de RPL para o sistema aço carbono em meio de cloreto de sódio 3,5% saturado com CO₂ para posterior cálculo da taxa de corrosão ao longo de 84 horas de acompanhamento. Testou-se o aço carbono em duas condições distintas de pH, meio ácido e meio neutro a cada 12 horas. Os testes foram realizados em triplicata e os resultados são apresentados na Figura 72.

A corrosão do aço carbono por CO₂ em meio aquoso é um processo eletroquímico envolvendo a dissolução anódica do ferro, mostrada na Equação (13). Observando-se a Figura 72 pode-se afirmar que em ambas as condições de pH na fase inicial ocorre mais acentuadamente a dissolução eletroquímica do ferro no aço, aumentando a oferta inicial de espécies Fe²⁺ para a solução. Neste processo expõe-se um filme de carbeto de ferro (Fe₃C) também chamado de cementita, que é a parte não corroída do aço e atua como catodo. Isto aumenta a supersaturação local dos íons ferro e pode facilitar a formação do filme de carbonato de ferro ancorando seus cristais precipitados na superfície metálica, cuja reação é apresentada na Equação (16).

Para efeito comparativo empregou-se a norma ASTM G1-03 para determinação da perda de massa no processo corrosivo. De forma a confrontar os resultados obtidos por técnicas eletroquímicas. O procedimento descrito na norma ASTM G1-03 envolve perda de massa, logo faz-se necessário a determinação da massa inicial do corpo de prova.

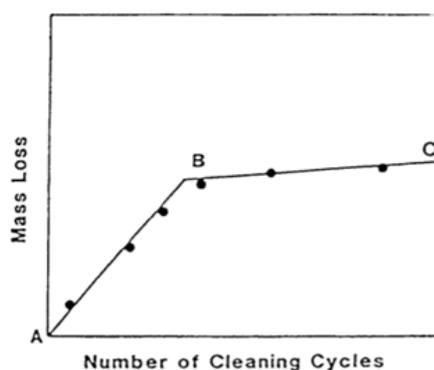
FIGURA 72 – CURVAS DE TAXA DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH. TEMPO TOTAL DE EXPOSIÇÃO 84 HORAS.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR (2017)

Após todos os ensaios eletroquímicos observa-se a formação de produtos de corrosão sobre a superfície metálica do corpo de prova. Para determinação dos danos causados à superfície do metal, é necessário retirar os produtos de corrosão com a solução de Clarke previamente preparada. O tempo necessário de imersão do corpo de prova na solução de Clarke é variável para diferentes amostras metálicas. Assim se faz necessário várias pesagens até se obter massa constante. Conforme apresentado na Figura 73.

FIGURA 73- PERDA DE MASSA DEVIDO À FORMAÇÃO DE PRODUTOS DE CORROSÃO

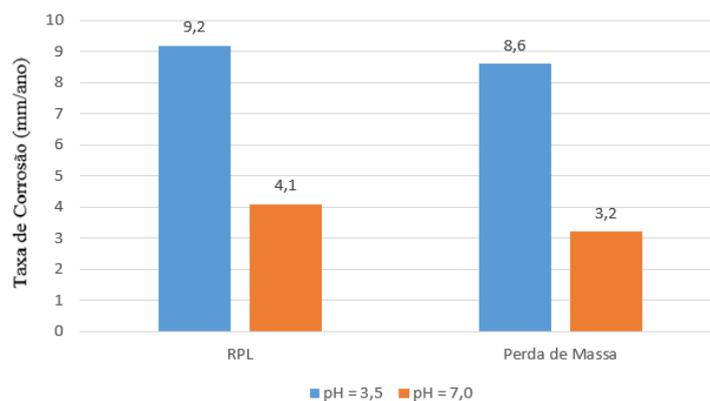


FONTE: ASTM G1-03, 1993.

Com o corpo de prova “limpo” realiza-se a pesagem para determinação do peso final. Logo obtém-se a perda de massa do processo. Técnicas como MEV auxiliam na determinação dos danos e na caracterização do mecanismo de corrosão. Em relação à taxa de corrosão do aço carbono em meio de cloreto de sódio saturado com CO_2 em diferentes condições de pH, observa-se que o processo

corrosivo é mais severo na solução com pH ácido, cujo pico de corrosão é de 9,2 mm/ano. Calculando por perda de massa NORMA ASTM G1-03 o resultado é 8,6 mm/ano. Em comparação com a mesma solução com pH neutro, a taxa verificada foi de 4,1 mm/ano, que calculado por perda de massa NORMA ASTM G1-03 dá um resultado de 3,2 mm/ano conforme apresenta-se na Figura 74.

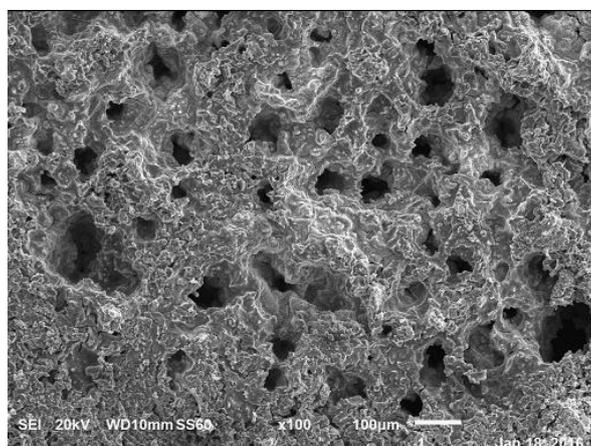
FIGURA 74 – COMPARATIVO DAS TAXAS DE CORROSÃO PELOS MÉTODOS DE RPL E PERDA DE MASSA PARA DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR (2017)

Quando ocorre a dissolução anódica do aço, com a exposição do carboxeto de ferro em meio ácido, a reação de dissolução continua ocorrendo no interior da rede de carboxeto, pois é termodinamicamente favorável devido a acidificação local, dificultando a precipitação do filme de carbonato de ferro. Forma-se assim um filme irregular, com regiões não preenchidas resultando na exposição da superfície metálica e no aumento da taxa de corrosão. São evidenciados ataques localizados como apresentado na Figura 75.

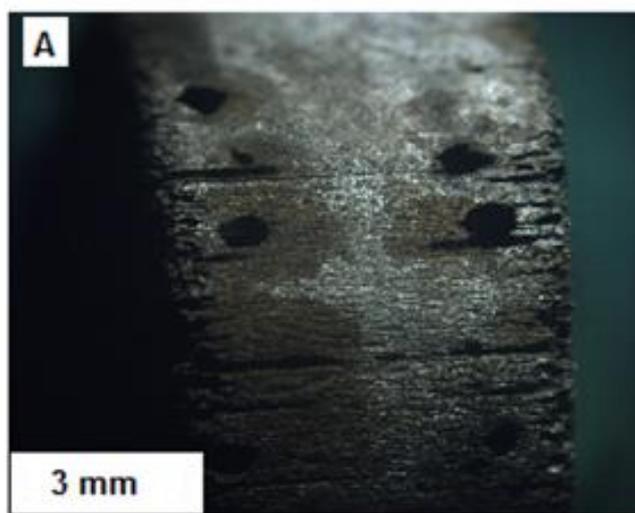
FIGURA 75 – FORMAÇÃO DE PITES NA SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO EXPOSTA A MEIO ÁCIDO, APÓS 84 HORAS DE EXPOSIÇÃO.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR (2016)

A superfície do aço carbono após a remoção do produto de corrosão formado em meio ácido, utilizando solução Clarke conforme ASTM G1-03 é mostrada na Figura 76. Evidencia-se um processo corrosivo severo com predomínio do mecanismo de corrosão por frestas e a formação de pites, comprovando a ausência da camada protetora.

FIGURA 76 – SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO APÓS A RETIRADA DO PRODUTO DE CORROSÃO FORMADO EM MEIO ÁCIDO. A: VISTA LATERAL DO ELETRODO DE TRABALHO CILÍNDRICO.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR (2017)

Na corrosão por pite a perda de massa na superfície do aço é pouco significativa, por envolver pequenas áreas do metal ou liga metálica. Isso explica a pequena taxa de corrosão mensurada na primeira hora de experimento em solução ácida. Ao passar do tempo o processo se intensifica e taxas maiores são registradas.

A diminuição da taxa de corrosão observada na Figura 72 ao final do experimento, deve-se possivelmente à supersaturação dos íons ferro na superfície do aço carbono, ele se precipita na superfície do metal, formando um filme pouco protetor, que restringe parcialmente o fluxo de íons $[\text{Fe}^{2+}]$.

O FeCO_3 reduz a taxa de corrosão pela redução e selamento da porosidade do filme de Fe_3C . Isto restringe os fluxos de difusão das espécies envolvidas nas reações eletroquímicas diminuindo a taxa de corrosão e mantendo-a aproximadamente constante em relação ao tempo, ou seja, estabeleceu-se um equilíbrio químico. A equação do equilíbrio para a reação de formação do carbonato de ferro é a Equação (46).

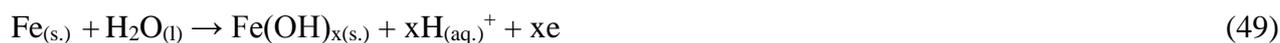
$$K_c = \frac{[\text{FeCO}_3]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{Fe}^{2+}]} \quad (46)$$

Pela equação pode-se dizer que após estabelecido o equilíbrio químico a taxa de dissolução do ferro é igual a taxa de precipitação do carbonato de ferro.

O principal filme que pode crescer sobre o aço carbono em meios saturados com CO_2 é o carbonato de ferro. Contudo para ambiente neutro ou básico a concentração de OH^- favorece a reação (NESIC, et al., 2011):

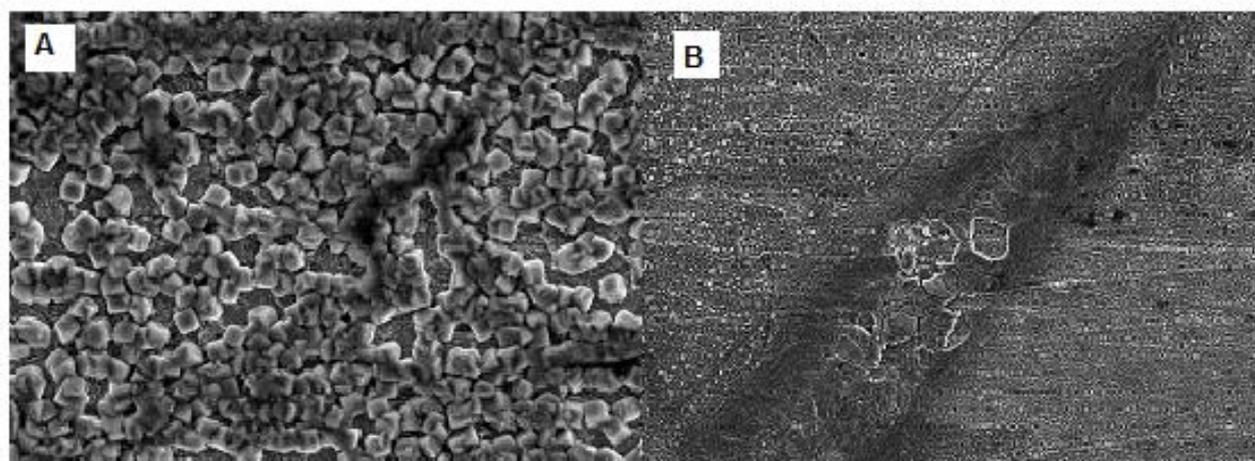


As reações de oxidação do ferro formam hidróxido de ferro ou óxidos de ferro (NESIC, et al., 2011).



A ação protetora do filme de carbonato de ferro é reforçada pela característica passivante dos óxidos. Logo, baixas taxas de corrosão são mensuradas se comparados ao meio ácido. Esta redução em parte deve-se a mudança de mecanismo por pite em pH ácido, para o mecanismo de corrosão por placas em $\text{pH}=7,0$ conforme pode ser evidenciado na Figura 77.

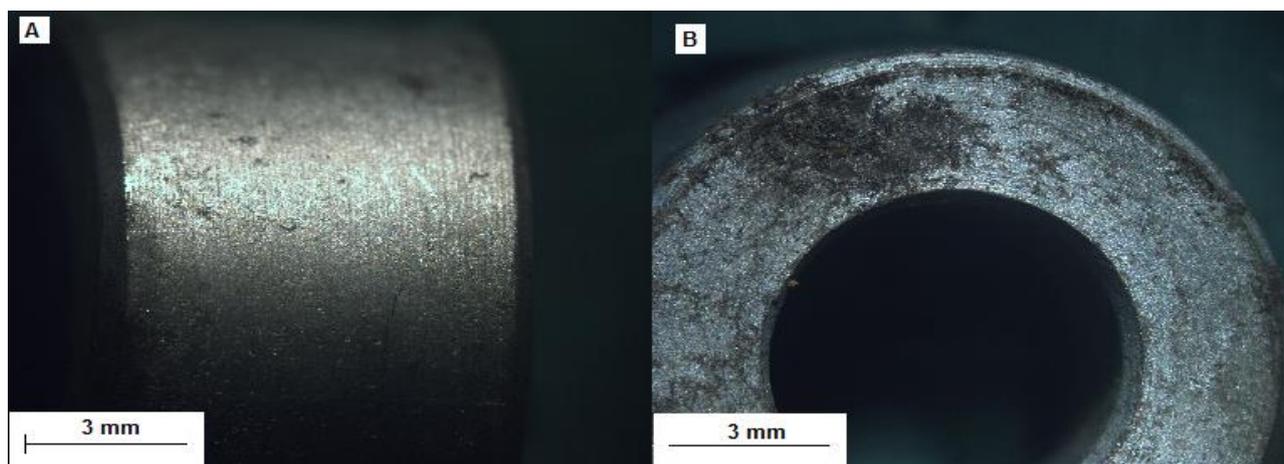
FIGURA 77 – A: FORMAÇÃO DO FILME DE CARBONATO DE FERRO NA SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO. B: EFEITO DE DESPLACAMENTO DA PELÍCULA PROTETORA DE CARBONATO DE FERRO.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR (2016)

A superfície do aço carbono após removido o produto de corrosão formado em meio neutro utilizando solução Clarke conforme ASTM G1-03 é apresentado na Figura 78. Evidencia-se uma superfície pouco atacada comprovando o caráter protetor da película de carbonato de ferro que havia se formado sobre a superfície metálica.

FIGURA 78 – SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO APÓS A RETIRADA DO PRODUTO DE CORROSÃO FORMADO EM MEIO NEUTRO. A: VISTA LATERAL DO ELETRODO DE TRABALHO CILÍNDRICO B: VISTA DE TOPO DO ELETRODO DE TRABALHO CILÍNDRICO.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR (2016)

Pode-se verificar também que para tempos mais longos de exposição do aço ao meio corrosivo, o filme formado tende a oferecer maior proteção ao aço carbono.

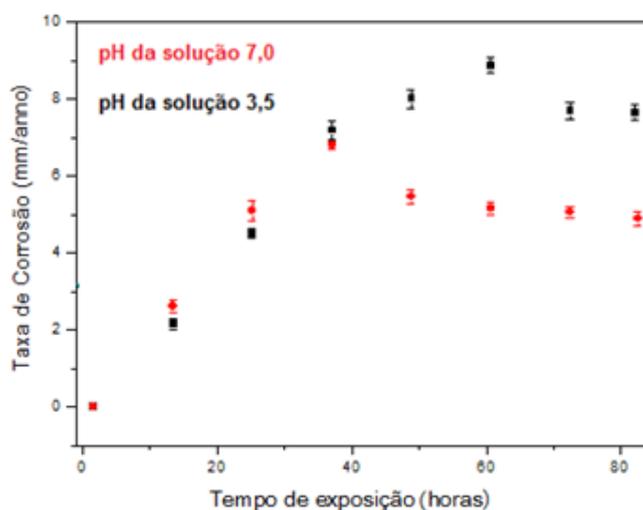
5.2.2 - Análise espectrofotométrica

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro FEMTO 600 Plus. Utilizou-se 2 mL de amostra de solução coletada da célula eletroquímica imediatamente após a realização das medidas eletroquímicas. Os resultados médios com os respectivos desvios padrão são apresentados na Figura 79. Através da taxa de perda de massa de ferro para a solução de cloreto de sódio saturado com CO₂, pode-se comprovar o mecanismo de dissolução - precipitação do aço carbono.

A análise espectrofotométrica mostrou-se um método auxiliar eficiente para acompanhamento de íons [Fe²⁺] em solução. Tanto na determinação inicial quanto no acompanhamento do aumento da concentração dos íons [Fe²⁺] em solução ao longo do experimento.

Os resultados obtidos são coerentes e complementares às taxas de corrosão obtidas pela aplicação de técnicas eletroquímicas.

FIGURA 79 - CURVA DE CONCENTRAÇÃO DE ÍONS FERRO [Fe²⁺] (mg/L) EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH, OBTIDAS POR ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR (2016)

De forma comparativa, medidas eletroquímicas *versus* análise espectrofotométrica, existem algumas diferenças entre os resultados, isso deve-se ao fato de que análise espectrofotométrica determina somente os íons ferro em solução, e não o ferro que se encontra na forma de óxidos, de carbonatos ou em forma de precipitados em solução conforme podem ser visualizados na Figura 80 após algumas horas de experimento, sobretudo após 48 horas de acompanhamento.

FIGURA 80 - SOLUÇÃO DE NaCl 3,5% SATURADA COM CO₂ pH 3,5 COM ÍONS FERRO. AMOSTRA 1: 0 HORA; AMOSTRA 2: 12 HORAS; AMOSTRA 3: 24 HORAS; AMOSTRA 4: 36 HORAS; AMOSTRA 5: 48 HORAS.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR (2016)

A análise espectrofotométrica é eficiente na comprovação do aumento da disponibilidade dos íons [Fe²⁺] em solução ao longo do experimento, assim como na determinação inicial da concentração de ferro na solução.

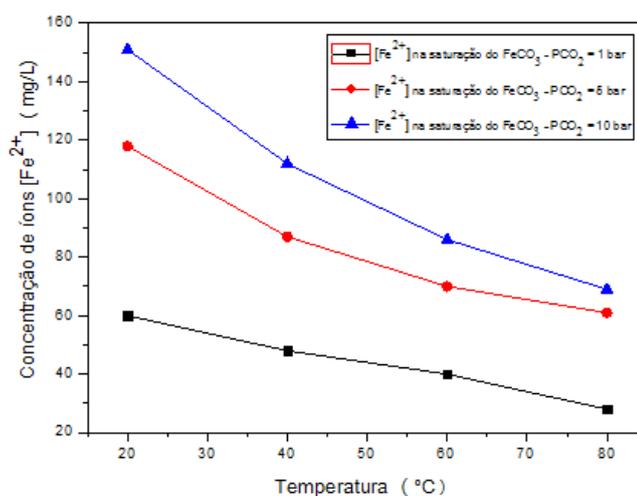
5.3 – AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA SUPERSATURAÇÃO NA CORROSÃO DO AÇO

A determinação inicial da concentração de íons $[\text{Fe}^{2+}]$ foi feita utilizando um espectrofotômetro FEMTO 600 devidamente calibrado. A concentração de $[\text{CO}_3^{2-}]$ é conhecida e tabelada para diferentes temperaturas. O produto de solubilidade (KPS) do carbonato de ferro também tem valor conhecido conforme apresentado no Anexo 4.

Logo pode-se determinar a supersaturação de íons Fe^{2+} que resultam na formação/dissolução/precipitação do carbonato de ferro pela Equação (18) em função da temperatura e da pressão parcial de CO_2 . Os resultados são apresentados na Figura 80.

A temperatura do laboratório é mantida constante em 25 °C. Durante a realização dos experimentos pode-se considerar a pressão parcial de dióxido de carbono ($p\text{CO}_2$) 1 bar. Nestas condições utilizando as curvas da Figura 81 tem-se que a concentração teórica ideal para a formação do carbonato de ferro é de 50 mg/L ou 50 ppm de íons $[\text{Fe}^{2+}]$.

FIGURA 81- SUPERSATURAÇÃO DE ÍONS $[\text{Fe}^{2+}]$ PARA FORMAÇÃO DO CARBONATO DE FERRO EM DIFERENTES TEMPERATURAS.



FONTE: PLANILHA EXPERIMENTAL DESENVOLVIDA PELA UNIVERSIDADE DE OHIO.

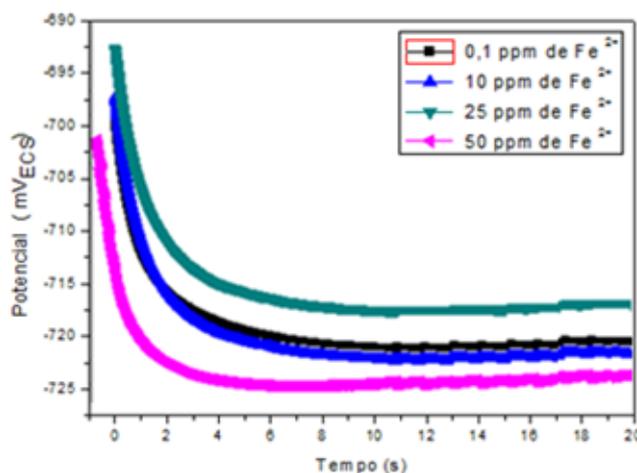
Para comprovar-se experimentalmente a concentração ideal de íons $[\text{Fe}^{2+}]$ para formação do carbonato de ferro e verificar/comprovar o efeito da supersaturação desses íons, montou-se novamente o sistema eletroquímico. A montagem é a mesma dos experimentos anteriores já apresentada na Figura 46, a célula eletroquímica é a mesma usada anteriormente, já apresentada na Figura 41. Nesta etapa do estudo manteve-se constante o regime de escoamento do fluido, optou-se em trabalhar em regime laminar, por uma limitação do equipamento. A temperatura foi mantida constante em 25 °C, e a concentração de oxigênio foi controlada próximo de zero pelo borbulhamento constante do gás de

CO₂. A rugosidade superficial do aço carbono foi mantida fixa, optou-se pelo lixamento final com lixa 800. O pH da solução foi mantido em $3,5 \pm 0,10$.

Optou-se em trabalhar com pH=3,5 para comprovar que a supersaturação de íons [Fe²⁺] é uma importante variável na formação do carbonato de ferro. Realizou-se experimentos com concentração inicial de: 0,1 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm para sistema com pH= $3,5 \pm 0,10$ que, de acordo com o diagrama de POURBAIX, apresenta condições termodinamicamente pouco favoráveis para formação de filme de carbonato de ferro.

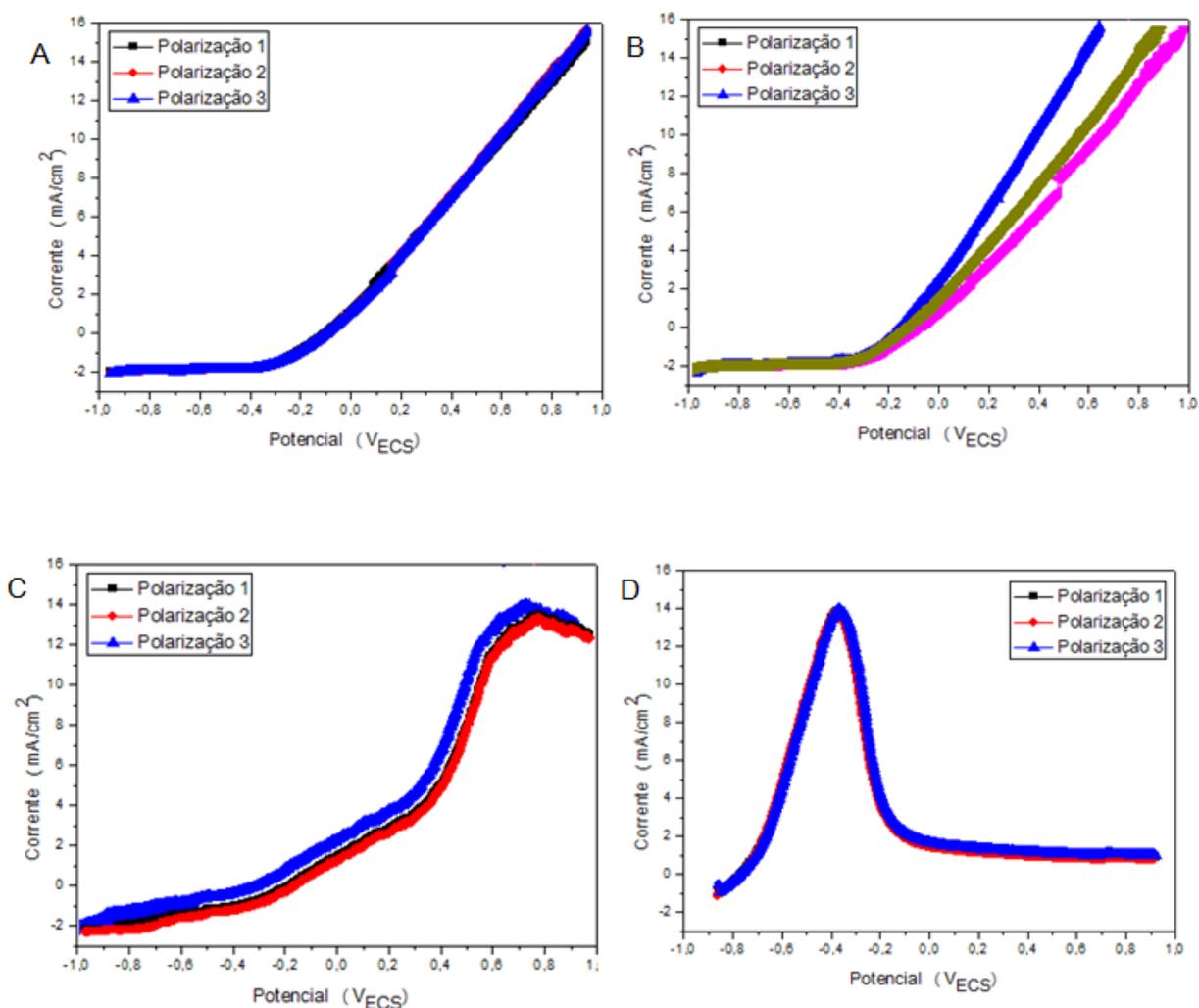
Inicialmente foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto – OCP, que visam determinar o potencial de corrosão – E_{corr} do aço carbono no sistema de estudo. Fez-se polarização de 1000 mV a -1000 mV e depois empregou-se o método da resistência à polarização linear (RPL), em intervalo suficiente para identificação do comportamento linear em torno do E_{corr}, de -20 mV a 20 mV em relação ao E_{corr} e aplicou-se o método da extrapolação da reta de Tafel após 4 horas de exposição do aço ao meio. Todas as medidas foram realizadas em triplicata para posterior tratamento estatístico. Os resultados são apresentados na Tabela 13 e nas Figuras 82 à 92.

FIGURA 82 - CURVAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP) OBTIDAS PARA AS 3 MEDIDAS EFETUADAS PARA O SISTEMA COM SOLUÇÃO DE NaCl 3,5% SATURADO COM CO₂ pH=3,5 COM LIXAMENTO 800, COM SATURAÇÕES DE ÍONS [Fe²⁺] 0,1 PPM, 10 PPM, 25 PPM E 50 PPM.



Analisando as curvas de OCP obtidas verifica-se uma redução no potencial com o incremento dos íons [Fe²⁺], indicando o aumento de reatividade pelo aumento na concentração de íons [Fe²⁺] disponíveis em solução, que possivelmente contribuíram de modo positivo na formação da camada protetora de carbonato de ferro. Na figura 83 são apresentadas as polarizações para as diferentes concentrações de íons [Fe²⁺].

FIGURA 83 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO PARA O SISTEMA AÇO CARBONO EM MEIO DE SOLUÇÃO DE NaCl 3,5% SATURADO COM CO₂. ELETRODO DE AÇO CARBONO AISI 1020 LIXADO COM LIXA 800, pH = 3,5. REGIME DE ESCOAMENTO LAMINAR E TEMPERATURA = 25 °C. A: 0,1 PPM DE ÍONS [Fe²⁺] EM SOLUÇÃO. B: ADIÇÃO DE 10 PPM DE ÍONS [Fe²⁺] EM SOLUÇÃO. C: ADIÇÃO DE 25 PPM DE ÍONS [Fe²⁺] EM SOLUÇÃO. D: ADIÇÃO DE 50 PPM DE ÍONS [Fe²⁺] EM SOLUÇÃO.



Verifica-se que com a adição de 50 ppm de íons [Fe²⁺] ocorre uma mudança no perfil da curva, surgindo um significativo pico de passivação. Espera-se para esse sistema de estudo taxas de corrosão bastante reduzidas, em comparação com as demais condições do estudo realizado.

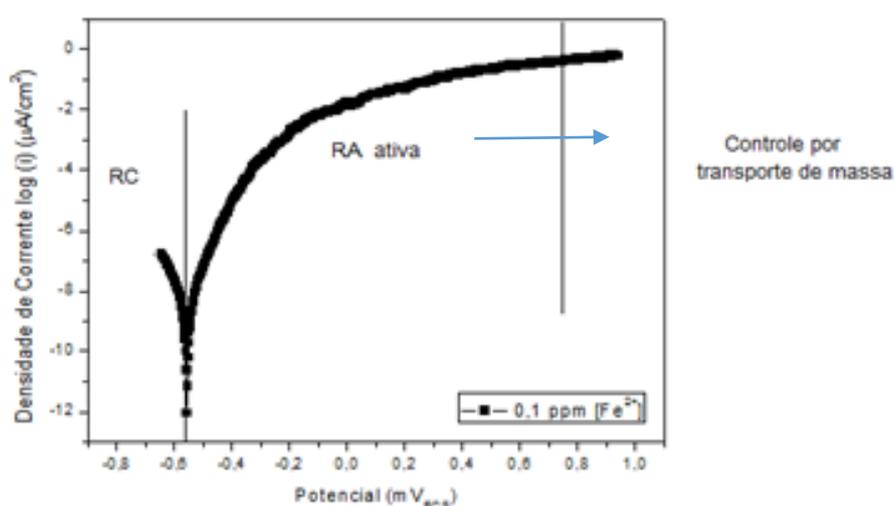
Ao aumentar a disponibilidade inicial de íons ferro em solução ocorre uma redução do processo corrosivo por inibição da reação anódica de dissolução do aço carbono. Com isso observa-se um aumento na resistência à polarização – RP, que indica a resistência do material ao meio corrosivo. A maior resistência à polarização obtida pode estar relacionado ao fato do sistema estar atingindo sua condição de estabilidade pela consolidação de um filme contínuo e passivante de carbonato de ferro.

TABELA 13 – RESUMO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PELO MÉTODO DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR PARA O SISTEMA EM ESTUDO NOS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE $[Fe^{2+}]$ PARA O AÇO CARBONO LIXADO COM LIXA 800 EM MEIO DE NaCl 3,5% pH = $3,5 \pm 0,10$ RESULTADOS MÉDIOS DE UMA TRIPLICATA DE ENSAIOS.

	0,1 ppm $[Fe^{2+}]$	10 ppm $[Fe^{2+}]$	25 ppm $[Fe^{2+}]$	50 ppm $[Fe^{2+}]$
E_{corr} (mV)	-653	-695	-710	-770
R_p ($\Omega.cm^2$)	852,1	997,5	1.533,2	1.968,9
β_a (mV/dec.)	55,1	25,6	20,8	10,5
β_c (mV/dec.)	-75,3	-75,1	-75,5	-75,9
Taxa de cor. (mm/ano)	1,0	0,1	0,08	0,04
Desvio Padrão	0,04	0,02	0,01	0,01

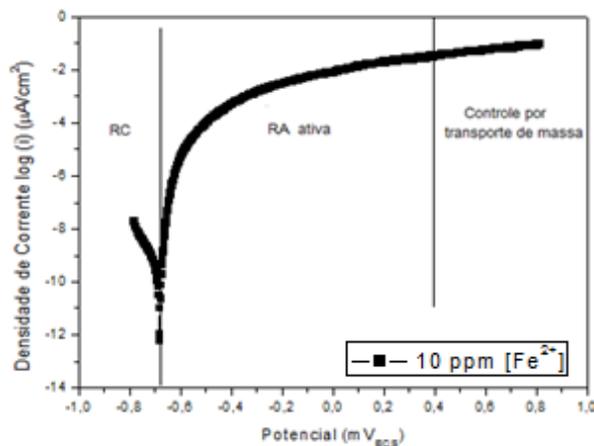
Nas retas de Tafel que serão apresentadas a partir da Figura 84 onde podem ser visualizadas duas regiões distintas a RC – região catódica, onde a taxa de dissolução de metal é baixa, devido a predominância de reações catódicas, como a de evolução de hidrogênio ($2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$). Com o aumento do potencial há reversão de corrente no potencial de corrosão, e a partir daí tem início o trecho anódico RA. A RA é subdividida em RA ativa onde ocorre a dissolução anódica (corrosão) do metal, e RA passiva onde ocorre a formação e estabilização da camada protetora.

FIGURA 84 - MÉTODO DA EXTRAPOLAÇÃO DA RETA DE TAFEL. SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% SATURADA COM CO_2 0,1 PPM $[Fe^{2+}]$



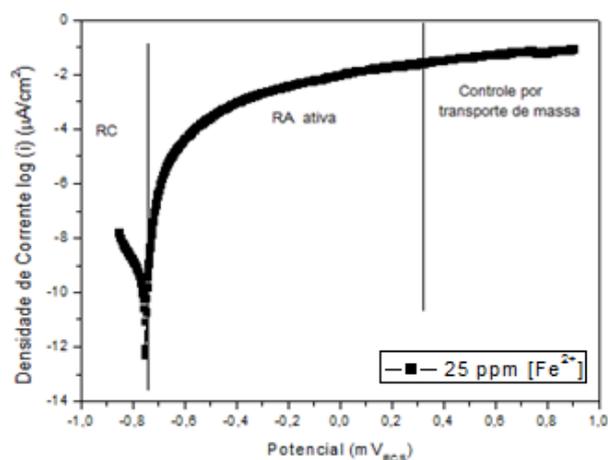
O aumento do potencial de corrosão (E_{corr}) observada na Tabela 13 se dá a medida que aumenta-se a quantidade de íons Fe^{2+} disponíveis em solução, indicando uma redução do processo anódico, ou seja, uma diminuição de elétrons envolvidos no processo corrosivo. De forma coerente observa-se um aumento na R_p , logo deve-se ter uma redução na taxa de corrosão do aço carbono.

FIGURA 85 - MÉTODO DA EXTRAPOLAÇÃO DA RETA DE TAFEL. SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% SATURADA COM CO₂, 10 PPM DE [Fe²⁺].



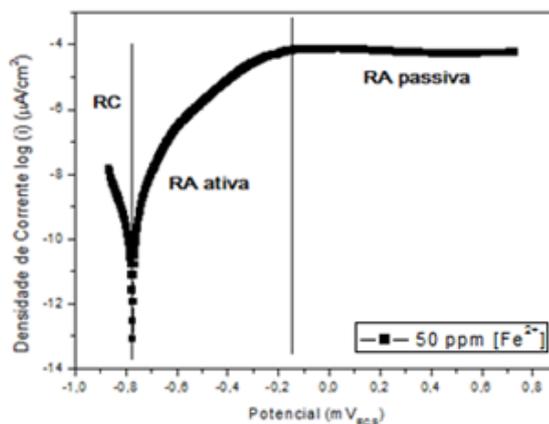
A região catódica – RC da extrapolação da reta de Tafel indica as reações catódicas do processo corrosivo, sendo assim pode-se dizer que a adição de íons ferro à solução de cloreto de sódio inibe as reações anódicas.

FIGURA 86 - MÉTODO DA EXTRAPOLAÇÃO DA RETA DE TAFEL. SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% SATURADA COM CO₂, 25 PPM DE [Fe²⁺].



A região anódica é dividida em região anódica ativa (RA ativa) e região anódica passiva (RA passiva). Na região anódica ativa a densidade de corrente cresce com o aumento de potencial, caracterizando a dissolução anódica (corrosão) do metal. Na região anódica passiva é onde forma-se uma película protetora que impede ou dificulta o processo corrosivo, pela ação de barreira impedindo a dissolução do metal, logo, a densidade de corrente neste trecho mante-se constante. Indicando controle por transporte de massa.

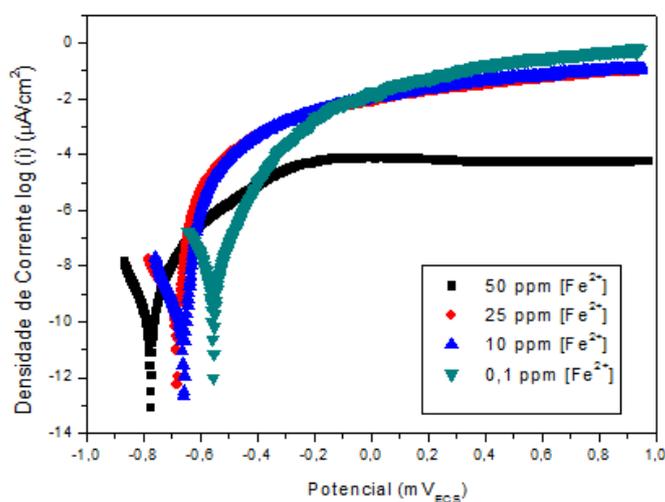
FIGURA 87 - MÉTODO DA EXTRAPOLAÇÃO DA RETA DE TAFEL. SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% SATURADA COM CO₂, 50 PPM DE [Fe²⁺].



A adição de íons ferro na solução de cloreto de sódio, contribuiu para o aparecimento de uma região anódica passiva. Esta região somente pode ser observada quando a concentração inicial de ferro - [Fe²⁺] foi de 50 ppm. Comprovando-se experimentalmente a concentração teórica prevista, que mostrava que a concentração ideal para a formação do carbonato de ferro é de 50 mg/L ou 50 ppm.

Na sobreposição das retas de Tafel para as diferentes quantidades de íons ferro em solução, apresentado na Figura 88, pode-se observar que com o aumento da concentração inicial de íons ferro disponíveis em solução, ocorre uma diminuição da densidade de corrente anódica e um aparecimento de uma região anódica passiva. Esta fato é condizente com a formação de uma película protetora, e ainda pelo equilíbrio químico atingindo o que explicaria a diminuição da taxa de corrosão observada na Tabela 13.

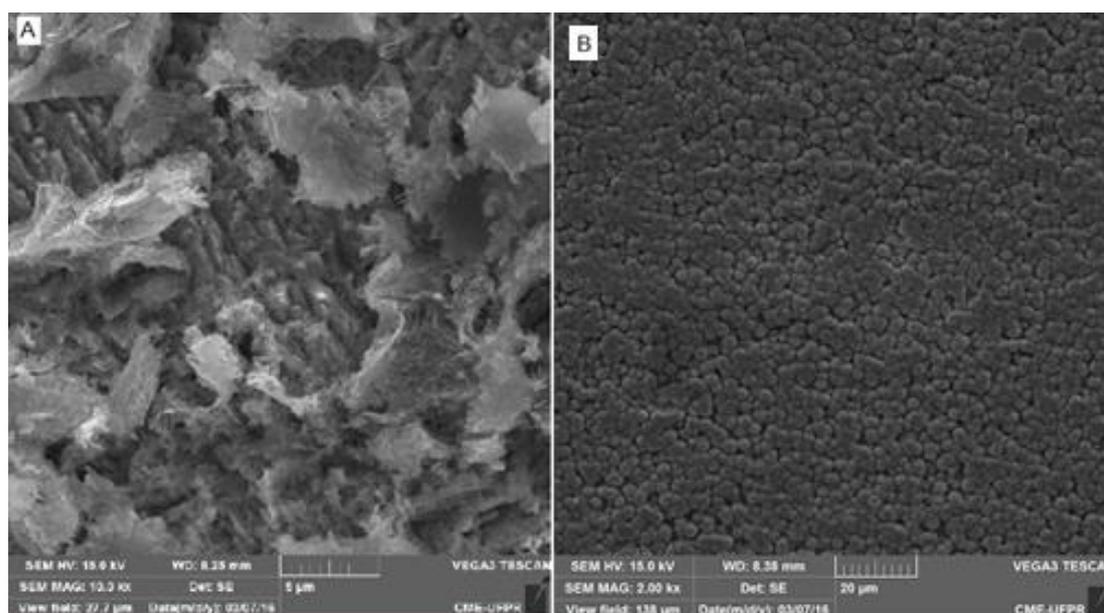
FIGURA 88– SOBREPOSIÇÃO DAS EXTRAPOLAÇÕES DAS RETAS DE TAFEL. SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% SATURADA COM CO₂ COM ADIÇÃO DE DIFERENTES QUANTIDADES DE ÍONS FERRO EM SOLUÇÃO.



Na Figura 89b apresenta-se a superfície do aço carbono exposto à solução de cloreto de sódio 3,5% saturada com CO₂ recoberto com uma película contínua, que formou-se em condições de supersaturação dos íons ferro [Fe²⁺] disponíveis em solução. A morfologia do filme formado nestas condições é consistente com a do carbonato de ferro – FeCO₃, no entanto pode conter ainda alguma espécie de óxido (s) nos poros de carbonato que podem contribuir positivamente na redução da taxa de corrosão.

Na Figura 89a apresenta-se a superfície do aço carbono exposto às mesmas condições citadas anteriormente mas sem atingir a condição de supersaturação. A morfologia da superfície é consistente com o carbeto de ferro, que é “esqueleto” do aço carbono corroído. Comprova-se que a supersaturação é uma variável de grande influência no processo corrosivo.

FIGURA 89 – A: SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO EM MEIO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% COM pH=3,5 SATURADA COM CO₂ CONCENTRAÇÃO DE ÍONS FERRO DE 0,1 PPM. B: SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO RECOBERTA POR UM PRODUTO DE CORROSÃO FORMADO EM MEIO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5% COM pH=3,5 SATURADA COM CO₂ COM ADIÇÃO DE 50 PPM DE ÍONS FERRO.



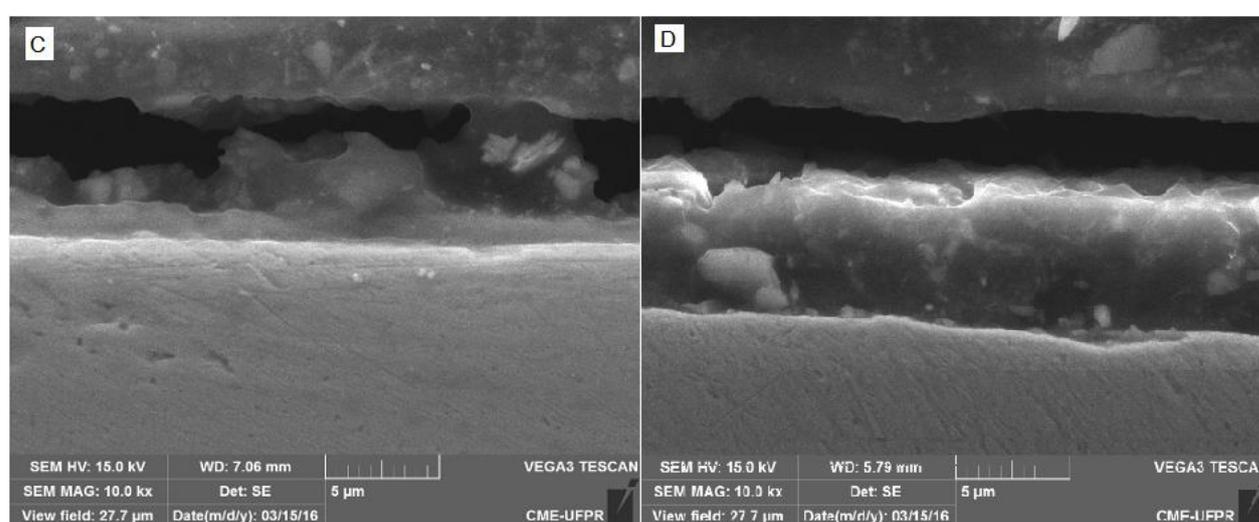
FONTE: PRÓPRIO AUTOR (2016)

O filme de carbonato de ferro formado em condições onde ocorre supersaturação inicial de íons ferro disponíveis em solução apresenta um aspecto contínuo e pouco poroso. Possivelmente bastante aderente à superfície. Logo, possui propriedades protetoras mais acentuadas que filmes formados em condições onde a supersaturação não ocorreu, conforme apresentado na Figura 84 cujo filme formado é muito poroso e descontínuo.

O corte transversal no aço carbono Figura 90 C apresenta uma película muito fina aproximadamente 1µm, formada sobre sua superfície, quando este foi exposto em meio de NaCl 3,5%

saturado com CO₂ temp. 25 °C pH=3,5 com adição de 0,1 ppm de íons [Fe²⁺]. Pode-se observar que a estrutura não apresenta a morfologia consiste com o carbonato de ferro, possivelmente a película formada é o carbeto de ferro. O filme de carbonato de ferro formado em condições onde ocorre supersaturação inicial de íons ferro disponíveis em solução, ou seja, 50 ppm de íons [Fe²⁺] apresenta um aspecto contínuo e pouco poroso. Possivelmente bastante aderente à superfície. Logo, possui propriedades protetoras acentuadas atuando como barreira ao processo de difusão de espécies iônicas.

FIGURA 90 – CORTE TRANSVERSAL DO AÇO CARBONO COM FILME FORMADO SOBRE SUA SUPERFÍCIE QUANDO EXPOSTO EM MEIO DE NaCl 3,5% SATURADO COM CO₂ TEMP. 25 °C pH=3,5. C: COM 0,1 PPM DE ÍONS [Fe²⁺]. D: COM ADIÇÃO DE 50 PPM DE ÍONS [Fe²⁺]. AMOSTRA EMBUTIDA EM RESINA FENÓLICA. REALIZADAS EM UM EQUIPAMENTO TESCAN MODELO VEGA3.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR (2016)

A espessura do filme formado em condições de supersaturação sobre o aço carbono Figura 90 D não ultrapassa 10 µm, isto é condizente com a Equação de Equilíbrio:

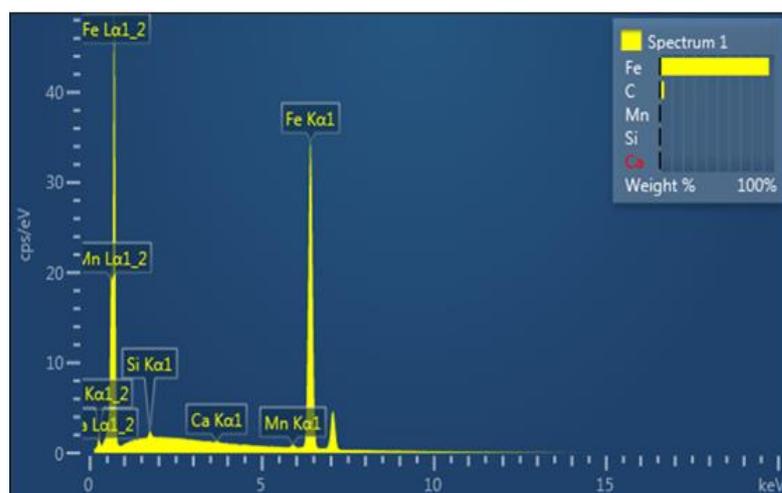


Quando o equilíbrio químico é atingindo as velocidades da reação direta e da reação inversa são iguais. Logo, a velocidade de formação/precipitação do carbonato de ferro é a mesma da dissolução do carbonato de ferro formando seus íons [Fe²⁺] e [CO₃²⁻] em solução.

O espectro de energia dispersiva – EDS apresentado na Figura 91 para o filme formado na presença de 0,1 ppm de íons [Fe²⁺] confirma a presença dos elementos carbono e ferro, ou seja, confirma a presença de um único filme formado por carbeto de ferro FeC e possivelmente íons de Ferro dissolvidos sob a superfície do aço carbono. Não há evidências da formação do carbonato de ferro ou de camadas de óxidos de ferro. Este fato é consistente com as elevadas taxa de corrosão encontradas para as condições do meio. Confirma ainda o caráter não protetor do carbeto de ferro.

Para tempos de exposição maiores é possível que ocorra a formação do carbonato de ferro, pela dissolução contínua do aço até que o sistema atinja a supersaturação de íons ferro. No entanto, o mecanismo de formação se dará de forma mista, ou seja, carbonato de ferro entrelaçado ao carbeto de ferro, cujo filme terá uma morfologia que não será capaz de oferecer proteção ao aço carbono além de ser pouco resistente ao fluxo.

FIGURA 91 - ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DO FILME FORMADO SOBRE A SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO QUANDO EXPOSTO EM MEIO DE NaCl 3,5% SATURADO COM CO₂ TEMP. 25 °C pH=3,5 SATURADA COM CO₂ COM ADIÇÃO DE ÍONS FERRO DE 0,1 PPM. REALIZADAS EM UM EQUIPAMENTO TESCAN MODELO VEGA3.

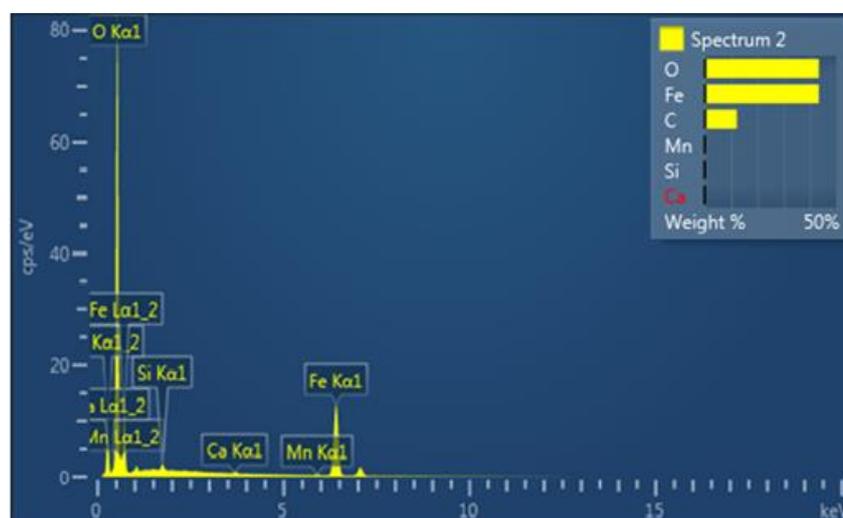


FONTE: PRÓPRIO AUTOR (2016)

O espectro de energia dispersiva – EDS apresentado na Figura 92 para o filme formado na presença de 50 ppm de íons ferro de (condição de supersaturação) confirma a presença maioritária dos elementos ferro e oxigênio, e em quantidade menor têm-se o elemento carbono, ou seja, confirma a presença do carbonato de ferro FeCO₃. Podendo conter ainda óxidos incrustados/depositados nos poros do carbonado de ferro. Este fato é consistente com a redução da taxa de corrosão encontradas para as condições do meio. Confirma-se ainda o caráter protetor do carbonato de ferro.

Pode-se dizer que a supersaturação é uma variável importante no processo corrosivo por dióxido de carbono tendo papel fundamental na formação do carbonato de ferro, e ainda contribui positivamente para formar um filme mais compacto e contínuo.

FIGURA 92 - ESPECTROSCOPIA DE *ENERGIA DISPERSIVA* DO FILME FORMADO SOBRE A SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO QUANDO EXPOSTO EM MEIO DE NaCl 3,5% SATURADO COM CO₂ TEMP. 25 °C pH=3,5 SATURADA COM CO₂ COM ADIÇÃO DE ÍONS FERRO DE 50 PPM. REALIZADAS EM UM EQUIPAMENTO TESCAN MODELO VEGA3.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR (2016)

Pode-se dizer que a supersaturação é uma variável importante no processo corrosivo por dióxido de carbono tendo papel fundamental na formação do carbonato de ferro, e ainda contribui positivamente para formar um filme mais compacto e contínuo.

6- CONCLUSÃO

O mecanismo de corrosão por CO_2 é fortemente dependente do pH do meio, sendo que para as duas condições avaliadas, observou-se em meios neutros (pH 7,0), o estabelecimento de uma camada protetora de FeCO_3 e o controle da corrosão. Em meios ácidos (pH 3,5), as taxas de corrosão foram elevadas devido ao mecanismo de corrosão por frestas e conseqüente evolução para pites, caracterizando um ataque localizado com severos danos à superfície metálica. Entretanto, também se verifica a formação de camada de FeCO_3 na superfície do aço carbono em meio com pH 3,5 evidenciando o efeito da supersaturação na estabilização do filme.

A adição de íons $[\text{Fe}^{2+}]$ supersaturando o sistema faz com que apareça uma região anódica passiva, onde forma-se uma película de carbonato de ferro que dificulta o processo corrosivo, pela ação de barreira impedindo a dissolução do metal. A supersaturação tem papel fundamental na formação do carbonato de ferro, e ainda contribui positivamente para formar um filme mais compacto e contínuo.

7- TRABALHOS FUTUROS

- Testar a influência de fluxo (escoamento na região de transição e turbulento) em condições de supersaturação;
- Adicionar Cálcio à supersaturação e verificar sua influência sobre a taxa de corrosão do aço carbono.

8- REFERENCIAS

ABNT, NBR 13934 Água – Determinação de ferro – método colorimétrico de ortofenantrolina, Rio de Janeiro – RJ, 1997.

AGOSTINHO. O L; RODRIGUES. A C S; LIRANI, J: “**Tolerâncias, ajustes, desvios e análise de dimensões.**” S Paulo: Editora Edgard Blucher, 2004.

ALEIXO, L.M. **Voltametria: conceitos e técnicas.** Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Campinas - São Paulo, 2009.

American Society for Testing and Materials - ASTM G1-03, 2011.

American Society for Testing and Materials - ASTM G 59-97, 2008.

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

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications.** Singapore: John Wiley & Sons, 2004.

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

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações.** Coimbra: Livraria Almedina, 1996.

BOEHS, L., et al. Análise comparativa dos resultados de medição da textura de superfícies usinadas, medidas com apalpadores óptico e mecânico. XV Congresso de Engenharia Mecânica. 1999.

BRUNETTI, F. **Mecânica dos fluidos.** 2° ed. São Paulo. Pearson Prentice Hall, 2009.

CHOI, Y.S., Corrosion Behavior of Deep Water Oil Production Tubing Material Under Supercritical CO₂ Environment: Part 1—Effect of Pressure and Temperature. **Corrosion** Vol. 70, N° 1, 204.

DUARTE, L. C., et al. Aplicações da Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV e Sistema de Energia Dispersiva – EDS no estudo de gemas: exemplos brasileiros. Pesquisas em Geociências, Vol. 30, N°2, 2003.

ELGADDAFI, R.; NAIDU, A.; AHMED, R.; SHAH S.; HASSANI, S.; OSISANYA, O.S.; SAASEN, A.; Modeling and experimental study of CO₂ corrosion on carbon steel at elevated pressure and temperature. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**. 2015, 27, 1620.

EL-SAYED, M.H., et al., Flow Enhanced Corrosion of Water Injection Pipelines. **Engineering Failure Analysis**. 2015

FERREIRA, L.R.M. **Avaliação da corrosão por fluxo do aço AISI 1020 em solução de NaHCO₃ saturada de CO₂**. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Engenharia. Universidade Federal do Paraná, 2012.

FERREIRA, L.M., KLOK, S.M., PONTE, H.A., FARELAS F., A formação da camada protetora de FeCO₃ e o controle da corrosão por CO₂ em condições de fluxo turbulento. **Revista Química Nova**, 2016.

FORTES, L. R., **Corrosão na armadura do concreto armado e sua avaliação pela técnica do potencial de eletrodo**. Dissertação de mestrado UFCE. Fortaleza, 1995. 228p.

GENTIL, V. **Corrosão**. 4ªed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2003. 341p.

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.

GULBRANDSEN, E.; KVAREKVAL, J.; MILAND, H. Effect of oxygen contamination on the inhibition of CO₂ corrosion. **Corrosion**, n.01054, Houston 2001.

HAN, J., Spontaneous passivation observations during scale formation on mild steel in CO₂ brines. **Electrochimica Acta** 56. 2011 5396–5404

HASSANI, S., et al., Flow Loop Study of NaCl Concentration Effect on Erosion, Corrosion, and Erosion-Corrosion of Carbon Steel in CO₂-Saturated Systems. **Corrosion**, 2011.

KANE, R. D., SRINIVASAN, S. Experimental Simulation of Multiphase CO₂/H₂S Systems. **Corrosion** 99 – 14, NACE International, 1999.

KERMANI, M. B.; MORSHED, A. Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production – A Compendium, **Corrosion**, v. 59, n. 8, 2003.

LACERDA, K. B.; AMORIM, A. E. Perfil de velocidade para escoamento de um fluido em uma placa plana. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 23, n. 2, 2001.

LOPEZ, D. FALLEIROS, N.A. TSCHIPTSCHIN, A.P. Efeito do fluxo de eletrólito sobre a resistência à corrosão de um aço inoxidável austenítico AISI 304L. **Tecnol. Metal. Mater.**, São Paulo, v.5, n.4, p.198-203, abril-junho, 2009.

MAGNABOSCO, R., **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. Tese de Doutorado. São Paulo 2001.

Manual de injeção de água, E&P/GERPRO/GETINP/GEFAP e CENPES, Petrobras, Brasil, Novembro de 1998.

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

Mertz, B. **Carbon Dioxide Capture and Storage**; Mertz, B.; Ogunlade, D.; Coninck, H.; Loos, M.; Meyer, L. Cambridge University Press: New York, 2005, cap.1.

MISHRA, S., et al. Development of a Predictive Model for Activation-Controlled Corrosion of steel in Solutions Containing Carbon Dioxide, **Corrosion**, v. 53, n. 11, p. 852-859, 1997.

MOHAMMED, A. et al., Corrosion of Carbon Steel in High CO₂ Environment: Flow Effect. Paper Paper No. 11242. **Conference Corrosion 2011**. Nace International.

Morais, J. M. **Petróleo em águas profundas: uma história tecnológica da PETROBRAS na exploração e produção offshore**. Ipea: Petrobras, 2013.

NACE MR 0175/ISSO 15156-2:2003

NORDSVEEN, M.; NESIC, S.; STANGELAND, A. A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films - Part 1: Theory and Verification. **Corrosion Science**, v.59, n.5, p. 443-456, 2003.

NESIC, S.; et.al. Comparison of the Rotating Cylinder and Pipe Flow Tests for Flow-Sensitive Carbon Dioxide Corrosion. **Corrosion** Vol. 51, No. 10. 1995.

NESIC, S., et al. Spontaneous passivation observations during scale formation on mild steel in CO₂ brines. **Electrochimica Acta** 56. p. 5396-5404, 2011.

NESIC, S., et al. Investigation of pseudo-passivation of mild steel in CO₂ corrosion. **Corrosion, Nace International**. p. 294 – 301, 2014.

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.

NESIC, S.; LUNDE, L. Carbon Dioxide Corrosion of Carbon Steel in Two-Phase Flow, **Corrosion**, v. 50, n. 9, p. 717-727, 1994.

PAPAVINASAM, S., Doiron, A., Panneerselvam, T., & Revie, R.W. (2007). Effect of hydrocarbons on the internal corrosion of oil and gas pipelines. **Corrosion**, 63, nº. 7, 704-712.

PENNA, M. O. Sistema dinâmico para avaliação de técnicas de monitoração de controle da corrosão influenciada por microrganismos – CIM. Rio de Janeiro: PETROBRAS. CENPES. 2002. Relatório técnico.

RAMANATHAN, Lalgudi V. **Corrosão e Seu Controle**. São Paulo, Hemus Editora Ltda., 1990.

REIS, M. et al., Deposição Mineral em Superfícies: Problemas e Oportunidades na Indústria do petróleo. **Revista virtual de Química**. Niterói – RJ, 2011.

RESENDE, A. C. et al., Influência da temperatura na taxa de corrosão do aço carbono ASTM A36 em meio contendo CO₂, **Revista Sociedade Brasileira de Química**. Niterói – RJ, 2013.

REVISTA PETROBRAS. Pré-Sal: A Riqueza Brasileira. Rio de Janeiro: Edição Especial, n.147, 2009.

SCHMITT, G, BOSCH,C., PLAGEMANN P., MOELLER, K. Local wall shear stress gradients in the slug flow regime – Effect of hydrocarbon and corrosion inhibitor. **Corrosion**, 2002. paper 02244, Houston.TX:NACE, 2002.

SOUZA, J. F.; Uma revisão sobre a turbulência e sua modelagem. **Revista Brasileira de Geofísica**. 2011.

OLDRICH, R., PEREIRA, F. Modelagem computacional da injeção de dióxido de carbono como método de recuperação de petróleo. Estudos Tecnológicos em Engenharia, 2014.

THOMAS, J. E. (org). Fundamentos de Engenharia de Petróleo. 2 ed. Rio de Janeiro: **Editora Interciência**, 2004.

YIN, Z. Fb; et al., Scaling characteristics and growth of corrosion product films in turbulent flow solution containing saturated CO₂. **Materials and Corrosion**, v. 60, n. 1, p. 5-13, 2009.

WAEL, K., et al., Electrochemical determination of hydrogen peroxide with cytochrome c peroxidase and horse heart cytochrome c entrapped in a gelatin hydrogel. **Bioelectrochemistry** 83:15-8, 2012.

WEBB, P.J.; KUHN, O. Enhanced scale management through the application of inorganic geochemistry and statistics. **International Symposium on Oilfield Scale**, Aberdeen, UK, SPE 87458, 2004.

WHITEHOUSE, D. J., Handbook of Surface Metrology, IOP Publishing, London 1994.

WOLYNEC, Stephan. Apostila do curso: PMT 2507 - CORROSÃO E PROTEÇÃO DOS MATERIAIS, CAPÍTULO 5 - PRINCIPAIS REAÇÕES ELETROQUÍMICAS EM CORROSÃO. Outubro 1996 (revisto em agosto 1998).

ZHENGUANG, L., et al., Corrosion behavior of low-alloy steel with martensite ferrite microstructure at vapor-saturated CO₂ and CO₂-saturated brine conditions. Applied **Surface Science** 351 (2015) 610–623.

9- ANEXOS

Anexo 1 - Tabela de viscosidade cinemática de alguns líquido

Líquido	Temperatura °C	Viscosidade Cinemática ($10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$)
Água	10	1,31
Água	20	1,00
Água	40	0,66
Água do mar	1	1,61
Água do mar	15	1,22
Água do mar	25	0,97
Álcool Metílico	20	0,727
Asfalto	120	1.600
Azeite	38	43
Benzol	20	0,744
Gasolina	20	0,6
Glicerina	20	1.180
Glicerina	40	223
Leite	20	1,13
Óleo de algodão	38	38
Óleo de baleia	38	38
Óleo de linhaça	38	30
Óleo de soja	38	35

Anexo 2 - Rugosidade de alguns tubos

Material do tubo	Rugosidade – ϵ (mm)
Cobre, chumbo, bronze e alumínio	0,001 - 0,002
Tubos plásticos e PVC	0,0015 - 0,007
Resina epoxi, ester vinílica ou isoftálica	0,005
Aço inoxidável	0,015
Aço carbono comercial	0,045 - 0,090
Aço sem costura	0,015
Aço soldado	0,046
Aço galvanizado	0,15
Aço enferrujado	0,15 - 4
Ferro fundido novo	0,25 - 0,8
Ferro fundido desgastado	0,8 - 1,5
Ferro fundido com corrosão	1,5 - 2,5
Cimento liso	0,3
Concreto comum	0,3 - 1
Concreto grosso	0,3 - 5
Madeira aplainada	0,18 - 0,9
Madeira comum	5

Anexo 3 - Densidade de alguns materiais

Sólidos	g/cm ³	Kg/m ³
Alumínio	2,7	2.700
Cortiça	0,25	250
Cobre	8,96	8.960
Gelo	0,92	920
Ferro	7,9	790
Madeira	0,2-0,8	200-800
Vidro	3,0-3,6	300-360

Anexo 4 - Constantes de Produto de Solubilidade à 25 °C

Composto	Fórmula	KPS
Hidróxido de alumínio	Al(OH)_3	$3 \cdot 10^{-34}$
Sulfeto de bismuto	Bi_2S_3	$1,6 \cdot 10^{-72}$
Carbonato de bário	BaCO_3	$5 \cdot 10^{-9}$
Hidróxido de bário	$\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Sulfato de bário	BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Carbonato de cádmio	CdCO_3	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Carbonato de cálcio	CaCO_3	$4,5 \cdot 10^{-9}$
Hidróxido de cobre (II)	Cu(OH)_2	$4,8 \cdot 10^{-20}$
Sulfeto de cobre (II)	CuS	$8 \cdot 10^{-37}$
Hidróxido de ferro (II)	Fe(OH)_2	$2 \cdot 10^{-39}$
Sulfeto de ferro (II)	FeS	$8 \cdot 10^{-19}$
Carbonato de ferro	FeCO_3	$2,1 \cdot 10^{-11}$
Carbonato de magnésio	MgCO_3	$3,5 \cdot 10^{-8}$
Hidróxido de magnésio	Mg(OH)_2	$7,1 \cdot 10^{-12}$
Carbonato de mangânes	MnCO_3	$5 \cdot 10^{-10}$
Fluoreto de mangânes	MnF_2	$7 \cdot 10^{-9}$
Hidróxido de mangânes	Mn(OH)_2	$2 \cdot 10^{-13}$
Sulfeto de manganês	MnS	$3 \cdot 10^{-14}$
Oxalato de zinco	ZnC_2O_4	$8 \cdot 10^{-9}$
Sulfeto de zinco	ZnS	$3 \cdot 10^{-23}$