

JANETH MARLENE QUISPE AVILÉS

**Avaliação da resistência à corrosão de aços ARBL API 5L X65 em meios saturados com CO<sub>2</sub> na ausência e presença de contaminantes**

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutora em Ciências.

São Paulo

2023

JANETH MARLENE QUISPE AVILÉS

**Avaliação da resistência à corrosão de aços ARBL API 5L X65 em meios saturados com CO<sub>2</sub> na ausência e presença de contaminantes**

“Versão original”

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutora em Ciências

Área de Concentração:

Engenharia

Orientador:

Prof. Dr. Hercílio, Gomes de Melo

Coorientador:

Prof. Dr. J. Wilmar Calderón Hernández

São Paulo

2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 07 de agosto de 2023

Assinatura do autor:



Assinatura do orientador:



#### Catálogo-na-publicação

JANETH MARLENE QUISPE AVILÉS

Avaliação da resistência à corrosão de aços ARBL API 5L X65 em meios saturados com CO<sub>2</sub> na ausência e presença de contaminantes / J. M. Q. A. -- versão corr. -- São Paulo, 2023.

266 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Tecnologias de captura e armazenamento de carbono 2. CO<sub>2</sub> supercrítico 3. aço carbono 4. corrosão 5. EIS, microcélula I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

JANETH MARLENE QUISPE AVILÉS. Avaliação da resistência à corrosão de aços ARBL API 5L X65 em meios saturados com CO<sub>2</sub> na ausência e presença de contaminantes / J. M. Q. A. --versão corr. -- São Paulo, 2023.266 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Aprovado 10 de julho 2023

Banca examinadora

Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo

Instituição: Departamento de Engenharia de Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica. Universidade de São Paulo-USP.

Julgamento: aprovada.

Profa. Dra. Vanessa, de Freitas Cunha Lins

Instituição: Universidade Federal de Minas Gerais- UFMG.

Julgamento: aprovada.

Profa. Dra. Vera Rosa Capelossi.

Instituição: Universidade Estadual de Santa Cruz-Ba.

Julgamento: aprovada.

Profa. Dra. Maysa Terada.

Instituição: Instituto Senai de Inovação em Manufatura Avançada e Microfabricação.

Julgamento: aprovada.

PROF. Dr. Jean Vicente Ferrari

Instituição: Departamento de Engenharia de minas. Escola Politécnica. Universidade de São Paulo-USP.

Julgamento: aprovada.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho simboliza uma das grandes decisões que tomei na minha vida, mas que se tornaram imensamente compensadoras no meu crescimento profissional e pessoal, sem dúvida minha melhor escolha.

Agradeço a Deus que me guiou nessas acertadas escolhas, pelas forças durante este caminho.

Agradeço a meu orientador *Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo* pelo apoio, pela confiança em meu trabalho e pelo constante apoio durante a realização da minha pesquisa.

Gostaria de Agradecer e dedicar este trabalho à minha família, em especial a meus pais Rafael e Juana & minhas irmãs: Milagros e Lady, pelo imenso apoio incondicional na realização de meus objetivos, a pela compreensão e apoio incondicional em cada passo da minha vida.

A todos meus amigos e colegas: Duberney, Wilmar, Rocio, Oscar, Caruline, Marco, Matheus, do laboratório LPE e amigos Dany, Anderson da Engenharia Metalúrgica e de Materiais da USP pelas sugestões, pela contribuição e amizade, sendo uma companhia sempre agradável durante estes anos de pesquisa em especial ao Dr. *José W. Calderón Hernández* por todo o auxílio prestado na realização deste trabalho.

A Diego Apaza A. por todo o carinho, compreensão, e esse apoio incondicional nesta etapa.

Ao pessoal do Departamento de Metalurgia e de Materiais da USP, em especial a *Antônio Lívio da Silva Nunes* e *Daniel Rodrigues*, por tudo apoio técnico e colaboração.

Ao *Lab. LFS-PME USP* pelo grande auxílio e gentileza durante a realização de parte da fase de preparação de amostras, por essa parceria e apoio durante estes anos, especialmente o apoio de Casio, Rodny e Francisco.

Agradeço a colaboração da professora Dra. Marcia Rizzutto, coordenadora do Centro de Pesquisas de Física Aplicada ao Estudo do Patrimônio Histórico e Artístico da Universidade de São Paulo, pela colaboração na caracterização por RAMAN.

À CAPES pela concessão da bolsa, à FUSP e ao RCGI pelo suporte financeiro à pesquisa através do projeto de pesquisa # 040: ***CORROSION BEHAVIOR STUDY AND / OR DEGRADATION IN AQUEOUS SOLUTION WITH CO<sub>2</sub> IN THE ABSENCE AND PRESENCE OF CONTAMINANTS (NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> AND H<sub>2</sub>S) OF MATERIALS USED IN THE TRANSPORT OF SUPERCYRITIC CO<sub>2</sub> (SCCO<sub>2</sub>)***”, fazendo possível viabilizar esta pesquisa.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo por abrir-me as portas e me dar a oportunidade de me perfeição na área da pesquisa, cumprindo assim um de meus grandes sonhos desde a minha infância tornar-me cientista.

A meus amigos Rina, Alan, Greta, Jânio, Guara, Tania, Lívia, Luís e Sr. Ailton e outros amigos, grandes companheiros que aportaram sua alegria, sua companhia e amizade nestes anos de caminho no doutorado.

À banca examinadora, pelas suas contribuições empenho, tempo e dedicação que dispuseram para colaborar na etapa da qualificação/defesa.

Obrigada a todos os que contribuíram direta e indiretamente com minha formação pessoal e profissional.

## RESUMO

A captura e armazenamento de dióxido de carbono (*carbon capture and storage*-CCS) é encarada como uma das principais estratégias para mitigar os efeitos do aquecimento global. Como, frequentemente, as fontes emissoras de CO<sub>2</sub> se encontram distantes dos locais de armazenamento, o modo de transporte mais eficiente é através de tubulações. Por razões técnicas (maior taxa de transporte de massa) e econômicas (redução nos diâmetros das tubulações) o CO<sub>2</sub> deve ser transportado no estado supercrítico (*supercritical* CO<sub>2</sub>-SCCO<sub>2</sub>), no qual a pressão e a temperatura devem ser superiores a 7,38 MPa e 31,1 °C. Assim, as tubulações utilizadas para tal finalidade devem possuir elevada resistência mecânica. A resistência à corrosão também é um fator relevante, considerando que o fluxo de CO<sub>2</sub> não deve se encontrar livre de contaminantes, e que na presença de água acima do limite de solubilidade (água livre), as impurezas podem segregar em um eletrólito líquido bastante agressivo, que pode comprometer a durabilidade das tubulações. Levando-se em conta os custos para a implementação de uma extensa rede para o transporte de CO<sub>2</sub>, a opção mais econômica são os aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) utilizados na indústria de óleo e gás. Neste trabalho, a resistência à corrosão de dois aços carbono API 5L X65, denominados X65E e X65LMn, que apresentam diferenças nas composições químicas e microestrutura, foi investigada em meios saturados com CO<sub>2</sub> em pressão ambiente (sempre em atmosfera saturada com CO<sub>2</sub>) e em condições supercríticas sem e com adição de contaminantes. Para os ensaios realizados a pressão ambiente (T = 25°C e 50°C) o contaminante escolhido foi o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e para os ensaios em condições supercríticas (P = (8,0±0,4)MPa; T = (50±2)°C) adicionou-se 1000 ppm de SO<sub>2</sub> ao fluxo de CO<sub>2</sub>, em ambos os casos a adição do contaminante diminui o pH do eletrólito condensado saturado com CO<sub>2</sub>. Ensaio eletroquímico (EIS e curvas de polarização) foram realizados apenas para os testes realizados a pressão ambiente, e para isto foram utilizadas uma célula convencional e uma microcélula de gota séssil. Por sua vez, ensaios de perda de massa foram realizados para todas as condições com amostras em imersão total ou expostas à fase vapor em equilíbrio com a solução saturada com CO<sub>2</sub>. Os ensaios realizados na ausência de contaminantes

mostraram efeito deletério tanto do aumento da temperatura como do aumento da pressão sobre a resistência à corrosão dos materiais. Entretanto, para as amostras expostas à fase vapor, os ensaios de perda de massa apontaram taxas de corrosão próximas ou inferiores a 0,1 mm/ano, apontada na literatura como limiar seguro para velocidade de corrosão do aço. A adição de contaminantes aumentou a taxa de corrosão de modo substancial para todas as condições estudadas, o que foi atribuído à diminuição do pH do eletrólito. Entretanto, os ensaios eletroquímicos com a microcélula de gota séssil mostraram melhora no comportamento eletroquímico quando comparado aos ensaios sob condição de imersão total, o que foi atribuído a não renovação do eletrólito com consequente consumo do contaminante. Para todas as condições investigadas o aço X65E apresentou desempenho inferior ao X65LMn, o que foi associado às diferenças na composição química e na microestrutura dos materiais. A presença da siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) na composição dos produtos de corrosão mostrou-se benéfica para a melhora do desempenho, porém, nas condições empregadas no presente estudo, a precipitação desse composto foi favorecida principalmente na ausência de contaminantes, e nenhum efeito protetor foi verificado nas soluções contaminadas.

**Palavras-chave:** Tecnologias de captura e armazenamento de carbono,  $\text{CO}_2$ -supercrítico, aço carbono, corrosão, EIS, microcélula.



## ABSTRACT

Carbon capture and storage (CCS) is seen as one of the main strategies to mitigate the effects of global warming. As CO<sub>2</sub> emitting sources are often far from storage sites, the most efficient mode of transport is through pipelines. For technical (higher mass transport rate) and economic reasons (reduced pipe diameters) CO<sub>2</sub> must be transported in the supercritical state (supercritical CO<sub>2</sub>-SCCO<sub>2</sub>), in which the pressure and temperature must be greater than 7.38 MPa and 31.1 °C. Thus, the pipes used for this purpose must have high mechanical resistance. Corrosion resistance is also a relevant factor, considering that the CO<sub>2</sub> flow must not be contaminant-free, and that in the presence of water above the solubility limit (free water), impurities can segregate into a very aggressive liquid electrolyte, which may compromise the durability of the pipes. Considering the costs of implementing an extensive network for the transport of CO<sub>2</sub>, the most economical option is the high strength low alloy (HSLA) steels used in the oil and gas industry. In this work, the corrosion resistance of two API 5L X65 carbon steels, named X65E and X65LMn, which differ in chemical composition and microstructure, was investigated in media saturated with CO<sub>2</sub> at ambient pressure (always in CO<sub>2</sub> saturated atmosphere) and in supercritical conditions with and without the addition of contaminants. For tests carried out at ambient pressure (T=25°C and 50°C) the chosen contaminant was H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and for tests under supercritical conditions (P=(8.0±0.4) MPa; T=(50±2)°C) 1000 ppm of SO<sub>2</sub> was added to the CO<sub>2</sub> flow, in both cases the addition of the contaminant lowers the pH of the condensed electrolyte saturated with CO<sub>2</sub>. Electrochemical tests (EIS and polarization curves) were performed only for the tests carried out at ambient pressure, and for this a conventional cell and a sessile drop microcell were used. In turn, mass loss tests were carried out for all conditions with samples in total immersion or exposed to the vapor phase in equilibrium with the solution saturated with CO<sub>2</sub>. The tests carried out in the absence of contaminants showed a deleterious effect of both temperature and pressure increase on the corrosion resistance of the materials. However, for the samples exposed to the vapor phase, the mass loss tests showed corrosion rates close to or lower than 0.1 mm/year, indicated in the literature as a safe threshold for the corrosion rate

of steel. The addition of contaminants increased the corrosion rate substantially for all conditions studied, which was attributed to the decrease in electrolyte pH. However, the electrochemical tests with the sessile droplet microcell showed improvement in the electrochemical behavior when compared to the tests under total immersion condition, which was attributed to the non-renewal of the electrolyte with consequent consumption of the contaminant. For all conditions investigated, the X65E steel performed worse than the X65LMn, which was associated with differences in the chemical composition and microstructure of the materials. The presence of siderite ( $\text{FeCO}_3$ ) in the composition of the corrosion products proved to be beneficial for improving performance, however, under the conditions employed in the present study, the precipitation of this compound was mainly favored in the absence of contaminants, and no protective effect was verified in the contaminated solutions.

**Keywords:** carbon capture and storage technologies,  $\text{CO}_2$  supercritical, carbon steel, corrosion, EIS, microcell.

*"A mente que se abre a uma nova ideia jamais  
voltará ao seu tamanho original."*

***Albert Einstein***

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA</b>	1
<b>2. OBJETIVOS</b>	3
2.1 OBJETIVO	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA</b>	4
3.1 EFEITO ESTUFA E A PROBLEMÁTICA AMBIENTAL NO SÉCULO XXI	4
3.1.1 EFEITO ESTUFA	4
3.1.2 AQUECIMENTO GLOBAL E O IMPACTO AMBIENTAL	5
3.1.3 IMPACTO DAS EMISSÕES DE CO <sub>2</sub> NA ATMOSFERA	8
3.2 TECNOLOGIAS DE CAPTURA DE CARBONO	10
3.2.1 DESAFIOS PARA APLICAÇÃO DE PROJETOS CCS	14
3.3 TRANSPORTE DO CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO	18
3.3.1. TRANSPORTE DE CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO NO CONTEXTO DA MITIGAÇÃO DO EFEITO ESTUFA	18
3.4 AÇOS DE ALTA RESISTÊNCIA E BAIXA LIGA- ARBL	22
3.4.1 INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA SOBRE AS PROPRIEDADES DOS AÇOS ARBL	23
3.5 CORROSÃO DE AÇOS ARBL EM MEIOS CONTENDO CO <sub>2</sub>	30
3.5.1 INFLUÊNCIA DA PRESSÃO EM SISTEMAS DE CORROSÃO EM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO (SCCO <sub>2</sub> )	31
3.5.2 CORROSÃO DO AÇO EM MEIO CONTENDO CO <sub>2</sub>	33
3.5.3 CORROSÃO EM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO (SCCO <sub>2</sub> )	35
<b>4 - MATERIAIS E MÉTODOS</b>	42
4.21 MATERIAIS	42
4.2 MÉTODOS	43
4.2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	43
4.2.2 ANÁLISE E CLASSIFICAÇÃO DAS INCLUSÕES	44
4.2.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	44
4.2.4 DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE PERLITA NA MATRIZ	45
4.2.5 MICRODUREZA VICKERS	47

4.2.6 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	49
4.2.6.1 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS EM CÉLULA CONVENCIONAL	49
4.2.6.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS EM CÉLULA DA GOTA SÉSSIL	52
4.2.7 ENSAIOS DE IMERSÃO DE CURTA DURAÇÃO PARA AVALIAÇÃO DA MORFOLOGIA DA CORROSÃO SUPERFICIAL	60
4.2.8 ENSAIOS DE PERDA DE MASSA POR IMERSÃO	61
4.2.9 ENSAIOS DE PERDA DE MASSA POR IMERSÃO EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS.	69
4.2.9.1 CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL E DOS PRODUTOS DE CORROSÃO APÓS OS ENSAIOS DE PERDA DE MASSA EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS	72
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>74</b>
5.1 ANÁLISES E CLASSIFICAÇÃO DAS INCLUSÕES	74
5.2 ANÁLISES MICROESTRUTURAIS	80
5.3 DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE PERLITA	82
5.4 MICRODUREZA VICKERS	83
5.5 ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO	85
5.5.1 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP)	85
5.5.2 ENSAIOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS) EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM CO <sub>2</sub>	89
5.5.2.3 ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM CO <sub>2</sub>	93
5.6 MORFOLOGIA DA CORROSÃO–ENSAIOS DE IMERSÃO	95
5.6.1 MORFOLOGIA CONTROLADA: EVOLUÇÃO DA CORROSÃO EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM CO <sub>2</sub>	95
5.7 ENSAIOS DE PERDA DE MASSA EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM CO <sub>2</sub>	101
5.7.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE CORROSÃO APÓS ENSAIOS DE PERDA DE MASSA	106

5.7.1.1 CARACTERIZAÇÃO POR MEV	106
5.7.1.2 CARACTERIZAÇÃO POR DRX.	108
5.8 INVESTIGAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM CO <sub>2</sub> NA PRESENÇA DO CONTAMINANTE -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	110
5.8.1 ENSAIOS DE EIS EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM CO <sub>2</sub> NA PRESENÇA DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	111
5.8.2 ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM CO <sub>2</sub> NA PRESENÇA DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	114
5.9 ENSAIOS DE IMERSÃO DE CURTA DURAÇÃO EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM CO <sub>2</sub> NA PRESENÇA DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	118
5.10 ENSAIOS DE PERDA DE MASSA EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM CO <sub>2</sub> NA PRESENÇA DO CONTAMINANTE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	129
5.10.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE CORROSÃO APÓS ENSAIOS DE PERDA DE MASSA EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM CO <sub>2</sub> NA PRESENÇA DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	134
5.10.1.1 CARACTERIZAÇÃO POR MEV	134
5.10.1.2 CARACTERIZAÇÃO POR DRX.	137
5.11 INVESTIGAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM CO <sub>2</sub> SEM E COM A PRESENÇA DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> REALIZADA EM MICROCÉLULA DE GOTA SÉSSIL.	139
5.11.1 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP) EM CÉLULA DE GOTA SÉSSIL	140
5.11.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS) EM CÉLULA DE GOTA SÉSSIL.	143
5.11.3 ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA EM CÉLULA DE GOTA SÉSSIL	148

5.11.4	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE CORROSÃO APÓS OS ENSAIOS COM A CÉLULA DE GOTA SÉSSIL.	153
5.11.4.1	CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL POR MO E MEV	153
5.11.4.1.1	SOLUÇÃO AQUOSA COM CO <sub>2</sub>	159
5.11.4.1.2	SOLUÇÃO AQUOSA COM CO <sub>2</sub> COM ADIÇÃO DE ÁCIDO FULFÚRICO (pH=1.0).	160
5.12	ENSAIOS DE PERDA DE MASSA EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM CO <sub>2</sub> EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS	166
5.12.1	DETERMINAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM CO <sub>2</sub> EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS	167
5.12.1.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE CORROSÃO APÓS ENSAIOS DE PERDA DE MASSA EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM CO <sub>2</sub> EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS (ENSAIOS EM AUTOCLAVE)	173
5.12.1.1.1	MICROSCOPIA ÓPTICA	173
5.12.1.1.2	CARACTERIZAÇÃO POR MEV E DRX	175
5.12.1.1.3	CARACTERIZAÇÃO COM DRX	184
5.12.1.2	ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS APÓS REMOÇÃO DA CAMADA DE PRODUTOS DE CORROSÃO	188
5.13	ENSAIOS DE PERDA DE MASSA EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO NA PRESENÇA DE 1000 ppm DE SO <sub>2</sub>	193
5.13.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE CORROSÃO APÓS ENSAIOS DE PERDA DE MASSA EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM CO <sub>2</sub> NA PRESENÇA DE SO <sub>2</sub> (1000ppm) EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS	200
5.13.1.1	CARACTERIZAÇÃO POR MEV	200
5.13.1.2	-CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE CORROSÃO POR DRX	203
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>206</b>
<b>7.</b>	<b>SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS</b>	<b>209</b>

**8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

210

**9. ANEXO I**

234



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1.</b> - Esquema simplificado do efeito estufa	6
<b>Figura 3.2</b> - Participação percentual dos diferentes setores para a matriz geração de energia elétrica mundial	9
<b>Figura 3.3</b> – Processos e sistemas de captura de CO <sub>2</sub> .	13
<b>Figura 3.4</b> – Diagrama de fases do CO <sub>2</sub> mostrando os domínios de pressão e temperatura do ponto supercrítico do CO <sub>2</sub> .	19
<b>Figura 4.1</b> – Modelo gráfico para determinação da fração volumétrica de uma fase com o software ImageJ.	46
<b>Figura 4.2</b> – Indicação dos corpos de prova extraídos para os ensaios de dureza.	48
<b>Figura 4.3</b> - Amostra embutida e provida de contato elétrico com haste de aço inoxidável para os ensaios eletroquímicos.	48
<b>Figura 4.4</b> - Fluxograma para o procedimento experimental adotado nos ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.	51
<b>Figura 4.5</b> – Amostra embutida e provida de contato elétrico com haste de aço inoxidável para os ensaios eletroquímicos.	56
<b>Figura 4.6</b> - Esquema da montagem utilizada para os ensaios com a microcélula de gota séssil com a indicação dos eletrodos.	58
<b>Figura 4.7</b> – Fotografia de uma amostra após ensaio na microcélula de gota séssil (a) e seção transversal preparada para análise (b). Amostra ensaiada em solução de água destilada e deionizada saturada com CO <sub>2</sub> na presença H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , tempo de exposição 24 horas, T=50°C.	60
<b>Figura 4.8</b> – Indicação da região a partir da qual foram confeccionados os corpos de prova (a); corpos de prova para os ensaios de perda de massa após preparação superficial (b).	62
<b>Figura 4.9</b> – Indicação da determinação da área total dos corpos de prova destinados aos ensaios de perda de massa.	63
<b>Figura 4.10</b> - Esquema experimental para os ensaios de perda de massa com suas respectivas conexões e imagem da célula após construção.	63

<b>Figura 4.11</b> - Célula utilizada para os ensaios de perda de massa a) vista de topo; (b) vista lateral; (c) vista de ensaio em andamento.	64
<b>Figura 4.12</b> - Fluxograma do procedimento experimental dos ensaios de perda de massa.	68
<b>Figura 4.13</b> –Autoclave utilizada para a realização dos ensaios de perda de massa.	71
<b>Figura 4.14</b> – Esquema do posicionamento das amostras no interior da autoclave (a); fotografia das amostras fixadas à haste de aço inoxidável (b).	72
<b>Figura 5.1</b> - Imagens por MO com a distribuição das inclusões no aço API 5L X65E. Polimento 1µm. Seção longitudinal à direção de laminação: topo (a), centro (b), região interna (c).	75
<b>Figura 5.2</b> - Imagem por MO com a distribuição das inclusões no aço API 5L X65LMn. Polimento 1µm. Seção longitudinal à direção de laminação: topo (a), centro (b), região interna (c).	75
<b>Figura 5.3</b> – Micrografia por elétrons retroespalhados de uma inclusão do aço API 5L X65E. com sua respectiva análise química por EDS.	78
<b>Figura 5.4</b> – Micrografia por elétrons retroespalhados de uma inclusão do aço API 5L X65LMn com sua respectiva análise química por EDS.	78
<b>Figura 5.5</b> – Micrografias e EDS de inclusões com formatos irregulares na microestrutura dos aços (a) X65E e (b) X65LMn.	79
<b>Figura 5.6</b> – Microscopia óptica da região central da seção transversal do aço API 5L X65E (a) e do aço API 5L X65LMn (b). Ataque: Nital 2%.	80
<b>Figura 5.7</b> – Micrografias por elétrons secundários da seção transversal à direção da laminação do aço API 5L X65E (a) e do aço API 5L X65LMn (b). Ataque: Nital 2%.	81
<b>Figura 5.8</b> - Micrografias por elétrons secundários da seção longitudinal à direção de laminação do aço API 5L X65E (a) e do aço API 5L X65LMn (b). Ataque: Nital 2%.	81
<b>Figura 5.9</b> -. Variação do OCP em função do tempo de imersão para os aços X65E e X65LMn em água destilada-deionizada saturada com CO <sub>2</sub> na ausência e na presença de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , nas temperaturas de 25°C (a) e 50°C (b). Tempo de imersão de 30 minutos.	86
<b>Figura 5.10</b> – Valores médios de OCP para os aços X65E e X65LMn após	.87

30 minutos de imersão em água destilada-deionizada saturada com CO<sub>2</sub> na ausência e na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nas temperaturas de 25°C e 50°C.

**Figura 5.11**-Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para os aços X65E e X65LMn após 30 minutos de imersão em água destilada-deionizada com saturação de CO<sub>2</sub>. Temperaturas de 25°C e 50°C. 90

**Figura 5. 12** - Diagramas de Nyquist para o aço X65E em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> obtidos em E<sub>corr</sub>, E<sub>corr</sub> + 50 mV (sob polarização anódica) e E<sub>corr</sub> - 50 mV (polarização catódica). T = 25 °C. 91

**Figura 5.13** – Figura 5.13 – Imagens por MO da superfície dos aços API 5L X65E (a) e (c) e API 5L X65LMn (b) e (d) após o término dos ensaios de impedância em água destilada deionizada saturada com CO<sub>2</sub>. Temperatura de 25°C (a) e (b) e 50°C (c) e (d). 92

**Figura 5.14** - Curvas de polarização potenciodinâmica para os aços X65E e X65LMn após 15 minutos de imersão em água destilada-deionizada saturada com CO<sub>2</sub>. Temperaturas de 25°C e 50°C. Velocidade de varredura de 1 mV/s no sentido anódico. 93

**Figura 5. 15**– Imagens por MO das superfícies dos aços API 5L X65E (a, c, e, g, i, k) e API 5L X65LMn (b, d, f, h, j, l) após ensaios de imersão em água destilada deionizada saturada com CO<sub>2</sub>. Tempos de imersão: 1 minuto (a-b), 5 minutos (c-d), 15 minutos (e-f), 30 minutos (g-h), 45 minutos (i-j) e 1 hora (k-l). Temperatura de 25° C. 96

**Figura 5.16** – (a) Micrografias por MEV (elétrons retroespalhados) e espectros EDS do aço API 5L X65E após 1 hora de imersão em água destilada deionizada saturada com CO<sub>2</sub>; (b) imagem por elétrons secundários com maior ampliação. Temperatura de 25° C. 98

**Figura 5. 17**– (a) Micrografia por MEV (elétrons retroespalhados) e espectros EDS do aço API 5L X65LMn após 1 hora de imersão em água destilada deionizada saturada com CO<sub>2</sub>; (b) imagem por elétrons secundários com maior ampliação. Temperatura de 25° C. 100

**Figura 5. 18** – Fotografias das superfícies das amostras dos aços API 5L X65E (a, b, e, f) e API 5L X65LMn (c, d, g, h) após ensaio de perda de massa em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub>. (a, b, c, d) – amostras expostas à fase vapor; (e, f, g, h) - amostras em imersão completa. (a, c, e, 102

g) – ensaios realizados a 25°C; (b, d, f, h) – ensaios realizados a 50°C.

**Figura 5.19** – Taxas de corrosão (mm/ano) para os aços API 5L X65E e API 5L X65LMn obtidas por ensaios de perda de massa por imersão total e por exposição à fase vapor em equilíbrio. Solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub>. Temperaturas de 25°C e 50°C. 103

**Figura 5. 20**– Micrografias por MEV das superfícies dos aços API 5L X65E (a, b, e, f) e API 5L X65LMn (c, d, g, h) após ensaio de perda de massa. Amostras expostas a fase vapor: a, b, c, d; amostras em imersão total: e, f, g, h. Temperatura de 25°C: a, c, e, g; temperatura de 50°C: b, d, f, h. 107

**Figura 5.21**- Difractogramas DRX: (a) fase aquosa e (b) fase vapor para os produtos de corrosão formados sobre os aços API 5L X65E e API 5L X65LMn durante 07 dias de ensaio em água destilada e deionizada saturada com CO<sub>2</sub>. 108

**Figura 5.22**- Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para os aços X65E e X65LMn após 30 minutos de imersão em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Temperaturas de 25°C e 50°C. 112

**Figura 5.23** - Imagens por MO da superfície dos aços API 5L X65E (a) e (c) e API 5L X65LMn (b) e (d) após o término dos ensaios de impedância em água destilada deionizada saturada com CO<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Temperatura de 25°C (a) e (b) e 50°C (c) e (d). 113

**Figura 5. 24**– Curvas de polarização potenciodinâmica para os aços X65E e X65LMn após 15 minutos de imersão em água destilada-deionizada saturada com CO<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Temperaturas de 25°C e 50°C. 114

**Figura 5.25** –Diagramas de Nyquist para o aço X65E em solução ácida desaerada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 1,0) e em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> sem (pH = 3,2) e com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 1,0). Ensaio realizado a 25°C. 118

**Figura 5. 26**– Figura 5.26 – Imagens por MO das superfícies dos aços API 5L X65E (a, c, e, g, i, k) e API 5L X65LMn (b, d, f, h, j, l) após ensaios de imersão em água destilada deionizada saturada com CO<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Tempos de imersão: 1 minuto (a-b), 5 minutos (c-d), 15 minutos (e-f), 30 minutos (g-h), 45 minutos (i-j) e 1 hora (k l). Temperatura de 25°C. 119

**Figura 5.27** – (a) Superfícies durante o teste de imersão (figura central) e micrografias do aço API X65E (i, ii, iii) e API X65LMn (iv, v, vi) após 5 min 122

de imersão em solução aquosa solução saturada com CO<sub>2</sub> e contaminada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (25 ° C e pH = 1,0); b) EDS das regiões centrais das micrografias em a).

**Figura 5.28** – Micrografias por MEV da superfície do aço X65E (a, b) e X65LMn (c, d) antes (a, c) e após (b, d) 5 minutos de imersão em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> com adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (25 ° C e pH = 1,0). 124

**Figura 5.29** – (a) Micrografias por MEV (elétrons retroespalhados) e espectros EDS do aço API 5L X65E após 1 hora de imersão em água destilada deionizada saturada com CO<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (b) imagem por elétrons secundários com maior ampliação. Temperatura de 25° C. 125

**Figura 5.30** – (a) Micrografia por MEV (elétrons retroespalhados) e espectros EDS do aço API 5L X65LMn após 1 hora de imersão em água destilada deionizada saturada com CO<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (b) imagem por elétrons secundários com maior ampliação. Temperatura de 25° C. 127

**Figura 5. 31**– Fotografias das superfícies das amostras dos aços API 5L X65E (a, b, e, f) e API 5L X65LMn (c, d, g, h) após ensaio de perda de massa em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (a, b, c, d) – amostras expostas à fase vapor; (e, f, g, h) - amostras em imersão completa; (a, c, e, g) – ensaios realizados a 25°C; (b, d, f, h) – ensaios realizados a 50°C. 130

**Figura 5.32** – Taxas de corrosão (mm/ano) para os aços API 5L X65E e API 5L X65LMn obtidas por ensaios de perda de massa por imersão total e por exposição à fase vapor em equilíbrio. Solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Temperaturas de 25°C e 50°C 131

**Figura 5. 33**– Micrografias por MEV das superfícies dos aços API 5L X65E (a, b, e, f) e API 5L X65LMn (c, d, g, h) após ensaio de perda de massa durante 05 dias. Amostras expostas a fase vapor: a, b, c, d; amostras em imersão total: e, f, g, h. Temperatura de 25°C: a, c, e, g; temperatura de 50°C: b, d, f, h. 136

**Figura 5.34**- Espectros DRX: (a) fase aquosa e (b) fase vapor para os aços API 5L X65E e API 5L X65LMn após imersão durante 5 dias em água destilada e deionizada e saturada com CO<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Temperaturas de 25°C e 50°C. 137

**Figura 5.35-** Variação do OCP para o aço X65LMn durante 15 minutos de 141  
exposição à solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nas  
temperaturas de 25°C e 50°C. Condições de exposição: superfície fresca  
(15 minutos de exposição) e superfície envelhecida (15 minutos anteriores  
ao período de 24h de molhamento). Ensaio realizado em microcélula de  
gota séssil.

**Figura 5.36-** Diagramas de Nyquist para o aço X65LMn obtidos com a 145  
microcélula de gota séssil nas temperaturas de 25°C (a) e 50°C (b).  
Superfície fresca (após 15 minutos de contato com o eletrólito) e superfície  
envelhecida (24h com molhamento e secagem).

**Figura 5.37-** Fotografia da superfície do aço X65LMn após ensaios com 147  
microcélula de gota séssil na temperatura de 25°C. Superfície fresca (1-2) e  
superfície envelhecida/ 24h) (3-4). Na figura também são apresentadas  
regiões que entraram em contato apenas com o eletrólito saturado com  
CO<sub>2</sub>.

**Figura 5.38 -** Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço X65LMn 149  
em água destilada-deionizada desareada e com saturação de CO<sub>2</sub> na  
presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Temperaturas de 25°C e 50°C. Superfície fresca (15  
minutos de exposição) e envelhecida (24h de exposição com secagem  
natural). Realizados em microcélula de gota séssil. Amostra em contato  
com atmosfera saturada com CO<sub>2</sub> durante todo o período.

**Figura 5.39 –** Imagens por MO da superfície do aço X65LMn após 1h de 154  
contato (superfície fresca) (a) e (c) e 24h de contato com período de  
secagem intermitente (superfície envelhecida) (b) e (d) com solução  
aquosa saturada com CO<sub>2</sub>. Ensaio realizado em microcélula de gota  
séssil nas temperaturas de 25°C (a) e (b) e 50°C (c) e (d)

**Figura 5.40 –** Micrografias por MEV da superfície do aço X65LMn após 1h 155  
de contato (superfície fresca) (a) e (c) e 24h de contato com período de  
secagem intermitente (superfície envelhecida) (b) e (d) com solução  
aquosa saturada com CO<sub>2</sub>. Ensaio realizado em microcélula de gota  
séssil nas temperaturas de 25°C (a) e (b) e 50°C (c) e (d).

**Figura 5.41 –** Espectros EDS para o aço X65LMn após 1h de contato 156  
(superfície fresca) (a) e (c) e 24h de contato com período de secagem

intermitente (superfície envelhecida) (b) e (d) com solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub>. Ensaios realizados em célula de gota séssil nas temperaturas de 25°C (a) e (b) e 50°C (c) e (d).

**Figura 5.42** – Micrografias da seção transversal do filme formado na superfície do aço API 5L X65LMn após ensaio durante 24h com a microcélula de gota séssil em água destilada deionizada saturada com CO<sub>2</sub> a 50°C: (a) Micrografia em microscópio confocal Raman; (b) Micrografia MEV do filme de produtos de corrosão com identificação da região analisada; (c) Espectro Raman com identificação dos picos. 158

**Figura 5.43** – Imagens por MO da superfície do aço X65LMn após 1h de contato (superfície fresca) (a) e (c) e 24h de contato com período de secagem intermitente (superfície envelhecida) (b) e (d) com solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> com adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH =1).. Ensaios realizados em microcélula de gota séssil nas temperaturas de 25°C (a) e (b) e 50°C (c) e (d). 160

**Figura 5.44** – Micrografias MEV da superfície do aço X65LMn após 1h de contato (superfície fresca) (a) e (c) e 24h de contato com período de secagem intermitente (superfície envelhecida) (b) e (d) com solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> com adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH =1). Ensaios realizados em microcélula de gota séssil nas temperaturas de 25°C (a) e (b) e 50°C (c) e (d) 161

**Figura 5.45** –Espectros EDS para o aço X65LMn após 1h de contato (superfície fresca) (a) e (c) e 24h de contato com período de secagem intermitente (superfície envelhecida) (b) e (d) com solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(pH=1,0).Ensaios realizados em microcélula de gota séssil nas temperaturas de 25°C (a) e(b) e 50°C(c)e (d). 162

**Figura 5.46** – Micrografias por MO e MEV da seção transversal do filme de produtos de corrosão formado sobre a superfície do aço X65LMn após ensaio durante 24h (superfície envelhecida) em água destilada deionizada saturada com CO<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (a); espectro Raman com indexação dos picos (b); micrografias por MEV de regiões com a presença de goetita e magnetita (c) e (d). Ensaios realizados com a microcélula de 163

gota a sésil a 50°C.

**Figura 5.47** – Taxas de corrosão (mm/ano) para os aços API 5L X65E e API 5L X65LMn obtidas por ensaios de perda de massa por imersão total em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> supercrítico e por exposição à fase supercrítica saturada com água em equilíbrio. Ensaios realizados em autoclave a (50,0±2,0) °C e (8,0±0,4) MPa. Tempos de exposição: 3 e 7 dias. 168

**Figura 5. 48** – Fotografias das superfícies das amostras dos aços API 5L X65E (a, c) e API 5L X65LMn (b, d) após exposição durante 3 dias (72h) (a, b) e 7 dias (168h) (c, d) a CO<sub>2</sub> supercrítico saturado com água. Ensaios de perda de massa realizados em autoclave a (50,0±2,0) °C e (8,0±0,4) MPa. Fase Vapor. 174

**Figura 5.49**– Fotografias das superfícies das amostras dos aços API 5L X65E (a, c) e API 5L X65LMn (b, d) após imersão durante 3 dias (72h) (a, b) e 7 dias (168h) (c, d) a uma solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> supercrítico. Ensaios de perda de massa realizados em autoclave a (50,0±2,0) °C e (8,0±0,4) MPa. Fase aquosa. 175

**Figura 5.50** – Micrografias por MEV dos aços API 5L X65E (a, c, e, g) e API 5L X65LMn (b, d, f, h) após ensaio em autoclave durante 03 dias. Amostras expostas a CO<sub>2</sub> supercrítico saturado com água (fase gasosa) (a, b, e, f); amostras imersas em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> supercrítico (c, d, g, h). T = (50,0±2,0)°C e P = (8,0±0,4) MPa. 177

**Figura 5.51** – Micrografias por MEV dos aços API 5L X65E (a, c, e, g) e API 5L X65LMn (b, d, f, h) após ensaio em autoclave durante 07 dias. Amostras expostas a CO<sub>2</sub> supercrítico saturado com água (fase gasosa) (a, b, e, f); amostras imersas em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> supercrítico (c, d, g, h). T = (50,0±2,0) °C e P = (8,0±0,4) MPa. Em (g, h) a ampliação é de 1500X. 178

**Figura 5.52** – Micrografias evidenciando 02 regiões com intensidades e morfologias de ataques diferentes para os aços (a) X65E e (b) X65LMn. (c) Detalhe da região delimitada pelo quadro em (a). (d) Interface entre as regiões menos (à esquerda) e mais (à direita) corroída para a amostra X65LMn. Ensaios em autoclave durante 07 dias. Amostra exposta a CO<sub>2</sub> 180



supercrítico saturado com água.  $T = (50,0 \pm 2,0) \text{ }^\circ\text{C}$  e  $P = (8,0 \pm 0,4) \text{ MPa}$ . Em (b) a seta indica a região menos corroída.

**Figura 5.53** – Micrografia por MEV do aço X65E após 7 dias de exposição ao  $\text{CO}_2$  supercrítico saturado com água e tabela com análise elementar por EDS nos pontos indicados (at%).  $T = (50,0 \pm 2,0)^\circ\text{C}$  e  $P = (8,0 \pm 0,4) \text{ MPa}$ . 181

**Figura 5.54** – Micrografia por MEV do aço X65LMn após 3 dias de exposição ao  $\text{CO}_2$  supercrítico saturado com água e tabela com análise elementar por EDS nos pontos indicados (at%).  $T = (50,0 \pm 2,0)^\circ\text{C}$  e  $P = (8,0 \pm 0,4) \text{ MPa}$ . 182

**Figura 5.55.** – Difrátogramas (DRX) para o aço X65E (a-c) e X65LMn (b-d) após ensaio em  $\text{CO}_2$  supercrítico na ausência de contaminante. (a-b) Amostras expostas à fase vapor ( $\text{CO}_2$  supercrítico saturado com água); (c-d) amostras expostas à solução aquosa saturada com  $\text{CO}_2$ . Temperatura:  $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$  e Pressão:  $(8,0 \pm 0,4) \text{ MPa}$ . Tempo de ensaio 3 dias. 185

**Figura 5.56** - Difrátogramas (DRX) para o aço X65E (a-c) e X65LMn (b-d) após ensaio em  $\text{CO}_2$  supercrítico na ausência de contaminante. (a-b) Amostras expostas à fase vapor ( $\text{CO}_2$  supercrítico saturado com água); (c-d) amostras expostas à solução aquosa saturada com  $\text{CO}_2$ . Temperatura:  $(50,0 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$  e Pressão:  $(8,0 \pm 0,4) \text{ MPa}$ . Tempo de ensaio 7 dias. 186

**Figura 5.57** – Micrografias com diferentes ampliações: (a) 500x; (b) 2.500x; (c) 10.000x do aço X65E após procedimento de decapagem. Amostra exposta durante 7 dias a  $\text{CO}_2$  supercrítico saturado com água (fase vapor). Ensaio em autoclave  $T = (50,0 \pm 2,0) \text{ }^\circ\text{C}$  e  $P = (8,0 \pm 0,4) \text{ MPa}$ . 186

**Figura 5.58** – Micrografias com diferentes ampliações: (a) 500x; (b) 2.500x; (c) 10.000x do aço X65LMn após procedimento de decapagem. Amostra exposta durante 7 dias a  $\text{CO}_2$  supercrítico saturado com água (fase vapor). Ensaio em autoclave.  $T = (50,0 \pm 2,0) \text{ }^\circ\text{C}$  e  $P = (8,0 \pm 0,4) \text{ MPa}$ . 189

**Figura 5.59** – Micrografias com diferentes ampliações: (a) 500x; (b) 10.000x do aço X65E após procedimento de decapagem. Amostra exposta durante 7 dias a água saturada com  $\text{CO}_2$  supercrítico (fase aquosa). Ensaio em autoclave.  $T = (50,0 \pm 2,0)^\circ\text{C}$  e  $P = (8,0 \pm 0,4) \text{ MPa}$ . 192

**Figura 5.60** – Micrografias com diferentes ampliações: (a) 500x; (b) 10.000x do aço X65LMn após procedimento de decapagem. Amostra 193

exposta durante 7 dias a água saturada com CO<sub>2</sub> supercrítico (fase aquosa). Ensaio em autoclave. T= (50,0±2,0)°C e P= (8,0±0,4) MPa.

**Figura 5.61**– Fotografias das superfícies das amostras dos aços API 5L X65E (a, c) e API 5L X65LMn (b, d) após ensaio de perda de massa em autoclave com água destilada saturada com CO<sub>2</sub> + 1000 ppm SO<sub>2</sub>. (a,b) amostras expostas à fase vapor em equilíbrio com o líquido; (c,d) amostras sob condição de imersão total. T = (50±2)°C, P = (8,0±0,4) MPa. 195

**Figura 5.62** – Taxas de corrosão (mm/ano) para os aços API 5L X65E e API 5L X65LMn obtidas por ensaios de perda de massa por imersão total e por exposição à fase vapor em equilíbrio. Solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> na presença de SO<sub>2</sub>(1000ppm). T = (50±2)°C, P = (8,0±0,4) MPa. 196

**Figura 5. 63**– Micrografias por MEV das superfícies dos aços API 5L X65E (a, c) e API 5L X65LMn (b, d) após ensaio de perda de massa durante 05 dias expostas em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> na presença de SO<sub>2</sub>(1000ppm). Temperatura 50°C e 8MPa. Amostras expostas a fase vapor: a, b, amostras em imersão total: c, d. 202

**Figura 5. 64** – Espectros EDS de regiões selecionadas das amostras dos aços X65 E (a) e (c) e X65 LMn (b) e (d) após ensaios de perda de massa por imersão (05 dias) em autoclave. Amostras expostas a fase vapor: (a) e (b), amostras em imersão total: (c) e (d). 203

**Figura 5.65**- Espectros de DRX para amostras de aço X65E e X65 LMn imersas em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> + 1000 ppm SO<sub>2</sub> e expostas a CO<sub>2</sub> supercrítico + 1000 ppm de SO<sub>2</sub> saturado com água. Ensaio realizado em autoclave: T = (50±2)°C e P = (8,0 ± 0,4) MPa. 204

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1-</b> Principais impurezas encontradas no fluxo de CO <sub>2</sub>	14
<b>Tabela 3.2-</b> Principais reações envolvidas no processo de corrosão de aços em soluções aquosas contendo CO <sub>2</sub>	34z
<b>Tabela 4.1</b> - Características dos materiais utilizados	42
<b>Tabela 4.2</b> - Composição química dos aços API 5L X65LMn e API 5L X65E (porcentagem em peso).	43
<b>Tabela 4.3</b> - Distribuição das amostras.	43
<b>Tabela 4.4</b> - Parâmetros usados para as medidas de microdureza Vickers.	47
<b>Tabela 4.5</b> - Condições dos ensaios eletroquímicos	50
<b>Tabela 4.6</b> - Condições utilizadas para os ensaios de perda de massa para os aços API 5L X65.	65
<b>Tabela 4.7</b> – Perda de massa de amostras lixadas dos aços API 5L X65E e API 5L X65LMn durante 1 minuto de imersão em solução N, N 'dibutylthiourea.	66
<b>Tabela 4.8</b> - Condições utilizadas para os ensaios de perda de massa realizados na autoclave.	69
<b>Tabela 4.9</b> – Principais parâmetros para as análises por espectroscopia RAMAN.	73
<b>Tabela 5.1.-</b> Valores médios da fração volumétrica de perlita para os aços API 5L X65E e API 5L X65LMn.	82
<b>Tabela 5.2</b> - Valores médios da microdureza Vickers e seus respectivos desvios padrão para as seções longitudinal, transversal e topo para os aços API 5L X65E e API 5L X65LMn.	84
<b>Tabela 5.3</b> -Valores médios de OCP para os aços X65E e X65LMn após 30 minutos de imersão em água destilada-deionizada saturada com CO <sub>2</sub> na ausência e na presença de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , nas temperaturas de 25°C e 50°C.	87
<b>Tabela 5.4.-</b> Levantamento de valores médios de OCP obtidos em meios saturados com CO <sub>2</sub> com e sem contaminantes.	89
<b>Tabela 5.5</b> - Taxas de corrosão (mm/ano) para os aços API 5L X65E e API 5L X65LMn obtidas por ensaios de perda de massa por imersão total e por	103

exposição à fase vapor em equilíbrio. Solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub>.  
Temperaturas de 25°C e 50°C.

**Tabela 5.6** – Densidades de corrente em Ecorr±50 mV extraídas das 116  
curvas de polarização potenciodinâmica, para os aços X65E e X65LMn em  
solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> sem e com a adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Tabela 5.7** - Taxas de corrosão (mm/ano) para os aços X65E e X65LMn 131  
obtidas por ensaios de perda de massa por imersão total e por exposição à  
fase vapor em equilíbrio. Solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> na presença  
de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Temperaturas de 25°C e 50°C.

**Tabela 5.8** - Valores médios de OCP para o aço X65LMn após exposição à 142  
solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nas  
temperaturas de 25°C e 50°C. Condições de exposição: superfície fresca  
(15 minutos de exposição) e 24h de molhamento (superfície envelhecida).  
Ensaio realizado em célula de gota séssil. Para efeito de comparação, os  
valores de OCP obtidos após 30 minutos de imersão total em célula  
convencional também são apresentados.

**Tabela 5.9** – Densidades de corrente anódica (i<sub>an</sub>+50mV) e catódica (i<sub>cat</sub>- 152  
50mV) extraídas das curvas de polarização potenciodinâmica, em,  
respectivamente, (E<sub>corr</sub>+50mV) e (E<sub>corr</sub>-50mV) para os aços X65E e  
X65LMn em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> com a adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
Ensaio realizado com a célula de gota séssil a 25°C e 50°C. Como  
referência também são apresentados os valores obtidos com a célula  
convencional na mesma solução.

**Tabela 5.10** - Taxas de corrosão (mm/ano) para os aços API 5L X65E e 168  
API 5L X65LMn obtidas por ensaios de perda de massa por imersão total  
em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> supercrítico e por exposição à fase  
supercrítica saturada com água em equilíbrio. Ensaio realizado em  
autoclave a (50,0±2,0) °C e (8,0±0,4) MPa. Tempos de exposição: 3 e 7  
dias.

**Tabela 5.11** – Compilação de resultados da literatura para a corrosão de 172  
aço carbono imerso em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> supercrítico.

**Tabela 5.12** – Análises por EDS na superfície do aço X65E após 190  
exposição durante 7 dias a CO<sub>2</sub> supercrítico saturado com água (fase

vapor) e remoção da camada de produtos de corrosão. Ensaio em autoclave.  $T = (50,0 \pm 2,0)^\circ\text{C}$  e  $P = (8,0 \pm 0,4) \text{ MPa}$ .

**Tabela 5.13** – Análises por EDS na superfície do aço X65LMn após 193 exposição durante 7 dias a  $\text{CO}_2$  supercrítico saturado com água (fase vapor) e remoção da camada de produtos de corrosão. Ensaio em autoclave.  $T = (50,0 \pm 2,0)^\circ\text{C}$  e  $P = (8,0 \pm 0,4) \text{ MPa}$ .

**Tabela 5.14-** Taxas de corrosão (mm/ano) para os aços API 5L X65E e 196 API 5L X65LMn obtidas por ensaios de perda de massa por imersão total e por exposição à fase vapor em equilíbrio. Solução aquosa saturada com  $\text{CO}_2$  na presença de  $\text{SO}_2(1000\text{ppm})$ .  $T = (50 \pm 2)^\circ\text{C}$ ,  $P = (8,0 \pm 0,4) \text{ MPa}$ . Tempo de imersão 5 dias.

**Tabela 5.15.-** Taxas de corrosão por testes de perda de massa em 200 condições supercríticas.

API:	American Petroleum Institute
ARBL:	Alta Resistência Baixa Liga
ASTM	American Society for Testing and Materials
CE:	Carbono Equivalente
E:	Potencial de Eletrodo
$E_{B \text{ oxidado/B reduzido}}$ :	Potencial de Eletrodo de Equilíbrio da espécie B.
$E_{\text{corr}}$ :	Potencial de Corrosão
ECS:	Eletrodo de Calomelano Saturado
EDS:	Energy Dispersive Spectroscopy
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
DRX	Difração de raios X
F/FA:	Ferrita/ Ferrita Acicular
F/P:	Ferrita/Perlita
GHG-	gás de efeito estufa
$H_2SO_4$	Ácido sulfúrico
$FeCO_3$ :	Carbonato de ferro -siderita
$FeSO_4$ :	Sulfato de ferro
$Fe_3O_4$ :	Óxido ferroso-férrico ou magnetita
$Fe_2O_3$ :	Óxido de ferro-Hematita
$Fe(OH)_2$ :	Hidróxido de Ferro (II)
$\alpha\text{-FeOOH}$ :	Goetita
$FeCO_3$ :	Carbonato de ferro
GHG:	Greenhouse gases
HSLA:	High Strength Low Alloy (Alta Resistência Baixa Liga)
HTP:	High Temperature Processing
$H_2CO_3$ :	High Temperature Processing
IEA:	Internacional Energy Agency
$ i $ :	Densidade de Corrente
LPE :	Laboratório de Processos Eletroquímicos
$\Delta m$ :	Varição da massa
OCP:	Open Circuit Potential
$SCCO_2$ :	$CO_2$ supercrítico
TMCP:	Thermo Mechanical Controlled Process

## 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Nas últimas décadas a crescente industrialização e o aumento da produção energética intensificaram a liberação de gases com efeito estufa (*greenhouse gases* – GHG), resultando no aquecimento global, trazendo consigo a necessidade de implementar novas tecnologias que permitam minimizar os impactos ambientais produzidos por esse fenômeno (IEA, 2019). De acordo com relatório da agência internacional de energia (International *Energy Agency* – IEA), dentre as atividades humanas, a geração de energia representa a principal fonte de emissão de GHG (WORLD ENERGY, 2018). Quantitativamente, dados estimativos das emissões antropogênicas de GHG referentes ao ano de 2019 revelam que mais de 80% destas são provenientes da produção de energia, sendo que mais de 75% do consumo global de energia é baseado em combustíveis fósseis (WORLD ENERGY, 2018).

Diante deste panorama, o interesse pela implementação de processos para a captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> (*Carbon Capture and Storage* – CCS) tem aumentado e se tornado uma prioridade para agências governamentais e empresas produtoras de energia, envolvendo diretamente centros de pesquisa, como ocorre com os projetos desenvolvidos no *Research Center for Gas Innovation* (RCGI) em parceria com a Escola Politécnica da USP. Tecnologias CCS consistem na captura do CO<sub>2</sub> desde as fontes produtoras (principalmente usinas produtoras de energia) e seu transporte após tratamento e condicionamento (o mais livre possível de impurezas) para locais de armazenamento (principalmente cavernas geológicas) que não representem riscos ambientais (CHEN; CAO, 2015). Devido a fatores de engenharia (dificuldades de transportes de sistemas bifásicos, elevadas perdas de pressão por unidade de comprimento para o transporte de gases) e também econômicos, o transporte do CO<sub>2</sub> deve ser realizado em condições supercríticas (pressões superiores a 7,38 MPa e temperaturas superiores a 31°C) (SIM,2013).

A forma mais econômica para o transporte de grandes volumes de CO<sub>2</sub> através de grandes distâncias é por meio de tubulações, sendo que materiais com

elevada resistência mecânica e tenacidade devem ser priorizados para garantir a segurança durante o transporte (SIM, 2013). Os aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL) oferecem uma opção viável para a construção de tubulações para transporte do SCCO<sub>2</sub> pois possuem alto limite de escoamento (561 MPa a 690 MPa) quando comparados a outros tipos de aço carbono, o que os torna um material extremamente competitivo (MORLAND; DUGSTAD; SVENNINGSEN, 2017).

Os aços ARBL já são empregados para a construção de tubulações na indústria de petróleo e gás natural, apresentando resistência à corrosão adequada em meios *sour* (*elevados teores de H<sub>2</sub>S*) e *sweet* (*elevados teores de CO<sub>2</sub>*). Entretanto, as condições na indústria de petróleo e gás são bem diferentes daquelas usadas para o transporte de SCCO<sub>2</sub>. Nela, o CO<sub>2</sub> é um componente minoritário (0,5 a 2,5%), enquanto no CCS o CO<sub>2</sub> corresponde entre 95 e 99% do fluido supercrítico, outro fator importante são as altas pressões no processo CCS (COLE et al., 2011). Por outro lado, os contaminantes encontrados no fluxo de SCCO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>S, NO<sub>x</sub>), em presença de água livre, podem formar eletrólitos ácidos e agressivos capazes de acelerar os processos de corrosão, afetando a segurança durante o transporte de SCCO<sub>2</sub> (CHOI; NESIC; YOUNG, 2010; EMORI et al., 2021). A literatura reporta poucas pesquisas utilizando técnicas eletroquímicas sobre a degradação de metais quando o CO<sub>2</sub> é a fase dominante, especialmente na presença de contaminantes; portanto, existe a necessidade de realizar estudos que permitam avaliar a resistência à corrosão dos materiais candidatos a serem utilizados na construção das tubulações para uso nestas condições específicas de operação.

Neste contexto, o presente trabalho pretende avaliar a resistência à corrosão de aços ARBL API 5L X65 em meios saturados com CO<sub>2</sub> na ausência e presença de contaminante: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Avaliando a influência da temperatura (25 °C e 50°C), efeito dos contaminantes, mudanças de pressão nos processos de corrosão, para aprofundar e viabilizar a construção das tubulações nestas condições específicas de operação.



## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo

O presente trabalho tem por objetivo investigar a resistência à corrosão de aços ARBL API 5L X65 em meios que simulem condições passíveis de serem encontradas no transporte de SCCO<sub>2</sub>.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Estudar o efeito do contaminante H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na resistência à corrosão e comportamento eletroquímico dos aços API 5L X65 em meios saturados com CO<sub>2</sub>.
- Avaliar o efeito da temperatura (25 °C e 50°C) na resistência à corrosão e comportamento eletroquímico dos aços nos meios saturados com CO<sub>2</sub> sem e com a adição dos contaminantes.
- Avaliar o efeito da pressão (1,0 atm e 8,0 MPa) na resistência à corrosão dos aços nos referidos meios.
- Comparar a resistência à corrosão dos aços por meio de ensaios de perda de massa nos diferentes meios.
- Avaliar o tipo de ataque e identificar os diferentes produtos de corrosão, correlacionando com o comportamento eletroquímico observado.
- Avaliar o efeito das inclusões e da microestrutura sobre a resistência à corrosão e comportamento eletroquímico dos aços API 5L X65 nos meios estudados.
- Realizar ensaios de corrosão e eletroquímicos locais em eletrólitos aquosos saturados com CO<sub>2</sub> para avaliar a corrosão dos aços em condições nas quais ocorre concentração do eletrólito devido a fenômenos de evaporação.

### **3. REVISÃO DA LITERATURA**

#### **3.1 EFEITO ESTUFA E A PROBLEMÁTICA AMBIENTAL NO SÉCULO XXI**

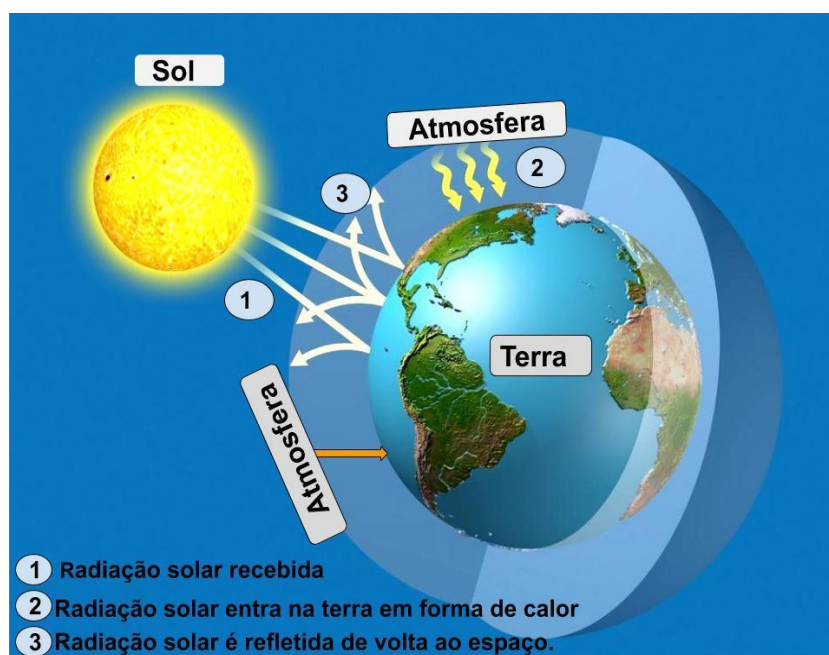
##### **3.1.1 EFEITO ESTUFA**

O efeito estufa é um fenômeno associado à interação entre a radiação solar e a atmosfera terrestre (WUNDERLING et al., 2023). Do total de radiação solar recebida pelo nosso planeta, parte é refletida de volta para o espaço, enquanto outra parte é absorvida pela superfície da Terra e irradiada sob a forma de calor (WUNDERLING et al., 2023). O efeito estufa natural absorve parte da radiação refletida impedindo-a de retornar para o espaço, mantendo assim nosso planeta aquecido (WUNDERLING et al., 2023). Este processo natural permite regular a temperatura global média da superfície da terra, criando um ambiente que consegue abrigar uma grande diversidade de formas de vida (WUNDERLING et al., 2023).

O efeito estufa foi descrito detalhadamente já no século XIX por Jean Baptiste Joseph Fourier (1768-1830), que observou que a Terra se comportava como uma estufa gigante, onde o Sol era a principal fonte de energia. Assim, deveria existir uma temperatura de equilíbrio ( $T_e$ ) para a qual a taxa de energia absorvida é igual à taxa de energia emitida (PIERREHUMBERT, 2004). Anos mais tarde, o químico sueco August Arrhenius (1859-1927), em 1896, propôs que o aumento da temperatura média do globo terrestre era influenciado pelo aumento da concentração de gases na atmosfera, que intensificaria o efeito estufa (PIERREHUMBERT, 2004). Arrhenius, ao estudar o fenômeno da absorção da radiação solar, propôs que as atividades humanas contribuem seriamente para o efeito estufa, pois os gases presentes na atmosfera apresentando este efeito são absorvedores eficientes da radiação infravermelha, mas dificilmente permitem a passagem da energia que deve ser refletida para o espaço, alterando a redistribuição da energia dentro da atmosfera, podendo afetar o clima (CARLOS, 2016).

Para efeito ilustrativo, na figura 3.1 é apresentado um esquema simplificado do efeito estufa. Este consiste basicamente de três etapas: inicialmente, a radiação solar é recebida pela superfície da terra (1); uma parte permanece na superfície terrestre sob a forma de calor (2); outra parte é refletida para o espaço (3), parte desta radiação é absorvida pelos gases de efeito estufa, aquecendo o planeta.

Figura 3.1 - Esquema simplificado do efeito estufa



Fonte: Adaptado- Vargas Fogaça (2019).

### 3.1.2 AQUECIMENTO GLOBAL E O IMPACTO AMBIENTAL

As mudanças climáticas refletem o impacto dos processos socioeconômicos e culturais, assim como do crescimento populacional, da industrialização e do aumento do consumo dos recursos naturais, na meteorologia do planeta (FISCHER et al., 2018). A contenção do fenômeno exige a atenção e a ação em todos os níveis de ciência e política ambiental, e também por parte dos governos de todos os países, os quais devem adotar medidas mitigadoras com responsabilidade ambiental nos diferentes setores industriais: energia, transporte, agricultura, silvicultura, gestão de emergência, planejamento urbano entre outras (UNFCCC, 2019).

Como já destacado anteriormente, o aquecimento global tem como um dos principais causadores o aumento da concentração dos gases de efeito estufa na atmosfera, que absorvem e impedem que a radiação infravermelha retorne para o espaço, contribuindo para o aumento da temperatura e mudanças climáticas (CARLOS, 2016). Como é de conhecimento geral, o fenômeno é fortemente influenciado pela produção industrial, baseada, fundamentalmente, no consumo de combustíveis fósseis para a geração de energia, resultando na emissão de uma grande quantidade de CO<sub>2</sub> (J. HANSEN, 2004). Entretanto, outros fatores também contribuem para o efeito estufa, como: o crescimento populacional, o desmatamento de florestas e emissões diretas de resíduos que aumentam o desequilíbrio ambiental (HANSEN, 2004).

A água presente na atmosfera sob a forma de vapor é a grande responsável pelo efeito estufa natural que regula a temperatura terrestre (KWEKU et al.,2018). Entretanto, estudos demonstram que os gases de efeito estufa (Greenhouse Gases-GHG): dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e gases industriais fluorados (hidrofluorcarbonetos (HFCs), perfluorocarbonetos (PFCs) e hexafluoretos) têm a propriedade de serem ativos na faixa de comprimentos de onda longos, por isso, absorvem a radiação infravermelha emitida para a atmosfera pela crosta terrestre, provocando superaquecimento, o que resulta em alterações climáticas e desequilíbrios ecológicos (KWEKU et al.,2018).

O Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (*Intergovernmental Panel on Climate Change-IPCC*) da organização das Nações Unidas (ONU) tem alertado para as consequências do aquecimento global, exortando os países membros a adotarem medidas de controle para mitigar o impacto ambiental (MASIH, 2010). Caso contrário, seremos confrontados com sérias consequências ambientais, tais como: aumento do nível e acidificação dos mares e oceanos, derretimento das geleiras, aumento de tempestades, desertificação, dentre outros, tendo como consequência a extinção de diversas espécies e importantes reflexos sociais e econômicos (STERN, 2007).

Estudos ambientais recentes, baseados em monitoramentos, evidenciaram que o gelo se encontra em processo de descongelamento, especialmente nos pólos da Terra (Norte e Sul) (FISCHER et al., 2018). Os mantos das geleiras que cobrem a Antártica Ocidental e a Groenlândia assim como o gelo do Ártico estão derretendo a um ritmo mais rápido nos últimos anos, a erosão dos icebergs também aumentou consideravelmente (WUNDERLING et al., 2020). A perda de massas de gelo a nível global é preocupante, estudos indicam que, atualmente, o aumento global do nível do mar é de 3,3 milímetros por ano (WUNDERLING et al., 2020).

Frente às mudanças climáticas a Convenção das Nações Unidas adotou em 1992 a meta de estabilizar a concentração de gases de efeito estufa na atmosfera, e estabeleceu medidas para evitar interferências perigosas para as mudanças climáticas nos próximos anos (METZ et al., 2005). Os acordos ambientais internacionais mais importantes são o Protocolo de Kyoto (1997) e o acordo de Paris (2015), nos quais se considera os países mais industrializados como os principais responsáveis por metade das emissões dos gases de efeito estufa, o que levou à exigência dos governos dos países a adotarem políticas de mitigação para reduzir a emissão desses gases (WORLD ENERGY, 2018).

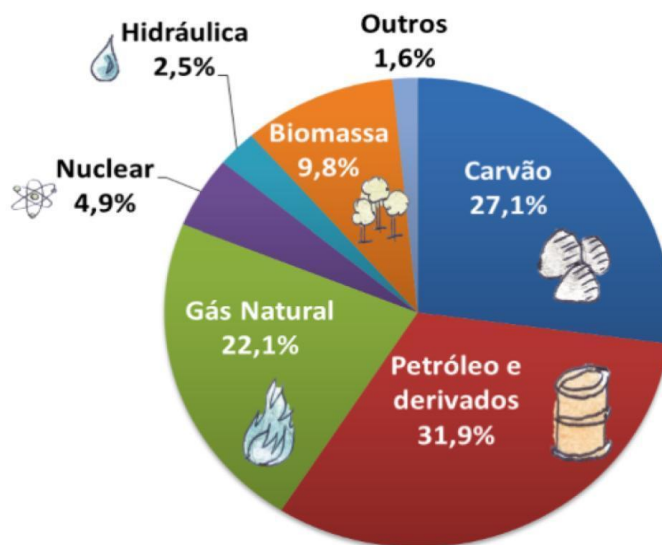
O acordo de Paris é o mais recente acordo climático, e tem por finalidade fortalecer uma resposta global à ameaça das mudanças climáticas. Este acordo foi aprovado pelos 195 países participantes, os quais se comprometeram em reduzir as emissões de gases de efeito estufa. O último relatório da World Energy indicou que no ano de 2023 houve um incremento de 25% nos níveis de emissão de gases de efeito estufa em relação aos registrados em 2022 (WORLD ENERGY, 2023). Assim, as novas tecnologias devem abrir caminhos e métodos para reduzir as emissões desses gases, incluindo uma conversão mais eficiente de combustíveis fósseis, a mudança para combustíveis com baixo teor de carbono, descarbonização de combustíveis, armazenamento de CO<sub>2</sub> e o uso industrial de fontes de energia renováveis (WORLD ENERGY, 2023).

### 3.1.3 IMPACTO DAS EMISSÕES DE CO<sub>2</sub> NA ATMOSFERA

As atividades antropogênicas transferem CO<sub>2</sub> para a atmosfera em quantidades muito superiores às emitidas por processos naturais (fotossínteses, respiração dos seres vivos, erupções vulcânicas, queimadas naturais e emissão de gás natural), causando assim um aumento nas concentrações atmosféricas de CO<sub>2</sub> e afetando o sistema climático global (HERNDON, 2017). As emissões de CO<sub>2</sub> aumentaram principalmente pela geração de energia (plantas geradoras elétricas) a partir dos combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural) (WORLD ENERGY, 2023), que são responsáveis por 80% das emissões globais de CO<sub>2</sub> (WUNDERLING et al., 2020). Os últimos registros das emissões de CO<sub>2</sub> (2022) mostraram que as emissões globais relacionadas à produção de energia cresceram 0,9% ou 321 Mt em 2022, atingindo um novo recorde de mais de 36,8 Gt, atribuído, primordialmente, aos aumentos da queima de combustíveis fósseis e do desmatamento (EIA, 2022). Por outro lado, a matriz energética mundial mostra que os combustíveis fósseis ainda continuam sendo o principal insumo para geração de energia, apesar dos avanços da tecnologia e dos esforços para utilizar fontes de energia reutilizáveis, como a energia eólica, solar e geotérmica entre outras fontes consideradas sustentáveis (SINGH, 2013).

Entre as principais limitações para a expansão de fontes consideradas sustentáveis estão: os altos custos de instalação, custos elevados de investimento e infraestrutura para a construção de plantas industriais, falta de legislação que permita regular as novas fontes de geração de energia sustentável, razão pela qual seus preços ainda não têm sido suficientemente competitivos para substituir os combustíveis fósseis (SINGH, 2013) & (EIA, 2022). A figura 3.2 apresenta um diagrama com a participação percentual dos diferentes setores na matriz de produção de energia elétrica mundial. O conjunto das fontes associadas aos combustíveis fósseis: carvão, petróleo e gás natural, é responsável por 81,1% desse percentual (IEA, 2022).

Figura 3.2 - Participação percentual dos diferentes setores para a matriz de geração de energia elétrica mundial.



Fonte: Adaptado- Agência Internacional de Energia- IEA (2022).

Resolver os problemas associados às mudanças climáticas é um grande desafio internacional, e dependerá de esforço coletivo, envolvendo os governos de todas as nações, evitando consequências perigosas (BABARINDE; ADIO, 2020). Diante deste panorama, (BABARINDE; ADIO, 2020) recomenda algumas medidas que devem ser consideradas e adotadas pelos diferentes países:

- Melhorar a eficiência energética e promover a conservação de energia;
- Uso de tecnologias de eficiência energética e de conversão, com foco em outras fontes de energia (tecnologias renováveis e verdes);
- Aplicar abordagens de geo-engenharia, por exemplo: florestação e reflorestamento;
- Uso de tecnologias de captura e sequestro de carbono;
- Implantação de projetos com tecnologia de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> (*Carbon Capture and Storage -CCS*).

O cenário ambiental atual é considerado alarmante, e uma das medidas mais eficientes a serem implementadas consiste na redução dos níveis de emissão de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, que poderá reverter o aquecimento global e minimizar o impacto ambiental (WORLD ENERGY, 2018). Porém, para reduzir

as emissões de CO<sub>2</sub>, é necessário o desenvolvimento tanto de tecnologias de geração de energia avançadas como de processos de energia sustentáveis (IEA, 2019). Neste contexto, a captura do CO<sub>2</sub> emitido para a atmosfera pelos diferentes processos industriais e de geração de energia se constitui em uma alternativa interessante na contribuição para o controle do clima.

### 3.2 TECNOLOGIAS DE CAPTURA DE CARBONO

As tecnologias de captura e armazenamento de carbono (CCS) são uma das alternativas mais promissoras para permitir o uso de combustíveis fósseis ao mesmo tempo em que se reduz as emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, contribuindo para mitigar as mudanças climáticas globais (HERZOG; GOLOMB, 2004). O procedimento consiste de três estágios: captura, transporte e armazenamento do CO<sub>2</sub>. Geralmente, a captura do CO<sub>2</sub> é realizada nas próprias fontes de geração, principalmente as termoelétricas que são responsáveis por 80% das emissões (SINGH, 2013; WORLD ENERGY, 2018).

Para contribuir de modo efetivo para a mitigação do efeito estufa, a captura de CO<sub>2</sub> deve ser realizada em plantas industriais em grande escala. A partir da fonte geradora, o CO<sub>2</sub> é separado dos demais gases e purificado, para, posteriormente, ser transportado para os locais de armazenamento (KULICHENKO; EREIRA, 2020; SINGH, 2013). A captura de carbono é considerada tecnologicamente a parte mais difícil das tecnologias CCS. Além disso, de acordo com os desenvolvimentos atuais, é um procedimento caro (SINGH, 2013). Existem três tipos de processos de captura: pré-combustão, oxi-combustão e pós-combustão, que são descritos brevemente a seguir.

**I. Captura por pré-combustão:** neste tipo de processo reage-se o combustível com oxigênio ou com o ar, na presença ou ausência de vapor d'água, originando o gás de síntese (JANSEN et al., 2015). O procedimento é realizado usando oxigênio insuficiente para a queima completa, e o fluxo gasoso é composto principalmente por hidrogênio e monóxido de carbono (BABARINDE et al., 2020). Posteriormente, o monóxido de carbono é reagido

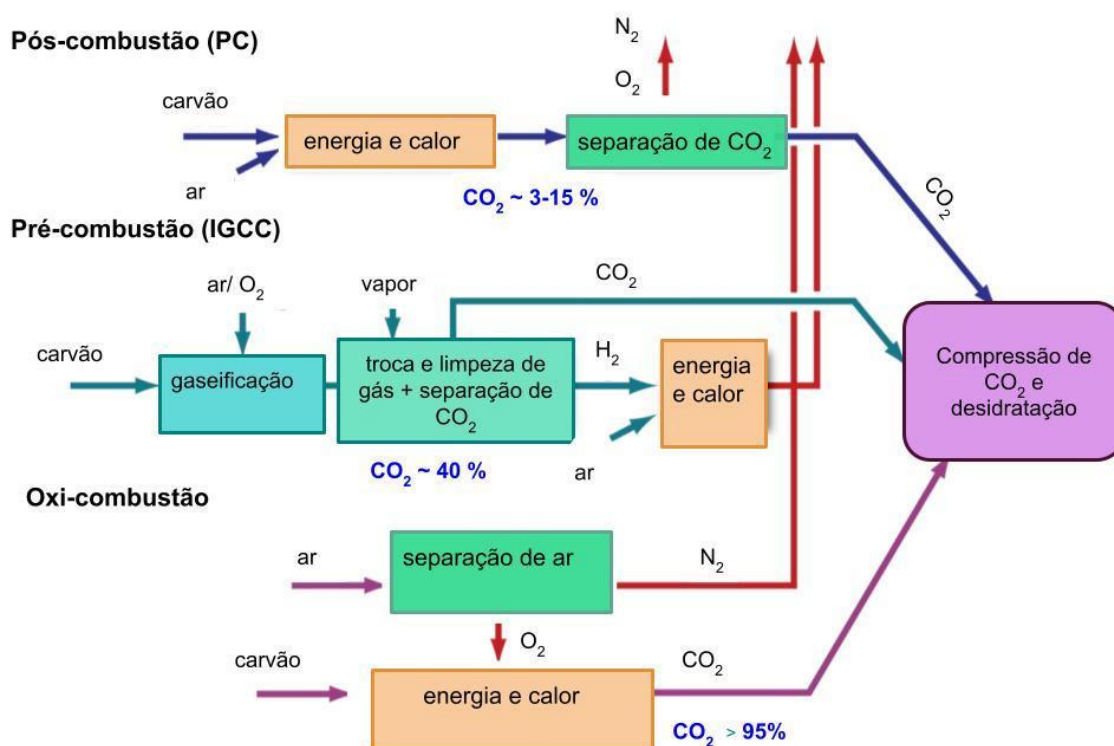


com vapor em um reator catalítico, produzindo  $\text{CO}_2$  e mais hidrogênio (JANSEN et al., 2015). Existem duas rotas principais para a produção do gás de síntese: adicionando-se vapor ao combustível primário ou então oxigênio. No primeiro caso o procedimento é denominado reforma, enquanto no segundo caso: oxidação parcial quando aplicado a combustíveis sólidos ou líquidos ou gaseificação quando o combustível é gasoso (JANSEN et al., 2015). Por sua vez, quando vapor e oxigênio são utilizados em conjunto, o procedimento é denominado reforma auto-térmica (JANSEN et al., 2015). O gás de síntese possui diversas aplicações, como a produção de metanol, amônia, hidrogênio e hidrocarbonetos via síntese de Fischer-Tropsch (BROWN, 2010). O hidrogênio pode ser usado não apenas para alimentar a produção de eletricidade, mas também, no futuro, para alimentar veículos e o aquecimento das casas (BROWN, 2010), já o  $\text{CO}_2$  produzido pode ser comprimido para ser transportado e armazenado. Os procedimentos necessários para a conversão usando a pré-combustão são mais complexos que os demais, dificultando a aplicação da tecnologia às usinas existentes (BARRERA; 2016).

**II. Captura pós-combustão:** No procedimento, o combustível e o ar são queimados, passando por um processo de combustão, e os gases obtidos passam para outra etapa, composta por duas colunas: uma para absorção e outra para regeneração (BARRERA, 2016). Na coluna de absorção, o  $\text{CO}_2$  é absorvido por uma solução aquosa de amina (o  $\text{CO}_2$  reage com a amina através da absorção química) e depois passa para a coluna de regeneração, onde é separado da solução. No procedimento deve-se remover também outros contaminantes produzidos durante a combustão. A remoção pode ser realizada por absorção aquosa, absorção contínua, separação por membranas ou absorção em membranas, possibilitando a obtenção de  $\text{CO}_2$  puro (BROWN, 2010). As instalações de pós-combustão podem ser facilmente adaptadas às usinas de energia existentes ou em novas usinas para incluí-las como uma boa prática para captura de  $\text{CO}_2$  (BARRERA; 2016).

**III. Captura por oxi-combustão:** Este método consiste na queima do combustível em  $O_2$  purificado ao invés de ar (que é constituído principalmente por nitrogênio) para gerar um gás de combustão com altas concentrações de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e vapor de água (sendo este condensado por resfriamento) (BARRERA, 2016). Para limitar as elevadas temperaturas durante a combustão convencional, o gás de combustão é resfriado e recirculado. O resultado é um fluxo de dióxido de carbono quase puro o qual pode ser transportado para o local de sequestro e depois armazenado (IPC, 2007). O uso do oxigênio facilita a extração do  $CO_2$  dos gases de combustão, visto que sua proporção dentro do volume total será maior e a composição do fluxo gasoso é menos complexa (BROWN, 2010). Após condensar o vapor d'água, pode-se obter entre 80% e 98% de  $CO_2$ , que será comprimido e seco. Porém, antes deste procedimento, devem ser removidos os elementos inertes e contaminantes como  $SO_x$ ,  $NO_x$ , Hg e HCl (BROWN, 2010). É importante mencionar que a tecnologia de oxi-combustão está sendo usada na atualidade em áreas industriais como fundições de aço, produção de alumínio e vidro, porém, para uma eventual aplicação para captura de  $CO_2$ , é necessário a introdução de melhorias para que se torne eficaz para a produção comercial (BROWN, 2010). Esse método de captura de  $CO_2$  ainda está em fase demonstrativa e em pesquisa, porém a eficiência é muito promissora para sua aplicação em grandes plantas (BARRERA, 2016). Alguns dos principais desafios associados à tecnologia de oxi-combustão são a necessidade de utilizar oxigênio puro como comburente, tornando-o um insumo caro, que, portanto, deve ser consumido na menor quantidade possível, e as altas temperaturas desenvolvidas no processo de combustão, que ultrapassam 3000K se apenas o oxigênio for admitido no queimador, sendo, necessário desenvolver soluções para diminuição da temperatura (BORTOLIN, 2019).

Na figura 3.3 é apresentado um esquema resumindo os três processos de captura de  $CO_2$ .

Figura 3.3 – Processos e sistemas de captura de CO<sub>2</sub>.

Fonte: modificado, Llamas et al. (2016).

Como a maior parte do CO<sub>2</sub> gerado industrialmente provém de usinas movidas à base de combustíveis fósseis, o gás capturado pode conter impurezas cujos teores variam dependendo da tecnologia de captura e da fonte do combustível (HALSEID; DUGSTAD; MORLAND, 2014). As impurezas mais comumente encontradas são: SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S e H<sub>2</sub>O (HALSEID; DUGSTAD; MORLAND, 2014). Na tabela 3.1 são apresentados os resultados obtidos em uma pesquisa sobre a pureza do CO<sub>2</sub> considerando os três sistemas de captura, a qual foi realizada pelo projeto de pureza de CO<sub>2</sub> da Delta Gás *Research Dynamis* e *NETL* (National Energy Technology Laboratory) (2012) (HALSEID; DUGSTAD; MORLAND, 2014).

Tabela 3.1- Principais impurezas encontradas no fluxo de CO<sub>2</sub>.

Gás componente	Pós-combustão	Pré-combustão				oxi-combustível
		Refinaria de aminas	Selexol IGCC	Rectisol IGCC	Refinaria de aminas	Sour SEWGS
CO <sub>2</sub>	99,8-99,9	98,1-99,7	95-98,5	>97,2	> 99	97
H <sub>2</sub>	-	1,5%	20ppm	<1%	<1%	-
O <sub>2</sub>	150-300ppm	-	-	-	-	1,2%
N <sub>2</sub>	450-900ppm (incl. Ar)	195 ppm	< 1%	< 1%	< 1%	1,6% 150ppm NO <sub>x</sub>
Ar	Veja N <sub>2</sub>	178ppm	150 ppm	< 1%	< 1%	0,4%
Comp. Enxofre	10-20ppm (SO <sub>2</sub> )	2<H <sub>2</sub> S <1700 ppm	0,2-20ppm	H <sub>2</sub> S <200	<5000 ppm com H <sub>2</sub> S	35ppm SO <sub>2</sub>
CO	10-20 ppm	100<CO<1300 ppm	400 ppm	< 1%	< 1%	-
CH <sub>4</sub>	< 1%	112ppm	100 ppm	< 1%	< 1%	-
MeOH	-	-	20-200ppm	-	-	-
H <sub>2</sub> O	100-600ppm	376ppm	0,1-10 ppm	1,8	500 ppm	-

Fonte: Halseid et al. (2014).

### 3.2.1 DESAFIOS PARA APLICAÇÃO DE PROJETOS CCS

Os projetos de CCS têm como objetivo principal contribuir para a mitigação dos efeitos causados por greenhouse gas- GHG, melhorando a qualidade de vida através da mitigação do aumento da temperatura global (THIRUVENKATACHARI et al., 2009). Eles se apresentam como uma alternativa para a redução do acúmulo de CO<sub>2</sub> na atmosfera, gerando um panorama de desenvolvimento energético sustentável, podendo ser aplicados a todos os processos industriais que utilizam como fonte de energia a queima de combustíveis fósseis (carvão, gás e petróleo) e de biomassa (HOLLOWAY et al., 2006). Entretanto, como se tratam de projetos com viés fundamentalmente ambiental, não existe uma precificação direta para o CO<sub>2</sub> capturado, sendo os aspectos econômicos de suma importância para a implantação com sucesso da tecnologia.

Segundo Holloway et al. (2006), para o desenvolvimento adequado de uma cadeia produtiva de CCS, existem fatores que devem ser avaliados com maior profundidade para resolver algumas questões que comprometem sua viabilidade, tais como:

- Implantação de ferramentas adequadas de monitoramento ambiental em escala industrial;
- Desenvolvimento de materiais para separação e transporte que sejam resistentes à corrosão em meios de CO<sub>2</sub>;
- Capacitação de recursos humanos;
- Implantação de infraestrutura de transporte e logística adequadas;
- Regulação das etapas da atividade de CCS, incluindo pesquisa, desenvolvimento e inovação tecnológica (política, transporte, prospecção, seleção e caracterização dos reservatórios de CO<sub>2</sub>);
- Diminuir os elevados custos das etapas de captura e separação, transporte e armazenamento de CO<sub>2</sub>, principalmente quando consideramos as enormes quantidades de CO<sub>2</sub> a serem processadas;
- Aceitação do processo CCS pela sociedade e instituições ambientais com relação à segurança e efetividade de uma tecnologia complexa.

Atualmente, as aplicações tecnológicas de CCS não são economicamente viáveis, já que requerem quantidades significativas de energia, aumentando a necessidade de combustível de uma usina a carvão entre 25-40%, e também aumentando os custos pela necessidade de equipamentos para captura e compressão do CO<sub>2</sub> (METZ et al., 2005). No entanto, em alguns processos comerciais já instalados, a venda do CO<sub>2</sub> capturado pode gerar retorno econômico, o que ajuda a custear as instalações e operação da tecnologia.

Assim, quanto à análise de viabilidade, ainda existem uma série de desafios técnicos, regulamentários e econômicos a serem enfrentados para a implementação de projetos de CCS em grande escala (METZ et al., 2005). Um dos maiores desafios é demonstrar que o CCS é seguro e eficaz e que pode ser implantado em escala industrial a um custo competitivo (MINCHENER,

2014). Segundo Minchener (2014), existem alguns fatores importantes a considerar:

- Localização - É importante saber o local onde será implantado o projeto, por exemplo, se estiver em terra ou no mar, em um local povoado ou em área protegida, uma vez que os custos irão variar muito dependendo deste fator;
- Custos de aplicação - Na maioria dos casos, os projetos são caros, pelos custos de transporte, instalação de novos equipamentos, falha/manutenção em alguns equipamentos e treinamento de pessoal;
- Permissões – Necessidade de licenças especiais para algumas instalações;
- Preço do petróleo e gás – O preço do petróleo e gás é um fator importante em termos econômicos para este tipo de projeto, posto que podem tornar o projeto rentável ou não (importante para projetos que incluam a venda do CO<sub>2</sub> capturado). Inicialmente, este aspecto não seria relevante quando o projeto visa apenas mitigar os efeitos do aquecimento global;
- Infraestrutura – Refere-se à infraestrutura disponível no local onde se deseja instalar o projeto de CCS;
- Orçamento - O orçamento do projeto pode, em primeira instância, ser elevado em virtude dos altos custos de instalação e das necessidades de operação e manutenção (BARRERA, 2016).

Em nível mundial, existem 174 instalações ou projetos com tecnologia CCS, segundo dados compilados pelo Global CCS Institute (2018). Deste total, 51 se encontram em operação, 18 comissionados, mas ainda não operando, 52 prontos, 42 em estágio avançado de construção e 11 em fase de construção inicial.

Entretanto, a porcentagem de instalações de CCS operando no mundo é de apenas 11% do que se precisaria para reduzir significativamente as concentrações de CO<sub>2</sub>, pelo que se recomenda aumentar o número de instalações nas próximas décadas (GLOBAL CCS INSTITUTE, 2018). Por outro lado, projetos com tecnologia CCS estão na agenda de empresas dedicadas à exploração de petróleo e gás, visando conferir sustentabilidade ao

setor nos próximos anos (GLOBAL CCS INSTITUTE, 2018). Diversas regiões já estão implementando este tipo de tecnologia, como o Reino Unido, onde já existem usinas com capacidade de captura de 10 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> por ano, entretanto, a maioria dos projetos com tecnologia CCS opera principalmente em fase piloto ou em escala de demonstração ou prova (WANG et al., 2017).

Projetos comerciais de CCS estão vinculados à injeção de grandes quantidades de CO<sub>2</sub> para a recuperação avançada de óleo (*Enhanced Oil Recovery-EOR*) (WANG et al., 2017), e consistem em comprimir o CO<sub>2</sub>, que, em seguida, é transportado por tubulações e injetado nos reservatórios de óleo e gás (METZ et al., 2005). Desta maneira, qualquer óleo ou gás recuperado possui um valor econômico de retorno, o que compensa alguns dos custos da captura de CO<sub>2</sub> (WANG et al., 2017), o que não é o caso de projetos de CCS visando a mitigação dos efeitos de aquecimento global. Entretanto, relatório publicado em 2010 pelo Departamento de Energia e Mudanças Climáticas do Reino Unido constatou que a combinação de EOR e armazenamento permanente de CO<sub>2</sub> em reservatórios de petróleo tem o potencial de fornecer uma solução crítica de curto prazo para reduzir as emissões de GHG (WENNERSTEN; SUN; LI, 2015). Os Estados Unidos vêm liderando os projetos EOR junto ao Reino Unido e, futuramente, estes projetos tendem a contribuir para diminuir os custos dos projetos com tecnologia CCS (WENNERSTEN; SUN; LI, 2015). Por outro lado, o preço do petróleo comercializado possui grande influência sobre os projetos de EOR, impulsionando projetos de CCS neste segmento (WENNERSTEN; SUN; LI, 2015).

Os maiores custos nos projetos CCS estão na fase da captura, que, dependendo da tecnologia empregada, são equivalentes a 2/3 do custo total da cadeia produtiva (SHAHBAZI; REZAEI NASAB, 2016). Estima-se um custo entre 10 e 15 dólares por tonelada de CO<sub>2</sub> capturado, e, atualmente, se vem trabalhando para que estes custos sejam reduzidos, tornando os projetos economicamente viáveis. Além do mais, políticas públicas devem ser

implementadas para criar licenças ambientais que permitam viabilizar os projetos CCS a nível global (SHAHBAZI; REZAEI NASAB, 2016).

Espera-se que os governos desempenhem um papel de liderança no financiamento dos projetos de CCS, criando novas oportunidades de utilização para o CO<sub>2</sub> capturado, o qual poderá ser transportado para os usuários finais (consumidores) ou para seus locais de armazenamento permanente, o que pode agregar valor e criar confiança nos projetos (ONYEBUCHI et al., 2018). Por outro lado, o CO<sub>2</sub> capturado também pode ser utilizado em campos produtores de petróleo que aplicam operações EOR, com base na experiência significativa nos EUA, os produtores de petróleo estão dispostos a pagar entre 8 e 19 dólares de CO<sub>2</sub> fornecida. O CO<sub>2</sub> sequestrado da atmosfera também pode ser aplicado na extração de metano em camadas profundas de carvão e no cultivo de algas para a produção de biocombustíveis (ONYEBUCHI et al., 2018).

### **3. TRANSPORTE DO CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO**

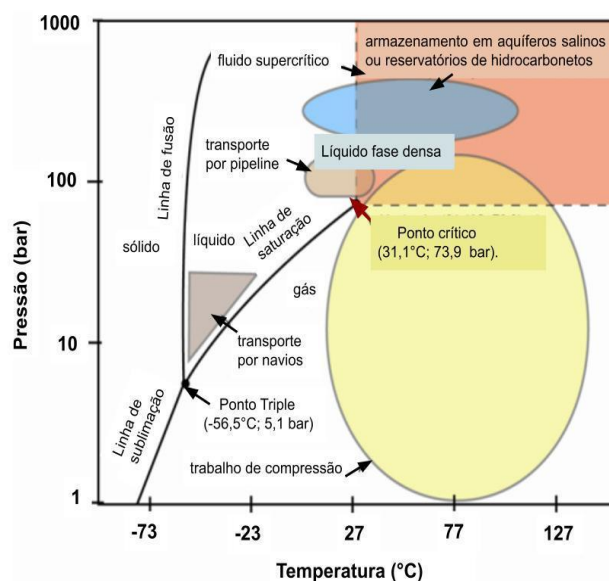
#### **3.3.1. TRANSPORTE DE CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO NO CONTEXTO DA MITIGAÇÃO DO EFEITO ESTUFA**

As tecnologias CCS envolvem como segunda etapa o transporte de CO<sub>2</sub> até o local de armazenagem. Assim, após a captura em fontes antropogênicas, seguida de separação, purificação e compressão, o CO<sub>2</sub> deve ser transportado até o local de armazenamento por tubulações, caminhões, navios ou outros métodos (XIANG et al., 2017). O modo de transporte dependerá do tipo de armazenamento selecionado, isto é, se este ocorrer em um sítio geológico, pode-se optar por dutos ou caminhões especiais (XIANG et al., 2017). Caso o armazenamento seja oceânico, o fluido deverá ser transportado mediante dutos submarinos ou algum transporte marítimo, como navios (HALSEID; DUGSTAD; MORLAND, 2014).



O transporte de CO<sub>2</sub> deve ser realizado em condições supercríticas, na qual o fluido se comporta como um gás, mas tem uma densidade “líquida” que aumenta (MARIÑO-MARTÍNEZ; MORENO-REYES, 2018). Assim, de acordo com o diagrama de fases do CO<sub>2</sub> (figura 3.4), o fluido deverá ser transportado em pressão e temperatura superiores a 7,38 MPa e 31,1 °C, respectivamente (LAZIC; OKO; WANG, 2014). Sob o ponto de vista operacional, para garantir que o CO<sub>2</sub> permanecerá no estado supercrítico durante toda a etapa de transporte, a pressão e temperatura devem ser mantidas acima do valor crítico, pois variações nos valores destas grandezas devido a fatores operacionais ou de engenharia podem alterar esta condição, modificando as propriedades do fluido. Isto pode causar grandes mudanças na densidade e levar à formação de líquidos, gases ou então de misturas bifásicas (LAZIC; OKO; WANG, 2014; MARIÑO-MARTÍNEZ; MORENO-REYES, 2018). No caso de transporte por tubulações, na prática, o CO<sub>2</sub> terá que ser comprimido a alta pressão no ponto de partida e pressurizado em estações de reforço para compensar as perdas de carga e manter o nível de pressão acima do ponto crítico (LAZIC; OKO; WANG, 2014).

Figura 3.4 – Diagrama de fases do CO<sub>2</sub> mostrando os domínios de pressão e temperatura do ponto supercrítico do CO<sub>2</sub>.



Fonte: Modificado Shiladitya et al. (2012).

O transporte de CO<sub>2</sub> por dutos já é adotado para projetos de CCS em todo o mundo. Esta forma de transporte é a mais recomendada quanto ao custo-benefício, principalmente quando envolve longas distâncias entre os pontos de coleta e de armazenamento (LAZIC; OKO; WANG, 2014). Também é considerada a forma mais eficiente, levando-se em conta fatores econômicos e de eficiência durante o traslado (HALSEID; DUGSTAD; MORLAND, 2014). Entretanto, o transporte de CO<sub>2</sub> por tubulações ainda enfrenta vários desafios que vão desde aspectos técnico-econômico, projeto do oleoduto, garantia de fluxo e integridade do oleoduto, até a proteção e segurança (METZ et al., 2005). Segundo o IPCC (2007), os custos do transporte de SCCO<sub>2</sub> por tubulações estão associados a três categorias:

- Construção:
  - Custos de materiais/equipamentos (tubos, revestimentos de tubo, proteção catódica, equipamentos de telecomunicações, possíveis estações de reforço).
  - Custos de instalação (mão de obra).
- Operação e manutenção:
  - Custos de monitoramento.
  - Custos de manutenção.
  - (Possíveis) custos de energia.
- Outros custos - design, gerenciamento de projeto, custos de regulamentação e normativas, taxas, custos de seguros, custos de direito de passagem, contingências, licenças.

Estes custos tendem a diminuir com o aumento da massa anual de CO<sub>2</sub> a ser transportada, aumentando a viabilidade econômica dos projetos. Além do mais, prevê-se que as fontes industriais de emissão de CO<sub>2</sub> seguirão aumentando, tendo as termoelétricas (plantas geradoras de energia elétrica) como principais fontes (IPCC, 2018), o que incentivará uma maior demanda na implantação de projetos com tecnologia CCS.

O transporte de SCCO<sub>2</sub> será uma etapa de grandes desafios para o desenvolvimento e implementação das tecnologias CCS, já que um vazamento de uma instalação de transporte a alta pressão pode resultar em danos ao

meio ambiente e às pessoas. Dependendo da quantidade total de CO<sub>2</sub> liberada para a atmosfera e das concentrações alcançadas nas proximidades do vazamento, as consequências podem ser de alto risco (MAZZOLDI; HILL; COLLS, 2011). Além do mais, atualmente, existem algumas questões regulatórias para o transporte de SCCO<sub>2</sub> tais como: a falta de procedimentos previsíveis de concessão de licenças e o impasse político. Entretanto, transportar o CO<sub>2</sub> no estado supercrítico ajudaria em parte a reduzir problemas significativos de corrosão, dado que fluxos de CO<sub>2</sub> úmidos exigiram tubulações feitas de materiais mais resistentes à corrosão, como o aço inoxidável (MAZZOLDI; HILL; COLLS, 2011).

O uso da infraestrutura já instalada para o transporte de petróleo e gás (gasodutos) pode se constituir em uma alternativa interessante para viabilizar projetos de CCS. Porém, segundo LAZIC et. al. (2014), existem alguns fatores a serem considerados para a aplicação de gasodutos no transporte de SCCO<sub>2</sub>, tais como:

- O projeto de sistemas baseados em tubulações varia com o tipo de fluido. Além disso, fatores ambientais e sociais devem ser considerados de acordo com cada região geográfica;
- As tubulações devem ser dimensionadas para o tipo de fluido de acordo com seus atributos, ou seja, pressão de trabalho. Como o CO<sub>2</sub> deve estar em estado supercrítico (temperatura superior a 31 °C e pressão ~ 8MPa) os demais componentes, como válvulas, bombas, compressores, vedações, etc. devem funcionar de modo adequado nestas condições;
- Informações sobre fatores ambientais locais devem ser consideradas, bem como a variação da temperatura durante a operação e durante a construção das instalações para o transporte de CO<sub>2</sub>;
- O material das tubulações, além de apresentar propriedades que respondam às condições operacionais (condições de pressão e de temperatura), deve exibir elevada resistência mecânica, soldabilidade, e sua tenacidade deve ser alta o suficiente para prevenir a propagação de fraturas frágeis;

- No projeto deverá ser implementado um sistema de controle operacional que permita prever e minimizar os danos causados pelo vazamento de CO<sub>2</sub>.

Dadas as grandes quantidades de CO<sub>2</sub> a serem transportadas, as tubulações se perfilam como a via mais econômica e eficiente. Assim, recomenda-se o uso de tubulações de aço carbono resistente e aços de baixa liga para a confecção de equipamentos e tubulações, principalmente por satisfazerem os requisitos mecânicos, estruturais e de fabricação, além de serem economicamente viáveis (GRANT et al., 2018).

### **3.4 AÇOS DE ALTA RESISTÊNCIA E BAIXA LIGA- ARBL**

Os aços de alta resistência baixa liga (ARBL) são caracterizados por possuírem propriedades mecânicas superiores tais como: resistência, tenacidade e ductilidade, quando comparados com outros aços com composições similares (MOHITPOUR et al., 2010), sendo ideais para operar sob condições de altas demandas mecânicas, além de apresentarem boa soldabilidade, essencial para a construção de instalações de grande porte.

Os aços ARBL são especificados pela American Petroleum Institute-API, associação líder no desenvolvimento de equipamentos petroquímicos, padrões operacionais e pela criação de normas e procedimentos para a extração de petróleo e gás (API, 2008). A norma API 5L especifica os requisitos para a fabricação de tubulações, composição química, características de ensaios de tração e tenacidade dos aços ARBL, dependendo particularmente da aplicação e condições de funcionamento (REIP et al., 2006).

A norma API 5L classifica os aços ARBL pelo limite de escoamento. A denominação final corresponde a “API 5L as letras A, B ou X (segundo corresponda PSL 1 ou PSL 2) e, finalmente, o limite de escoamento” ex. API 5L X65 (API, 2008). Os tubos podem ser fornecidos em dois níveis de especificação de produto: PSL 1 e PSL 2 de acordo com os requisitos técnicos, tais como: carbono equivalente (CE), tenacidade, limite de escoamento e

resistência máximos (RATNAPULI, 2008). A principal diferença entre estes níveis de especificações consiste no maior rigor em relação aos requisitos para a especificação PSL 2. O nível PSL1 é uma especificação para nível de resistência mecânica para tubos, já o nível PSL2 tem exigências adicionais para a composição química, tenacidade e propriedades de resistência e ensaios não-destrutivos (END). Além disso, a norma indica exigências que se aplicam apenas ao PSL1 ou apenas ao PSL2. (API, 2008).

A composição química e os processos termomecânicos são determinantes para que os aços ARBL alcancem suas propriedades finais. O desenvolvimento destes aços envolve várias técnicas que foram adotadas com a finalidade de melhorar a resistência mecânica e outras propriedades, tais como: o controle da dureza e microestrutura, modificação da morfologia das inclusões e controle da textura, que podem ser alcançadas através do controle do processo termomecânico com resfriamento controlado (TMCP) (YU et al., 2011). As excelentes propriedades, como elevada resistência e boa soldabilidade, resultam do endurecimento, aumento da densidade de discordâncias, dispersão de carbonitreto e carbonetos, e refinamentos de grão austenítico e ferrítico (GORNI; MEI, 2004). Estas características permitem que os aços ARBL sejam usados para aplicações sob alta pressão (> 15 MPa) sem precisar aumentar a espessura da parede (MODENESI, 2012). Adicionalmente, eles apresentam boa resistência à corrosão atmosférica, oferecendo muitos benefícios em relação às ligas de aço carbono convencionais (MODENESI, 2012). Os principais aços para tubulações destinadas à construção de oleodutos são produzidos pelo processo TMCP, e referem-se às denominações API 5L X56, X60, **X65**, X70, X80 e X100, e seu desenvolvimento nos últimos anos tem desempenhado papel importante na extração e transporte de petróleo e gás natural (GORNI; MEI, 2004).

#### 3.4.1 INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA SOBRE AS PROPRIEDADES DOS AÇOS ARBL

Os aços ARBL são produzidos com ênfase nas propriedades mecânicas, resultado de uma composição química controlada, que possui normalmente

menos que 0,12% de C. A redução no teor de carbono estabiliza a ferrita, favorecendo a soldabilidade, já o teor de Mn deve ser de no máximo 2,0%; pois acima deste valor o aço torna-se frágil (BELATO ROSADO et al., 2013). O carbono tem função específica de aumentar a resistência mecânica dos aços, assim, para os aços ARBL, a redução do teor deste elemento é compensada pela adição de elementos microligantes (Nb, Ti, V), cujo teor total não deve ultrapassar o 0,15% (BELATO ROSADO et al., 2013). A adição dos microligantes aumenta a conformabilidade plástica e a soldabilidade, ajudando também no refinamento e diminuição do tamanho de grão, levando à obtenção de microestruturas refinadas e homogêneas, possibilitando o aumento da resistência mecânica (DATTA; BANERJEE, 2005). Os microligantes nos aços ARBL como Nb, V e Ti dissolvem-se na ferrita, e, em altas concentrações, formam carbonetos finamente dispersos que contribuem para melhorar as propriedades mecânicas dos aços ARBL (MIGLIACCIO, 2009).

Cada elemento adicionado na fabricação dos aços ARBL tem uma função específica (MIGLIACCIO, 2009). Os principais elementos são:

- **Carbono (C):** O controle do teor de C é um fator importante nos processos de fabricação dos aços ARBL, pois está associado ao aumento da resistência mecânica e à temperabilidade (SALANI, 2011). Teores elevados de carbono devem ser controlados, visto que aumenta a temperabilidade (facilidade que um material tem para formar martensita), comprometendo propriedades como soldabilidade e ductilidade (SALANI, 2011).
- **Manganês (Mn):** O manganês melhora a resistência mecânica dos aços, atuando diretamente no aumento do limite de escoamento e na resistência à fadiga (HILLENBRAND, 2001). Este elemento atua como endurecedor pelo mecanismo de endurecimento por solução sólida, e também contribui para abaixar a temperatura em que a austenita ( $\gamma$ ), fase presente durante a laminação, transforma-se em ferrita ( $\alpha$ ), fase presente na temperatura ambiente (HILLENBRAND, 2001). A redução da temperatura durante a transformação  $\gamma \rightarrow \alpha$ , permite o refinamento do grão de ferrita,

umentando simultaneamente a resistência e a tenacidade (HILLENBRAND, 2001). Por outro lado, o Mn tem uma elevada afinidade pelo enxofre (S) formando inclusões alongadas de sulfeto de manganês (MnS) que durante a etapa de laminação são muito plásticas. Um controle no teor de Mn deve ser realizado para evitar tais inclusões, as quais diminuem a ductilidade e a tenacidade dos aços (HILLENBRAND, 2001).

- **Alumínio (Al):** O Al é usado como desoxidante dado sua alta afinidade com o oxigênio. Este elemento está associado com o aumento da dureza dos aços (HILLENBRAND, 2001).

- **Cálcio (Ca):** A adição de cálcio é realizada para modificar a forma das inclusões não-metálicas presentes. Tem um efeito benéfico para os aços, posto que evita a precipitação de alumina ( $Al_2O_3$ ), permitindo também modificar a forma das inclusões de sulfeto de manganês, que são as mais deletérias. (HILLENBRAND, 2001).

- **Silício (Si):** O silício proporciona um aumento na resistência através do endurecimento em solução sólida. Também atua como estabilizador da ferrita porque permite aumentar a temperatura de transformação da austenita para dar origem à ferrita (HILLENBRAND, 2001). O Si reduz o oxigênio introduzido no aço durante o processo de fabricação e refino, evitando a formação de  $CO_2$  e porosidades durante a solidificação (HILLENBRAND, 2001). Por sua vez, o Si solubilizado na ferrita ajuda a eliminar as discordâncias e retarda a formação de carbonetos, ação que permite melhorar a tenacidade dos aços (GORNI; MEI, 2004).

- **Nióbio (Nb):** O Nióbio possui solubilidade intermediária e forte influência sobre a cinética de recristalização na laminação a quente. Possui efeito retardador na recuperação e na recristalização da austenita, inibindo o crescimento de grão (HILLENBRAND, 2001). O aumento da resistência pelo Nb ocorre promovendo o controle do grão austenítico, retardando a recristalização durante a laminação e promovendo a formação de ferrita

acicular. O Nb promove o refinamento do grão ferrítico, e aumenta a resistência mecânica pela formação de precipitados após laminação, como o NbC (MILITZER et al., 2018).

- **Vanádio:** O Vanádio está associado ao aumento da resistência mecânica dos aços pela formação de carbeto e nitreto de vanádio; também permite controlar o tamanho dos grãos e favorece a temperabilidade (MILITZER et al., 2018). Em aços de baixo carbono e microligados recomenda-se a utilização de vanádio (0,07-0,1%) principalmente para melhorar a resistência e refinar a estrutura do aço, impedindo o crescimento dos grãos, também é usado para aumentar a capacidade de corte e dureza em altas temperaturas (SHOW et al., 2010).

- **Titânio:** O titânio é adicionado com a finalidade de combater o efeito deletério do nitrogênio, melhorando a tenacidade dos aços (SKOBIR et al., 2010). A facilidade de formar nitretos estáveis em altas temperaturas auxilia no controle do teor de nitrogênio através da precipitação de nitreto de titânio (TiN) no aço fundido quando o produto de solubilidade é excedido (SKOBIR et al., 2010).

- **Enxofre (S):** Normalmente o S é considerado uma impureza e tem efeito adverso nas propriedades dos aços, por isto procura-se manter o teor deste elemento abaixo de 0,01% devido ao efeito negativo sobre a tenacidade e ductilidade. O excesso de S também pode ter efeito deletério na ductilidade à fratura, pela formação de inclusões de sulfeto, as quais podem ser reduzidas com a adição de Cálcio (MALCOLN, 2007). Aços ARBL são caracterizados por baixo teor de enxofre (S), o controle do teor deste elemento durante o processamento permite reduzir a presença de segundas fases prejudiciais, como óxidos e inclusões não metálicas ((DATTA; BANERJEE, 2005).

- **Fósforo (P):** Este elemento, que está associado ao aumento da resistência à tração e à melhora da usinabilidade dos aços, também é considerado uma impureza indesejável devido ao seu efeito fragilizador e a seu



alto grau de segregação durante a solidificação (MALCOLN, 2007). Aços com altos teores de P tornam-se suscetíveis à corrosão em meios ácidos (MALCOLN, 2007).

- **Cromo (Cr)** – O cromo tem o papel fundamental de elevar a temperabilidade dos aços. É um elemento versátil já que aumenta a resistência à corrosão e à tração, melhora a facilidade de têmpera, aumenta a resistência a altas temperaturas e ao desgaste. Finalmente a adição de cromo evita a formação de linha de segregação central (MALCOLN, 2007).
  
- **Níquel (Ni):** O níquel melhora significativamente a capacidade de têmpera, possibilitando a redução da velocidade de resfriamento. A adição deste elemento é muito valorizada na fabricação de ligas altamente resistentes à corrosão, além do mais, aumenta a resistência à tração e o limite de elasticidade (MALCOLN, 2007).

As propriedades mecânicas dos aços ARBL são alcançadas em grande parte pelo refino dos grãos e pelo controle de sua microestrutura. A maioria dos aços API 5L é composta por ferrita acicular. No entanto, dependendo da composição e das condições durante a laminação, podem apresentar pequenas proporções de outras fases (ZHAO; YANG; SHAN, 2002). Por outro lado, a etapa de resfriamento acelerado durante o processamento termomecânico permite a obtenção controlada de microestruturas homogêneas, proporcionando alta resistência (HILLENBRAND et al., 2001). A microestrutura também é resultado da composição e de fatores metalúrgicos durante o processamento dos aços (YU et al., 2011), cada microestrutura possui propriedades mecânicas diferentes. É possível obter propriedades otimizadas variando a microestrutura, ou permitindo que as combinações entre elas produzam as propriedades específicas desejadas para cada uma das diversas aplicações possíveis. Na atualidade existem tratamentos térmicos específicos que auxiliam na obtenção de microestruturas controladas (YU et al., 2011).

As microestruturas dos aços para a linha pipeline são bastante complexas. As transformações de fases são controladas pela variação da temperatura e da composição química. Por outro lado, a pressão elevada pode causar mudanças no processo de solidificação, pois quanto maior a pressão maior a temperatura de fusão, podendo causar mudanças nas estruturas cristalinas (GUEDES, 2005). O nível de resistência é ajustado por frações microestruturais ideais, enquanto cada microestrutura tende a responder de diferente forma frente a fenômenos de deformação ou tensão (GUEDES, 2005). Os microconstituintes normalmente encontrados nos aços ARBL são:

**I. FERRITA:** A ferrita (Ferro  $\alpha$ ) se forma por difusão e nucleia, preferencialmente, nos contornos de grãos da austenita. Com o aumento da taxa de resfriamento, passa a nuclear também no interior dos grãos (OLIVEIRA, 2007). A ferrita apresenta estrutura CCC e é encontrada entre a temperatura ambiente e 912°C aproximadamente. É caracterizada por apresentar baixa dureza, baixa resistência à tração e alta ductilidade, sendo a fase que se encontra em maior proporção nos aços (OLIVEIRA, 2007).

O tamanho de grão ferrítico é um parâmetro metalúrgico que influencia as propriedades de tração e a tenacidade do aço. Deste modo, quanto menor o tamanho de grão melhores serão estas propriedades (RATNAPULI, 2007). Normalmente, para reduzir o tamanho de grão da ferrita mediante tratamento termomecânico, deve-se laminar a austenita em temperaturas onde a recristalização não ocorra (RATNAPULI, 2007). Existem dois tipos de ferrita (RATNAPULI, 2007):

- **FERRITA POLIGONAL:** É típica dos aços convencionais, os quais não sofrem resfriamento acelerado após a laminação. Os grãos são normalmente equiaxiais e apresentam baixa densidade de discordâncias.
- **FERRITA ACICULAR:** É uma ferrita não equiaxial e altamente subestruturada, formando uma microestrutura de agulhas entrelaçadas.

**II. AUSTENITA:** A austenita (Ferro  $\gamma$ ) é o constituinte mais denso dos aços; possui estrutura CFC sendo a forma estável do ferro puro encontrada entre 910°C e 1400°C aproximadamente (OLIVEIRA, 2007). Nesta faixa de temperaturas, possui alta ductilidade, sendo esta característica fundamental para diversos processos de fabricação (OLIVEIRA, 2007).

**III. BAINITA:** A bainita é um constituinte difícil de ser distinguido da ferrita acicular por microscopia óptica. Este constituinte pode ser formado quando a austenita é resfriada rapidamente até certa temperatura, usualmente na faixa de 200 e 400°C (SOUZA, 2008).

**IV. CONSTITUINTE M/A (martensita/austenita):** É constituído de pequenas porções de martensita com austenita retida que podem aparecer sob forma massiva ou alongada, é normalmente identificado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (BOTT et al. 2003). O microconstituinte M/A se apresenta em alto relevo em relação à matriz e com contornos bem definidos (BOTT et al. 2003).

**V. PERLITA:** É constituída por uma mistura eutetóide de duas fases, é formada a 723°C, e consiste de lâminas alternadas de ferrita e cementita (CHO et al., 2003). A perlita é mais dura e considerada mais resistente que a ferrita, porém mais branda e maleável que a cementita (CHO; BYUN; SHIM, 2003). A perlita pode ser identificada depois do ataque com ácido nítrico (CHO; BYUN; SHIM, 2003).

**VI. CEMENTITA:** É o constituinte que aparece em fundições de aços, é caracterizado por ser muito frágil e duro, apresentando mais de 840 Vickers da dureza e é resistente ao cisalhamento (EROGLU, 2009). Em baixas temperaturas adquire propriedades ferromagnéticas e perde esta propriedade a 212 °C (ponto de Curie) (EROGLU, 2009).

A combinação de microconstituintes na microestrutura dos aços ARBL leva a materiais com elevada resistência mecânica sem perdas significativas na

ductilidade (HILLENBRAND et al., 2001). A combinação de estruturas como a martensita e bainita (microconstituintes duros) pode contribuir para elevar a resistência mecânica, e fases como a ferrita e austenita podem contribuir para manter os níveis de ductilidade (CARRER et al., 2010). Esta combinação pode elevar a tenacidade, propriedade desejada para a maioria das aplicações industriais (CARRER et al., 2010).

### 3.5. CORROSÃO EM MEIOS CONTENDO CO<sub>2</sub>

Para o transporte de grandes quantidades de CO<sub>2</sub> de maneira segura a forma mais recomendável é via dutos, sendo um aspecto importante para o desenvolvimento de projetos de captura e armazenamento de carbono em larga escala (VITALI et al., 2021). Tubulações tipo pipeline de aço carbono são consideradas a solução mais econômica, já que estruturas com propriedades mecânicas e baixo custo são essenciais quando se planejam grandes estruturas para transporte por longas distâncias (CHOI; NESIC; YOUNG, 2010). É importante destacar que o CO<sub>2</sub> gasoso, mesmo no estado supercrítico, não é agressivo aos materiais metálicos, e não corrói o aço carbono, porém em ambientes em presença de água livre, gases ou impurezas e outros constituintes que podem causar a formação de produtos corrosivos, pode danificar as estruturas (CHOI; NESIC; YOUNG, 2010).

Em solução aquosa o CO<sub>2</sub> reage com a água formando H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ácido carbônico). Este é um ácido diprótico, pois gera dois íons H<sup>+</sup> em solução, e tem natureza de ácido fraco, dissociando-se parcialmente para produzir HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Assim, a dissolução de CO<sub>2</sub> em água pura provoca uma redução no pH (TANG; GUO; ZHANG, 2017). É importante destacar, no entanto, que nem todas as moléculas de CO<sub>2</sub> dissolvidas formam ácido carbônico, dado que as reações são muito lentas. De acordo com cálculos realizados por PALMER & VAN ELDIK (1983) (PALMER; VAN ELDIK, 1984), a constante de hidratação para uma temperatura de 25°C é de  $K_{hid} = 2,58 \times 10^{-3}$ , sendo considerada baixa. Para aços, a literatura reporta ainda a formação de diferentes produtos de corrosão em meios saturados com CO<sub>2</sub>, e que são constituídos por

óxidos/hidróxidos de Fe tais como: a goetita ( $\alpha$ -FeOOH), lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), hidróxido ferroso ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ), hidróxido férrico ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), ferri-hidrita ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), ou produtos de combinação com íons derivados da contaminação com  $\text{CO}_2$ , dentre eles a siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) e a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) (TANG; GUO; ZHANG, 2017).

### 3.5.1 INFLUÊNCIA DA PRESSÃO EM SISTEMAS DE CORROSÃO EM $\text{CO}_2$ SUPERCRÍTICO ( $\text{SCCO}_2$ )

Nas tecnologias CCS a forma mais econômica e segura de transportar o  $\text{CO}_2$  é no estado supercrítico, o que envolve pressão e temperatura de operação superiores a, respectivamente, 7,38 MPa e 31°C (SIM, 2008). Manter o estado supercrítico estável é importante para garantir a segurança durante a extração e durante o transporte do  $\text{SCCO}_2$ . (SHREYASH et al., 2021). Variações da pressão podem afetar as propriedades do fluido, e também afetam o equilíbrio líquido-vapor, podendo levar à formação de fases líquidas que, na presença das impurezas ou contaminantes, podem ocasionar problemas de corrosão nas tubulações (LI et al., 2018).

A pressão de  $\text{CO}_2$  impacta consideravelmente na formação de produtos de corrosão protetores, e, conseqüentemente, na taxa de corrosão. Existem vários trabalhos que demonstraram que a taxa de corrosão em ambientes saturados de  $\text{CO}_2$  aumenta com o aumento da pressão de  $\text{CO}_2$  (CUI et al., 2004; ZHANG; CHENG, 2011; ZHANG; LAN, 2017). Este comportamento foi discutido por Zhang et al. (2017), que explicaram que devido ao aumento da pressão parcial de  $\text{CO}_2$ , a taxa de corrosão aumenta, devido ao aumento da velocidade de reação de redução do ácido carbônico que causa uma redução no pH da solução.

Choi et al. (2011) realizaram estudos de corrosão em aços X65, em ambientes de  $\text{CO}_2$  com diferentes pressões (4 a 8 MPa) e com temperaturas entre 15 e 85°C. Para determinar a influência da pressão sob a solubilidade do  $\text{CO}_2$  foram realizados modelamentos químicos a temperaturas supercríticas (acima de

31,1°C), mostrando que a solubilidade da água no CO<sub>2</sub> aumentou com o aumento da pressão, além do mais as concentrações de CO<sub>2</sub>(aq), H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> aumentaram com aumento da pressão, mas diminuíram com o aumento da temperatura (CHOI; NEŠIĆ, 2011). Os ensaios de perda de massa mostraram que a corrosão pode ocorrer na fase de CO<sub>2</sub> saturada com água sob condições de alta pressão quando não há água livre presente, mas a taxa de corrosão foi baixa (~0,2 mm/ano) devido à formação de FeCO<sub>3</sub> na superfície do aço. (CHOI; NEŠIĆ, 2011).

Estudos realizados por Kermani et al. (2003), observaram que a supersaturação do CO<sub>2</sub> leva à precipitação de um filme de produtos de corrosão de carbonato de ferro que pode reduzir a taxa de corrosão em elevadas pressões. Por outro lado, Domingues (2010) observou que a taxa de precipitação e as características de proteção do filme dependem fortemente da variação no nível da supersaturação da solução, e pode afetar severamente a corrosão. Zhang et al. (2012) avaliaram o comportamento de corrosão sob pressão parcial de CO<sub>2</sub> em condição supercrítica (9.5 MPa). Os ensaios foram realizados por um período de 168 h de imersão, a temperatura de 80°C. Os ensaios obtidos em condições supercríticas foram comparados com pressão moderada 1MPa, e com amostras expostas à fase aquosa. Os resultados mostraram aumento na taxa de corrosão com o aumento da pressão. Nas primeiras 20 horas de ensaio foram verificadas maiores taxas de corrosão com queda para maiores períodos de teste. A caracterização superficial mostrou que o carbonato de ferro forma camadas de produtos aderentes que permitiram reduzir a corrosão. No entanto, devido à maior concentração do ácido carbônico ativo sob condição de CO<sub>2</sub> supercrítico, a taxa de corrosão na condição supercrítica 9,5MPa foram muito mais altas do que em baixa pressão parcial de CO<sub>2</sub> (1 MPa).

## 5.2 CORROSÃO DE AÇOS ARBL EM MEIO AQUOSO CONTENDO CO<sub>2</sub>

A corrosão pelo CO<sub>2</sub> na indústria de óleo e gás é denominada “sweet corrosion” /corrosão doce, podendo ser tanto uniforme como localizada, dependendo de fatores como: pressão parcial do CO<sub>2</sub>, pH do meio corrosivo, concentração de cloreto, presença de outros contaminantes e temperatura (SOARES et al., 2015). A literatura mostra ainda que, além de fatores relacionados ao meio, a suscetibilidade à corrosão e o tipo de ataque também dependem das propriedades do substrato como: composição química e microestrutura, presença de impurezas, óxidos e inclusões, orientação dos grãos, presença de fases precipitadas, tensões localizadas (LIU et al., 2016). Danos de corrosão por CO<sub>2</sub> são frequentemente reportados, comprometendo seriamente as estruturas e ocasionando perdas econômicas (SOARES et al., 2015).

A literatura mostra que em meios aquosos ricos em CO<sub>2</sub> ocorre a hidratação do CO<sub>2</sub> com formação de ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), e que este se dissocia em íons bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) (LIU et al., 2016). As predominâncias destas espécies dependem do pH do meio, porém, de acordo com o diagrama de dissociação deste ácido, em pHs abaixo de 3,2, como os que serão utilizados no presente trabalho, predomina o ácido em seu estado não dissociado (conforme equação 3.1). Diversos estudos foram realizados ao longo das últimas décadas com o propósito de alcançar um melhor entendimento sobre o mecanismo de corrosão pelo CO<sub>2</sub> em meios aquosos e os mecanismos da dissolução do Ferro, porém a grande maioria deles foi realizado em meios contendo cloretos. As principais reações anódicas e catódicas citadas na literatura são apresentadas na tabela 3.2 (equações 3.1 - 3.8), muito embora não seja possível afirmar que haja um consenso sobre a ocorrência de todas elas.

Tabela 3.2- Principais reações envolvidas no processo de corrosão de aços em soluções aquosas contendo CO<sub>2</sub>.

<b>Formação e Dissociação do CO<sub>2</sub></b>		
Formação do ácido	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	(Eq.3.1)
Primeira dissociação ácida	$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	(Eq.3.2)
Segunda dissociação ácida	$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	(Eq.3.3)
<b>Reações eletroquímicas</b>		
Dissolução anódica do ferro	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	(Eq.3.4)
Reações Catódicas	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	(Eq.3.5)
	$2\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{HCO}_3^-$	(Eq.3.6)
	$2\text{HCO}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-}$	(Eq.3.7)
Precipitação do produto de corrosão (carbonato de ferro)	$\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{FeCO}_3$	(Eq.3.8)

Fonte: Lopes N. (2017).

Em meios típicos da indústria de petróleo e gás, a acidificação do meio em presença de CO<sub>2</sub> é apontada como um dos principais fatores para a corrosão das tubulações, pois, mesmo considerado que o H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é um ácido fraco, ocorre uma diminuição do pH do meio, tornando-o mais agressivo (NEŠIĆ, 2007). Nesic (2007) reporta que a ação do CO<sub>2</sub> também está diretamente ligada à formação de produtos de carbonato de ferro, podendo aumentar ou reduzir a intensidade do processo corrosivo; assim, se o depósito for homogêneo o material pode ser protegido, já se a precipitação for irregular pode ocorrer corrosão localizada (NESIC, 2010).

Lawrence et al. (2018) realizaram estudos de corrosão em aço microligado designado como P110X, comparando-o com o aço API 5L X65 em meio contendo CO<sub>2</sub>. Foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica- EIS e polarização potencioestática em solução de NaCl 3,5% saturada com CO<sub>2</sub>, durante 24h a 60°C e em pH 6,5. O comportamento eletroquímico, representado por diagramas de Nyquist com arcos capacitivos, mostrou maiores impedâncias para o aço X65, indicando melhor resistência à corrosão quando comparado com o aço P110X. O estudo também determinou



que os filmes de produtos de corrosão formados não eram protetores, demonstrando uma diminuição na estabilidade do filme com o aumento do potencial. No aço X65 houve corrosão generalizada, já o aço P110X mostrou mais tendência à corrosão por pites.

Visando identificar o papel do CO<sub>2</sub> no mecanismo de dissolução do Fe, Chagas Almeida et al. (2017) realizaram estudos de corrosão de um aço carbono X65 em meio saturado com CO<sub>2</sub>. Ensaios de EIS e de perda de massa foram realizados em diferentes pressões, na ausência (água destilada) e na presença de NaCl 3,5% em soluções com pH  $4 \pm 0,05$ . Foi verificado que a adição de CO<sub>2</sub> (1 bar) à água destilada aumentava a intensidade do ataque corrosivo, o mesmo ocorrendo em solução salina. Porém, ao comparar as velocidades de corrosão em solução saturada com CO<sub>2</sub> sem e com NaCl verificou-se maior velocidade de corrosão (menores impedâncias e maiores perdas de massa) na solução sem cloreto, o que foi parcialmente atribuído à menor solubilidade do CO<sub>2</sub> na solução contendo o sal. Ao aumentar a pressão de CO<sub>2</sub> para 30 bar os resultados dos ensaios em água destilada se mostraram semelhantes aos obtidos na solução com menor pressão (diagramas de impedância com a mesma forma e perda de massa da mesma ordem), indicando, segundo os autores, que o CO<sub>2</sub> não possui um papel direto na formação dos intermediários de reação na superfície do Fe. Entretanto, a adição de CO<sub>2</sub> a 30 bar à solução de NaCl provocou um grande aumento na velocidade de corrosão, indicando que o papel da pressão não é o mesmo nos dois meios (água destilada e salmoura). Com base nos resultados de impedância os autores discutiram um possível mecanismo de corrosão para o Fe à luz das diferentes propostas da literatura, levando em consideração que, independentemente do meio e dos valores de impedância, os diagramas de Nyquist apresentaram sempre a mesma forma.

### 3.5.3 CORROSÃO EM CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO (SCCO<sub>2</sub>)

Devido a fatores de engenharia (dificuldades de transporte de sistemas bifásicos) (DEMONSTRATION PROJECT NETWORK; 2012); (MCCOY;

RUBIN, 2008), e elevadas perdas de carga por unidade de comprimento para o transporte de gases (SIM, 2013), e também por razões econômicas, pois o bombeamento e transporte de um fluido mais denso é mais lucrativo e a compressão do fluido permite uma grande redução do volume de CO<sub>2</sub> permitindo o uso de tubulações com menores diâmetros (Demonstration Project Network; 2012), o transporte de CO<sub>2</sub> deve ser realizado em condições supercríticas. Isto otimiza a quantidade de fluido transportado por unidade de volume, já que o fluido supercrítico possui a densidade de um líquido e a viscosidade de um gás (ONYEBUCHI et al., 2018).

Como já comentado anteriormente, o CO<sub>2</sub> atinge o estado supercrítico quando a pressão supera 7,38 MPa (73,8 bares) e a temperatura 31,1°C. Entretanto, quedas de pressão e/ou de temperatura podem ocorrer durante o transporte, levando à formação de CO<sub>2</sub> líquido ou gasoso. Levando-se em conta que em projetos de CCS o transporte do SCCO<sub>2</sub> deve ocorrer por longas distâncias, sob o ponto de vista de infraestrutura, estes fenômenos podem ocorrer como consequência tanto de quedas de pressão (perda de carga) como por trocas térmicas entre a tubulação e o meio, modificando as condições de transporte em relação àquelas inicialmente projetadas. Deste modo, em geral, é necessário aplicar uma pressão superior à supercrítica durante o transporte e a introdução de sistemas de pressurização em intervalos regulares ao longo dos dutos de transporte (CHANDEL; PRATSON; WILLIAMS, 2010). Para evitar estes problemas, e também por razões econômicas, o transporte de CO<sub>2</sub> é realizado entre 8,5 e 15,0 MPa (85 e 150 bares) e entre 8,5 e 20,0 MPa (85 e 200 bares) para condições *onshore* e *offshore*, respectivamente (BUI et al., 2011). Entretanto, é importante destacar que, mesmo adotando essas precauções, quedas de pressão ainda podem ocorrer devido a falhas no sistema de transporte (vazamentos devido a problemas técnicos e de corrosão) ou paradas programadas visando a evacuação das tubulações. Todos estes processos podem levar à formação de eletrólito líquido acidificado, resultando em corrosão e/ou fluxo bifásico indesejado.

Encontra-se documentado na literatura científica e em práticas industriais que a velocidade de corrosão do aço carbono na presença de SCCO<sub>2</sub> seco ou com água abaixo do limite de solubilidade na fase supercrítica é desprezível (DUGSTAD; MORLAND; CLAUSEN, 2011; HUA; BARKER; NEVILLE, 2014; MCGRAIL et al., 2009; SCHREMP; ROBERSON, 1975), mesmo na presença de contaminantes (METZ et. al. 2005), e que a presença de uma fase aquosa separada (denominada água livre em algumas publicações) (MCGRAIL et al., 2009) é essencial para o desenvolvimento dos processos corrosivos associados ao transporte de SCCO<sub>2</sub>. Assim, para os dutos utilizados para o transporte de SCCO<sub>2</sub> para EOR nos Estados Unidos, que operam sob controle estrito dos níveis de contaminantes, especialmente no que diz respeito à quantidade de água, e sem a presença de NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>, não existem registros de casos importantes de corrosão (COLE et al., 2011). De acordo com levantamento realizado por Gale e Davison em 2004, do total de 10 incidentes documentados no período entre 1990 e 2001 para tubulações transportando SCCO<sub>2</sub> para EOR nos Estados Unidos, apenas dois estavam relacionados com corrosão, e nenhum deles reportou ferimentos e mortes (GALE; DAVISON, 2004). Entretanto, é importante considerar que para a implementação de uma rede de dutos em larga escala para CCS é economicamente inviável extrair toda a umidade do fluxo de SCCO<sub>2</sub> (KONGSHAUG et al., 2004), especialmente se o objetivo principal for o armazenamento visando mitigação do efeito estufa, atividade que não implica em nenhum ganho econômico direto. Portanto, além do projeto dos dutos, a purificação do CO<sub>2</sub> tem um impacto econômico importante na implantação de projetos de CCS. Por exemplo, Abbas et al. (2013) apresentaram uma avaliação técnico-econômica para a remoção da água (utilizando as tecnologias de refrigeração e condensação-desidratação) e oxigênio (através da oxidação catalítica do hidrogênio) do fluxo de CO<sub>2</sub>. No que diz respeito à contaminação com água, o estudo foi conduzido em dois fluxos de CO<sub>2</sub> capturados em processos de pós-combustão: usina a carvão (73.000 ppmv de H<sub>2</sub>O) e ciclo combinado de gás natural (28.800 ppmv de H<sub>2</sub>O). Para o caso da usina a carvão, os autores demonstraram que usando uma remoção menos restrita do conteúdo de água (400 ppmv de água no fluxo final), o custo total de remoção de impurezas por tonelada de CO<sub>2</sub> resultou em 50% dos

custos associados a um processo mais restrito (50 ppmv de água no fluxo final) (ABBAS; MEZHER; ABU-ZAHRA, 2013).

Os estudos termodinâmicos mostram ainda que a solubilidade da água no CO<sub>2</sub> aumenta quando o gás se encontra no estado líquido ou supercrítico e também com o aumento da temperatura (AHMAD, 2014); (CHOI; NEŠIĆ, 2011; DE VISSER et al., 2008). Entretanto, a solubilidade cai dramaticamente na passagem de líquido para gás (VISSER et al., 2008). Portanto, para evitar completamente a ocorrência de condensação durante o transporte de SCCO<sub>2</sub> a quantidade de água presente no fluxo deve ser inferior ao limite de saturação nas menores pressão e temperatura de operação. Logo, um controle estrito das condições de operação deve ser efetuado, uma vez que quedas de pressão e variações de temperatura acidentais podem levar à segregação da fase aquosa, aumentando a possibilidade de ocorrência de corrosão. Um dos critérios adotados é que o conteúdo de água não deve exceder 60% do limite de saturação na condição de menor pressão de operação na linha (RENFRO, 1979).

A água presente no fluxo de SCCO<sub>2</sub> pode ser originada a partir de seu arraste pelo próprio fluxo de gás e/ou contaminações acidentais nos dutos após testes envolvendo este líquido, como testes hidrostáticos, ou então outros tipos de manutenção (BUIE et al., 2011; METZ et al., 2005). Como já destacado anteriormente, a água apresenta solubilidade limitada no SCCO<sub>2</sub>, assim, quando o limite de solubilidade é atingido, ela segrega como um eletrólito (água livre) saturado com CO<sub>2</sub>, cujo pH é próximo de 3,1, devido à formação de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, e que pode ser bastante agressivo para o aço carbono. Devido à maior densidade da água (MCGRAIL et al., 2009), a fase aquosa tenderá a se acumular no fundo da tubulação (posição horizontal), onde, de acordo com cálculos realizados por Cole et al. (COLE et al., 2012), assumirá um fluxo ondulado estratificado que favorece à corrosão.

A literatura também documenta que a presença de impurezas no fluxo de SCCO<sub>2</sub> pode alterar a solubilidade e o pH da fase aquosa, aumentando a

agressividade para os materiais utilizados no sistema de transporte (AYELLO et al., 2010) (COLE et al., 2012; METZ et al., 2005). Considerando as condições de operação e os níveis de contaminante típicos do fluxo de SCCO<sub>2</sub>, Cole et al., (2012) e Ayello et al. (2010) utilizaram o software OLI® para realizar cálculos termodinâmicos sobre a solubilidade de contaminantes específicos no SCCO<sub>2</sub> e em suas absorções pela fase aquosa condensada, assim como sobre o pH desta última. Um resumo dos principais resultados é apresentado a seguir sem a especificação do autor:

- O<sub>2</sub> – permanece dissolvido preferencialmente no fluxo de SCCO<sub>2</sub>, podendo acelerar o processo de corrosão.
- HCl – diminui tanto a solubilidade da água no fluxo de SCCO<sub>2</sub> como o pH do líquido. Pequenas quantidades de contaminante (entre 2 e 3 ppm) provoca uma diminuição significativa no pH. A adição de 1g/Kg de CO<sub>2</sub> pode reduzir drasticamente o pH da fase aquosa.
- SO<sub>2</sub> – a maior proporção do contaminante permanece na fase SCCO<sub>2</sub>. O aumento no teor deste contaminante até o máximo valor encontrado em fluxos industriais provoca uma diminuição do pH para 2;
- SO<sub>3</sub> – a maior proporção vai para a fase aquosa, provocando uma importante diminuição do pH, mesmo quando presente em pequenas quantidades. Sob condição de baixa saturação com H<sub>2</sub>O, a adição de apenas 3 ppm deste contaminante pode reduzir o pH da fase aquosa para aproximadamente 1;
- NO<sub>2</sub> – permanece praticamente absorvido no SCCO<sub>2</sub>, efeito mínimo sobre o pH;
- HNO<sub>3</sub> – forte efeito sobre o pH, praticamente, fica totalmente absorvido pela fase aquosa. A adição de 1g/kg de CO<sub>2</sub> pode reduzir drasticamente o pH da fase aquosa. Sob certas condições a presença de pequenos teores deste contaminante pode causar uma redução significativa do pH do condensado inicial;
- H<sub>2</sub>S – afeta levemente o pH da fase aquosa, mesmo na presença de O<sub>2</sub>.

SIM et al. (2013) realizaram estudos simulando as prováveis condições físico-químicas de uma fase aquosa em uma mistura H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> em fluido supercrítico, e determinaram que contaminantes como HCl, HNO<sub>3</sub> e SO<sub>3</sub> podem exercer um

efeito dramático sobre o pH da fase aquosa, mesmo quando presentes em pequenas concentrações, enquanto o impacto do  $\text{SO}_2$  ocasionaria danificações moderadas (SIM et al., 2013). Foltram et al. (2015), por sua vez, realizaram estudos de corrosão em meios simulados de  $\text{CO}_2$  supercrítico em fase aquosa em presença das impurezas ( $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), os efeitos do ácido nítrico foram considerados como os mais críticos, sendo este ácido considerado como o mais agressivo para aços de baixa liga (FOLTRAN et al., 2015).

Apesar da complexidade dos sistemas de  $\text{SCCO}_2$  e da falta de clareza quanto às especificações ou limites de concentração, existem contaminantes prioritariamente estudados devido às desvantagens da sua interação em fase aquosa e dos sérios problemas que podem comprometer as estruturas durante o transporte de  $\text{CO}_2$  supercrítico (FOLTRAN et al., 2015). Diversos estudos envolvendo estes contaminantes foram realizados por ensaios de perda de massa com caracterização do tipo de ataque e dos produtos de corrosão.

Yong Hua et al. (2019) realizaram ensaios de perda de massa para avaliar a taxa de corrosão de aços ARBL X65. As amostras foram expostas durante um período de 14, 48 e 168 horas ao ambiente de  $\text{CO}_2$  supercrítico (80 bares e 35 °C) saturado em água (~ 34000 ppm de água foi adicionado à autoclave para garantir saturação). Os resultados dos ensaios indicaram que a taxa de corrosão do aço se reduz em função do tempo, já que os resultados obtidos após 14 horas de exposição mostraram taxa de corrosão de 0,11 mm/ano contra 0,03 mm/ano medida após 168h, entretanto, as superfícies apresentaram corrosão localizada após 48h de imersão. Nas análises por MEV após 14h foi possível identificar a presença de cristais de  $\text{FeCO}_3$  em algumas regiões, enquanto outras apresentavam corrosão localizada. Após 168 h, os cristais de  $\text{FeCO}_3$  formaram um filme mais denso e uniforme, como uma camada superficial compactada.

Le Quynh Hoa et al. (2019) estudaram os efeitos de  $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_2$  sobre o mecanismo de corrosão em aços carbono L360NB (comparável a X52) e L485MB (X70) em ambientes simulados aos encontrados no  $\text{SCCO}_2$ . A

resistência à corrosão foi avaliada mediante métodos eletroquímicos e caracterização das amostras corroídas, os ensaios foram realizados em condições normais. O eletrólito utilizado foi composto de 500 ml de água saturada com  $\text{CO}_2$  na ausência e presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$  e os registros das medidas eletroquímicas foram realizados durante uma semana (c/24h), avaliados na fase aquosa. Os resultados mostraram que, a condensação do  $\text{NO}_2$  na forma de  $\text{HNO}_3$  causa uma taxa geral de corrosão mais rápida que o  $\text{SO}_2$  na forma de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , já a combinação de  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_2$  pode causar problemas graves de corrosão localizada, com desenvolvimento de pites profundos. As taxas de corrosão alcançadas foram da ordem de 1,2 mm/ano ( $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_2$ ), 0,8 mm/ano ( $\text{NO}_2$ ) e 0,4 mm/ano ( $\text{SO}_2$ ). Os diagramas de impedância mostraram baixos valores de impedância. Assim, a velocidade de corrosão na presença dos diferentes ácidos depende de sua natureza; independentemente do pH inicial do meio, os produtos de corrosão resultantes não são protetores.

## 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são detalhados os materiais e todos os procedimentos experimentais empregados para a realização da parte experimental deste trabalho.

### 4.1 MATERIAIS

Foram utilizadas amostras de dois aços API 5L X65, fornecidas como tubos, cujas características estão apresentadas na Tabela 4.1. Um dos tubos é o API 5L X65 comercial, denominado como API 5L **X65E** (Europipe-Comercial), atualmente já empregado para aplicação *sour service*. O segundo tubo contém baixo teor de Mn, sendo assim denominado de API 5L **X65LMn** (Low Manganese-Experimental), e foi produzido para fins de pesquisa visando aplicação *sour service*, ou seja, para resistir aos meios agressivos da indústria petrolífera.

Tabela 4.1 - Características dos materiais utilizados.

IDENTIFICAÇÃO	FORMA	DIMENSÕES (mm)		ORIGEM
		Diâmetro	Espessura	
<b>X65E</b>	Tubo	813	20,60	Europipe (comercial)
<b>X65 LMn</b>	Tubo	813	15,87	Salzgitter Mannesman (produzido para fins de pesquisa)

Fonte: a autora.

As composições químicas das amostras foram fornecidas pelas empresas doadoras e estão apresentadas na Tabela 4.2. Verifica-se que os dois aços possuem teores semelhantes de C, porém o X65LMn possui teor mais baixo de Mn, e teores mais elevados de Ni, Cr, Cu e Nb (microligantes) em relação ao X65E. O Nb é adicionado para compensar a redução no teor de Mn, ajudando a aumentar a resistência mecânica, o Cr e o Ni são adicionados para aumentar a qualidade superficial, o Ni: aumenta a resistência mecânica e à corrosão e contribui para aumentar os limites de resistência à tração e a tenacidade, o Cr



também aumenta a temperabilidade, forma carbonetos e eleva a resistência à oxidação (ASM International, 2001).

Tabela 4.2 - Composição química dos aços API 5L X65LMn e API 5L X65E (porcentagem em peso).

Aço	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cu	Cr	Al	Nb	V+Ti
X65 E	0,04	1,37	0,35	0,001	0,009	0,06	0,05	0,03	0,04	0,05	0,02
X65LMn	0,038	0,39	0,139	0,001	0,009	0,137	0,28	0,421	0,037	0,085	0,0143

Fonte: a autora.

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A preparação das amostras foi realizada nos laboratórios do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) e do Departamento de Engenharia Mecânica (PME) da EPUSP. A Tabela 4.3 apresenta um resumo da distribuição das amostras que foram utilizadas para a fase experimental deste trabalho.

Tabela 4.3 - Distribuição das amostras.

DESTINO DAS AMOSTRAS	MATERIAL	
	X65E	X65LMn
a) Análise e classificação das inclusões *	1 amostra para cada aço	
b) Caracterização Microestrutural*	2 amostras para cada aço	
c) Microdureza Vickers *	1 amostra para cada aço*	
d) Ensaio eletroquímicos	10 amostras para cada aço (2 amostras para cada meio)	
e) Avaliação da morfologia da corrosão	8 amostras para cada aço	
e) Ensaio de perda de massa**	16 amostras por meio investigado (8 de cada aço)	

Fonte: a autora.

\*As amostras utilizadas para a análise e classificação das inclusões e para a caracterização microestrutural foram também empregadas para obter a microdureza Vickers, tendo sido adicionada só uma amostra suplementar para a análise da seção do topo.

#### 4.2.2 ANÁLISE E CLASSIFICAÇÃO DAS INCLUSÕES

Para a análise das inclusões foram cortadas amostras da seção paralela à direção de laminação mantendo-se a espessura dos tubos, tal como recomenda a norma ASTM INTERNATIONAL E45-13 (2013). Após o corte, as amostras foram embutidas em baquelite e lixadas sequencialmente com lixas d'água de granulometrias 100, 320, 600 e 1200. Em seguida, foram polidas, sequencialmente, com suspensão de pasta de diamante de 6 $\mu$ m, 3 $\mu$ m e 1 $\mu$ m, lavadas com água, álcool e acetona, secas com jato de ar quente e examinadas por microscópio óptico (MO) e microscópio eletrônico de varredura (MEV). Também foram realizadas análises químicas por Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS). Entre cada etapa de lixamento e polimento houve lavagem abundante em água destilada.

Para a determinação da morfologia e distribuição das inclusões, foram aplicadas as recomendações da norma ASTM INTERNATIONAL E45-13 (2013). A norma estabelece certo número de parâmetros para a classificação das inclusões, tais como tamanho, forma, distribuição, concentração e composição química. De acordo com a norma empregada (ASTM INTERNATIONAL E45-13, 2013), as inclusões podem ser classificadas em quatro categorias baseadas na morfologia: *A Sulfide Type*, *B-Alumina Type*, *C-Silicate Type* e *D-Globular Oxide/Sulfide Type*, além de duas subcategorias baseadas na forma: *Heavy* (série grossa) e *Thin* (série fina). Para a classificação das inclusões foram obtidas as imagens por MEV e escolhidas regiões aleatórias para determinação estatística dos tamanhos. A determinação dos tamanhos e tratamento estatístico dos dados foram realizados utilizando o software Imago.

#### 4.2.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Para a análise microestrutural foram cortadas amostras das regiões perpendicular e longitudinal à direção de laminação, mantendo-se a espessura dos tubos. As amostras foram embutidas em baquelite e o procedimento de

tratamento superficial foi o mesmo realizado para a análise das inclusões (4.2.2). Com a finalidade de revelar a microestrutura, as amostras polidas até 1  $\mu\text{m}$  foram atacadas com reagente metalográfico Nital 2% (2% de ácido nítrico em álcool etílico) por um período entre 10 e 15 segundos, lavadas em água, álcool e secas em jato de ar quente, e então examinadas por MO e MEV. Segundo Vander Voor et al., (2001), a concentração do nital 2% é recomendada para análise microestrutural em aço carbono.

A determinação do tamanho de grão foi realizada de acordo com as recomendações da norma ASTM INTERNATIONAL E112-13 (2014). O método aplicado foi o dos interceptos circulares, o qual elimina o erro apresentado quando os grãos não têm crescimento equiaxial, já que o círculo quantifica todas as orientações. Com ajuda do software ImageJ, foram desenhados círculos de perímetros conhecidos e quantificados todos os interceptos usando as imagens obtidas em MEV, a norma recomenda ter no mínimo 35 interceptos por imagem. Para a determinação foram usadas micrografias com aumento de 1000x, devido ao pequeno tamanho de grão das amostras.

#### 4.2.4 DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE PERLITA NA MATRIZ

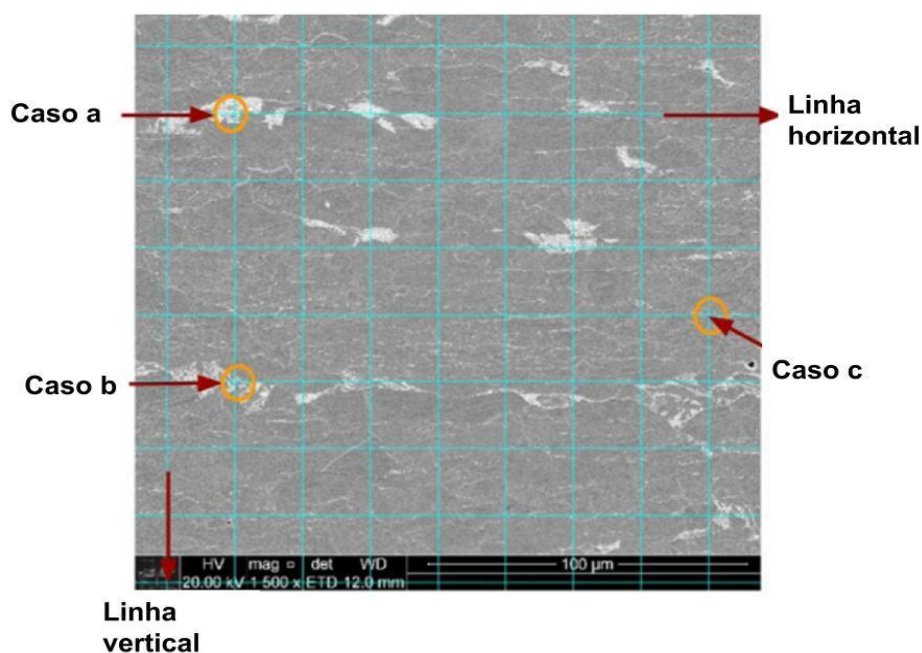
A determinação das frações volumétricas de microconstituintes foi realizada com auxílio do software ImageJ, e seguindo as recomendações da norma ASTM INTERNATIONAL E562 – 19 (2019). O procedimento é baseado na análise das micrografias de amostras polidas obtidas por MEV (seção transversal à direção da laminação). Recomenda-se a análise de imagens por elétrons secundários e com aumentos superiores a 1000X, posto que se obtém informações mais precisas das fases. Neste trabalho foram utilizadas micrografias com aumento de 1500X obtidas aleatoriamente, em um total de 10 micrografias para cada material. Para as análises foi utilizado o software ImageJ. Com a finalidade de obter um valor mais preciso da fração desejada, aplicou-se uma grade com pelo menos 100 pontos (10\*10) sobre as

micrografias, como recomendado pela norma ASTM INTERNATIONAL E562 – 19 (2019).

A figura 4.1 exemplifica o procedimento utilizado para a determinação da fração volumétrica. Existem três casos que permitem obter valores determinados, os quais são denominados como:

- Caso a: Quando a fração de perlita se encontra no intercepto dos quadrados (centralizada no intercepto), o valor atribuído é 1,5.
- Caso b: Quando apenas uma fração de perlita ou parte dela se encontra no intercepto dos quadrados, o valor atribuído é 1.
- Caso c: Quando não se encontra fração de perlita no intercepto dos quadrados, o valor atribuído é 0.

Figura 4.1 – Modelo gráfico para determinação da fração volumétrica de uma fase com o software ImageJ.



Fonte: a autora.

Cada uma das micrografias foi analisada, e os valores foram determinados de acordo com a contagem por interceptos. Como foi utilizada uma grade de 10\*10 foram analisados um total de 100 pontos por micrografia. O cálculo da fração volumétrica de perlita foi realizado utilizando a equação 4.1:

$$\% \text{fração volumétrica de uma fase} = P * 100^{**} / \sum \text{pontos totais} \dots (\text{Eq. 4.1})$$

Onde:

- P=valor final da fração volumétrica de perlita (**P**) a qual é determinada pela equação 4.2:
- 100\*\*= representa um valor representativo a 100%.
- $\sum$  pontos totais = pontos avaliados por grade (no caso de uma grade de 10\*10 seria um total de 100 pontos).

$$\sum \text{Pontos (P)} = \sum \text{linhas horizontais} + \sum \text{linhas verticais} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

A fração volumétrica de perlita foi determinada a partir da média dos valores determinados para as 10 micrografias.

#### 4.2.5 MICRODUREZA VICKERS

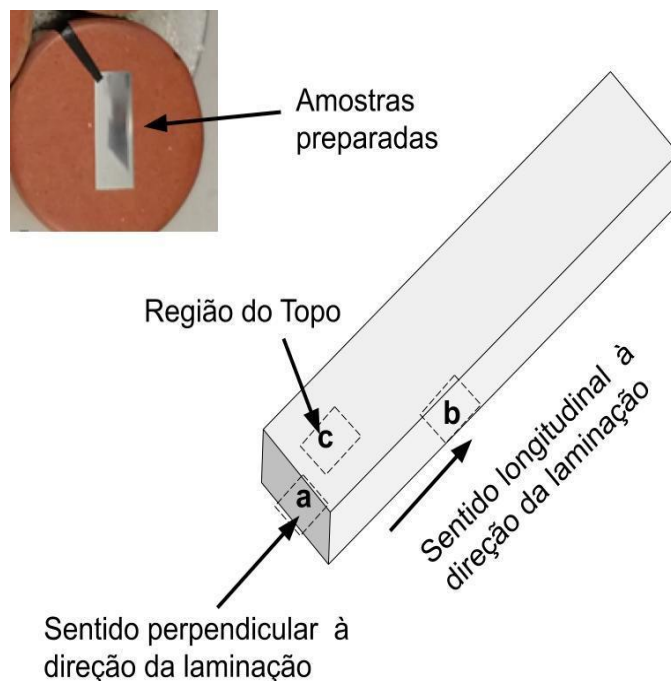
As medidas de microdureza Vickers foram realizadas de acordo com as recomendações da norma ASTM Internacional E384-11 (2011). A determinação foi realizada nas amostras utilizadas para a análise da microestrutura e das inclusões, pois a norma recomenda realizar as medidas nas duas seções, além da região do topo. Os parâmetros utilizados para realizar as medidas são apresentados na Tabela 4.4. Os corpos de prova foram extraídos da seção perpendicular, longitudinal e do topo do aço tal como se indica na figura 4.2. O equipamento utilizado para as medidas da dureza foi o microdurômetro Shimadzu HMV-2TQDW, pertence ao LabMicro do PMT-USP.

Tabela 4.4 - Parâmetros usados para as medidas de microdureza Vickers.

<b>Tipo de penetrador</b>	<b>Carga</b>	<b>Tempo de aplicação de carga</b>	<b>Total de medidas por amostra</b>
Piramidal	0,3 kg	10s	15

Fonte: a autora.

Figura 4.2 – Indicação dos corpos de prova extraídos para os ensaios de dureza.

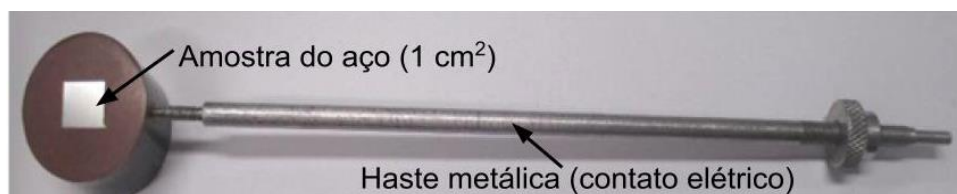


Fonte: a autora.

## 4.2.6 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

### 4.2.6.1 Ensaios eletroquímicos em célula convencional

Para os ensaios eletroquímicos, foram confeccionados corpos de prova com área de  $1 \text{ cm}^2$  cortados da seção transversal à direção de laminação dos tubos, embutidos em baquelite, e que foram providos de contato elétrico mediante uma haste de aço inoxidável. As superfícies das amostras foram lixadas com lixas d'água de granulometrias 100, 320, 600 e 1200. A figura 4.3 apresenta a fotografia da amostra (eletrodo de trabalho) antes da realização de um ensaio. Figura 4.3 - Amostra embutida e provida de contato elétrico com haste de aço inoxidável para os ensaios eletroquímicos.



Fonte: a autora.

A resistência à corrosão foi avaliada na solução composta por água destilada e deionizada saturada com  $\text{CO}_2$  ( $\sim\text{pH } 3,1 \pm 0,1$ ). Os eletrólitos para os ensaios eletroquímicos foram preparados na ausência e em presença do ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) como contaminante.

Para padronizar a agressividade nos diferentes meios avaliados na presença de contaminantes, todas as soluções tiveram o pH ajustado a  $1,0 \pm 0,2$  (medidas realizadas com pHmetro digital) adicionando-se algumas gotas de uma solução 1M do contaminante investigado. O valor de  $\text{pH} \cong 1,0$  foi escolhido com base na literatura que reporta que na presença dos contaminantes o pH do eletrólito condensado seria reduzido drasticamente entre 2-1 pH (LE QUYNH HOA et al. (2019); KRATZIG et al. (2020)). Os ensaios eletroquímicos foram realizados a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C} \pm 1$ ) e a ( $50^\circ\text{C} \pm 1$ ). Esta última temperatura visa simular condições de transporte do processo CCS, pois o ponto supercrítico do  $\text{CO}_2$  é alcançado acima de  $31^\circ\text{C}$ , e a temperatura é uma variável importante a considerar no estudo da corrosão dos materiais metálicos.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula do tipo balão, utilizando um sistema com três eletrodos:

- (ER) eletrodo de referência - calomelano saturado (ECS);
- (CE) contra eletrodo - fio de platina (Pt) em forma de espiral;
- (ET) eletrodo de trabalho - corpos de prova embutidos em baquelite.

Antes da realização dos ensaios foi realizada a desaeração da solução por 3h injetando  $\text{N}_2$  (100 ml/min/L de solução), seguida de saturação por 2h injetando  $\text{CO}_2$  (200 ml/min/L de solução). Posteriormente, a solução foi introduzida na célula eletroquímica (devidamente selada para evitar todo contato com o oxigênio do ambiente e com os três eletrodos posicionados). Na tabela 4.5 são apresentadas as condições dos ensaios eletroquímicos.

Tabela 4.5 - Condições dos ensaios eletroquímicos

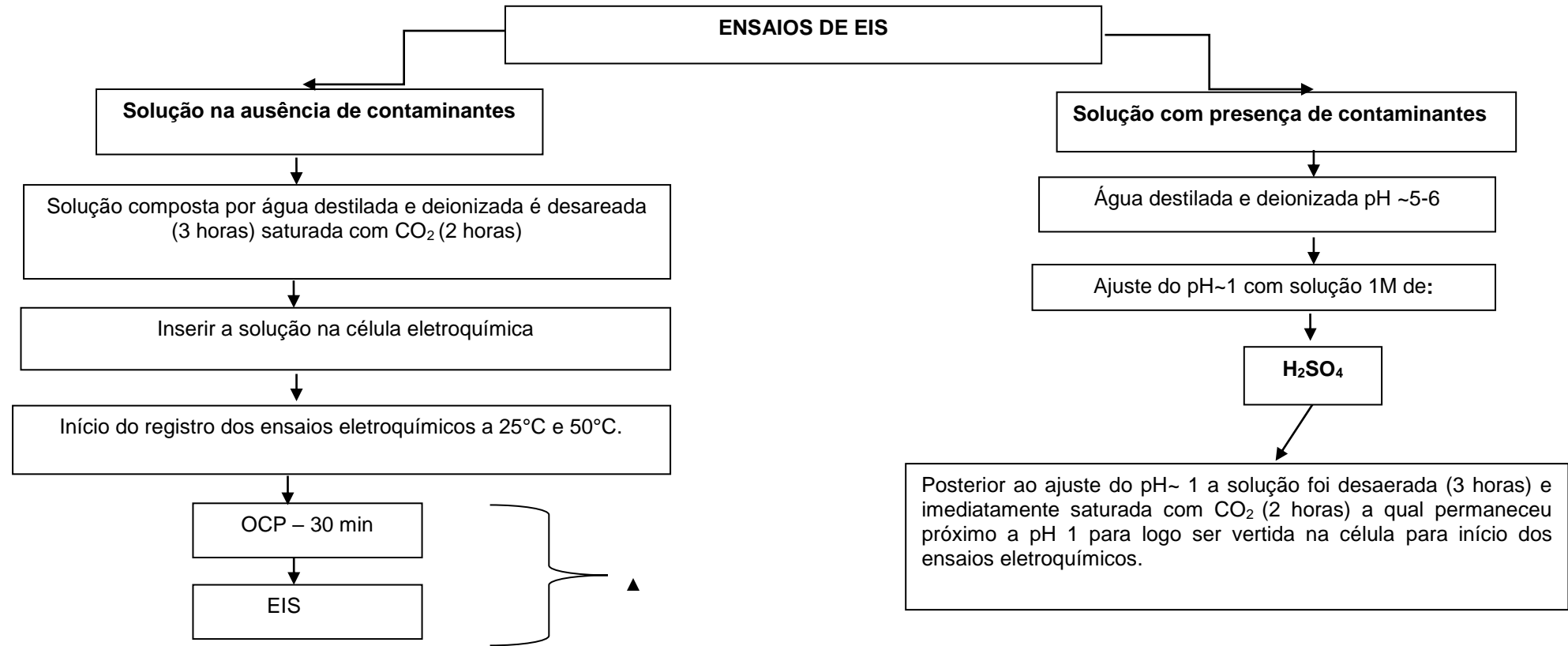
Meios	Temperatura	pH
<b>Água destilada e deionizada</b>		
Saturado com CO <sub>2</sub> sem contaminantes	25°C e 50°C	3,1 ± 0,1
Saturado com CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		1,0 ± 0,1

Fonte: a autora.

Para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), primeiramente, foi registrado o potencial de circuito aberto (*Open Circuit Potential-OCP*) durante 30 minutos para garantir estabilidade. Os diagramas foram obtidos no OCP na faixa de frequência entre 10<sup>5</sup> Hz a 10<sup>-2</sup> Hz, com taxa de aquisição de 10 pontos por década logarítmica e uma amplitude de perturbação de 10 mV (rms). Destaca-se que os diagramas de impedância em meios saturados com CO<sub>2</sub> na ausência dos contaminantes (meio com alta resistividade do eletrólito) foram ajustados utilizando o software Zview, de modo a eliminar a contribuição da resistência do eletrólito (elemento resistivo em série), permitindo a comparação gráfica direta com os resultados obtidos nos demais eletrólitos. Adicionalmente, com a finalidade de determinar a etapa controladora da reação durante a corrosão do aço, diagramas de EIS nas seguintes condições: (OCP+50mV) e (OCP-50mV) foram obtidos. De acordo com o proposto por Deffo et al. (2018), através da comparação destes diagramas com aqueles obtidos no OCP é possível avaliar se a reação catódica ou anódica controla a reação de corrosão, como será apresentado na seção de resultados e discussão. Para este procedimento, polarizou-se o eletrodo de trabalho no potencial desejado, e após a estabilização da corrente foi iniciado o ensaio de impedância em condição potencioestática, utilizando os mesmos parâmetros dos ensaios realizados no OCP. Na figura 4.4 é apresentado um fluxograma resumindo a sequência de procedimentos para os ensaios de EIS.



Figura 4.4 - Fluxograma para o procedimento experimental adotado nos ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.



Fonte: a autora.

Para evitar ataque excessivo dos eletrodos pelas soluções agressivas, os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados de forma independente aos de EIS. As amostras e o eletrólito foram preparados da mesma maneira como descrito anteriormente, porém, o período de registro do OCP foi de apenas 15 minutos. As curvas foram obtidas na faixa de potencial de -250 mV vs OCP a +250 mV vs OCP (ASTM, G106 – 89, 2004), com velocidade de varredura de 1mV/s. Após os ensaios de EIS e de polarização, as superfícies das amostras foram observadas ao microscópio ótico (MO).

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma gaiola de Faraday, utilizando um Potenciostato /Galvanostato/ZRA (GAMRY instrument Reference 600+, modelo 38066), pertencente ao Laboratório de Processos Eletroquímicos (LPE) do PMT.

#### 4.2.6.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS EM CÉLULA DA GOTA SÉSSIL

Como amplamente documentado na literatura, o CO<sub>2</sub> no estado supercrítico (SCCO<sub>2</sub>), quando seco, ou ainda com a presença de água, porém em níveis abaixo do limite de solubilidade na fase supercrítica, não oferece riscos em termos de corrosão para o aço carbono, o qual apresenta taxas de corrosão consideradas desprezíveis (SCHREMP et al., 1975); (DUGSTAD et al., 2011); (HUA et al. 2014);(McGrail et al., 2009), ainda que na presença de outros contaminantes (IPCC, 2005). Desse modo, para a ocorrência de corrosão durante o transporte de SCCO<sub>2</sub> é necessário que a água se encontre acima de seu limite de solubilidade, possibilitando a formação de uma fase aquosa condensada, que, em algumas publicações, é denominada de água livre.

Os tipos e quantidades de impurezas presentes no fluido supercrítico antes de entrar nas tubulações dependem do tipo de combustível, do processo de conversão de energia (pré-combustão, pós-combustão ou oxi-combustão) e também da tecnologia utilizada para a extração das impurezas (COLE et al., 2011); (EUROPEAN CCS, 2012); (DUGSTAD et al. 2014). A consulta à

literatura mostra que a água é uma das principais impurezas encontradas no fluxo de SCCO<sub>2</sub> (ABBAS et al., 2013).

Quando o limite de solubilidade da água no fluido supercrítico é atingido, esta segrega como um eletrólito aquoso saturado com CO<sub>2</sub>, cujo pH é próximo a 3,1 devido à formação de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e sua dissociação. Entretanto, como já abordado na revisão de literatura, a presença de impurezas no fluxo de SCCO<sub>2</sub> pode alterar a solubilidade da água e o pH da fase aquosa, o qual pode ser reduzido para valores inferiores à unidade, aumentando a agressividade do eletrólito condensado em relação aos materiais utilizados para transporte, e provocando corrosão acentuada (COLE et al., 2012); (AYELLO et al., 2010).

Entretanto, o eletrólito segregado a partir do fluido supercrítico não irá formar uma fase aquosa contínua na superfície da tubulação, este irá condensar em regiões específicas, nas quais o ataque corrosivo irá ocorrer até a secagem do líquido, portanto, em uma condição na qual não ocorre a renovação do eletrólito, ou na qual a renovação é pobre. No presente estudo, para investigar a atividade corrosiva sob condições de condensação intermitente típica do transporte de SCCO<sub>2</sub>, foi empregada uma microcélula de gota sésil desenvolvida no LPE que, além de permitir avaliar a corrosão sob condições de suprimento limitado e sem renovação do eletrólito, mantém o corpo de prova e o eletrólito em contato permanente com uma atmosfera saturada em CO<sub>2</sub>. O projeto da célula também permite avaliar o efeito da evaporação do eletrólito sobre a formação de produtos de corrosão e sobre a resistência à corrosão dos materiais, uma vez que permite reposicionar a microcélula em locais previamente ensaiados. Detalhes da construção da microcélula serão apresentados posteriormente.

O uso de microcélulas já se encontra bem estabelecido como metodologia para o estudo do comportamento eletroquímico em regiões micrométricas delimitadas na superfície de materiais metálicos (SÁNCHEZ et al., 2010); (QIAN et al., 2006); (AKITA et al., 2012). De acordo com o reportado por Aguilar (2017), inicialmente, as microcélulas eletroquímicas foram desenvolvidas, simultaneamente, por Böhni e Lohrengel na década de 1990.

Normalmente, a área a ser investigada é delimitada pela ponta de um microcapilar, transformando a região em um microeletrodo de trabalho, cuja dimensão é definida pela área molhada da amostra (ANDREATTA et al., 2016); (AGUILAR, 2017), e cuja seleção está associada ao conhecimento da microestrutura do material (AKITA et al., 2012).

As microcélulas têm sido utilizadas para estudos de corrosão aplicando-se diferentes técnicas eletroquímicas tais como: voltametria cíclica, curvas de polarização, medidas de potencial de circuito aberto, cronoamperometria, cronopotenciometria, técnicas eletroanalíticas pulsadas, espectroscopia de impedância eletroquímica, além da análise por meio de eletrodos íon-seletivos (ANDREATTA et al., 2003) ;(KLEMM et al., 2011). A literatura documenta o emprego de microcélulas para avaliar o comportamento eletroquímico de intermetálicos (precipitados), a resistência à corrosão de microrregiões de soldagem, corrosão localizada, passivação química de materiais metálicos; assim como para a análise de materiais destinados à indústria de alimentos, de bebidas, setor farmacêutico, de química fina e de biotecnologia (ANDREATTA et al., 2016).

Entre as vantagens para o uso de microcélulas no estudo da corrosão podemos elencar:

- São portáteis devido ao pequeno tamanho (AGUILAR, 2017).
- Precisam de quantidades mínimas de eletrólito para a realização dos ensaios (AGUILAR, 2017).
- Geralmente são de baixo custo de fabricação e apresentam alta sensibilidade às medidas eletroquímicas (ANDREATTA et al., 2016); (BIRBILIS et al., 2005).
- É possível estudar áreas específicas em superfícies de materiais condutores (na ordem de micrômetros) que apresentem heterogeneidades, sem danificar o restante da superfície (ANDREATTA et al., 2016); (BIRBILIS et al., 2005).

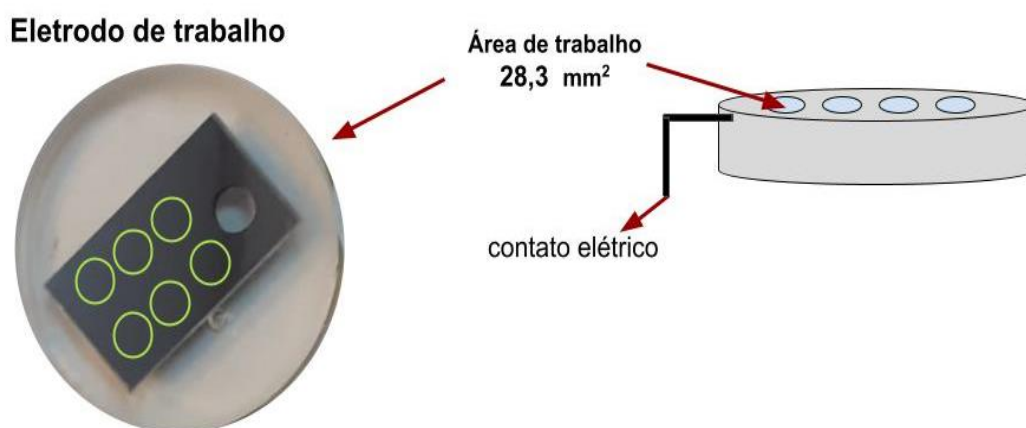
- A região selecionada para estudo não requer nenhum tratamento prévio, mas se for o caso de realizar em seções com inclusões ou compostos intermetálicos, é aconselhável polir a superfície. (SUTER et al., 2001).
- O uso de microcélulas dispensa a confecção do eletrodo do trabalho (WE) (ARJMAND et al., 2012).

Entre as limitações apresentadas pelas microcélulas podem-se listar:

- Requer o uso de potenciostato com grande resolução em termos de corrente (da ordem de dezenas de fA), para evitar a influência de ruídos. Estudos realizados por Lohrengel et al. (2000) mostraram que a resolução espacial da técnica é limitada pela resolução do potenciostato e não pelo tamanho da ponta do microcapilar (ARJMAND et al., 2012).
- A resistência ôhmica entre o eletrodo do trabalho (WE) e o contraeletrodo (CE) também é um fator crítico ao usar soluções com baixa condutividade e baixas concentrações de eletrólitos. Estudos realizados por Birbilis et al. (2005) mostraram que a queda ôhmica depende do diâmetro da ponta do microcapilar, e que esta aumenta substancialmente para diâmetros inferiores a 100  $\mu\text{m}$ . Uma forma de neutralizar a queda ôhmica é posicionar o CE dentro da ponta do microcapilar e aproximá-lo da superfície do WE (ARJMAND et al., 2012).
- Quando se deseja estudar áreas pequenas (10  $\mu\text{m}$ ) com a microcélula, a superfície de interesse deve ser plana e lisa para evitar o risco de vazamentos e possíveis interferências durante os ensaios (LOHRENGEL et al., 2004); (LOHRENGEL et al., 2006).
- Os estudos são limitados a superfícies planas, caso contrário, pode haver risco de fratura das pontas dos microcapilares no momento da definição da área de trabalho (ARJMAND et al., 2012).
- Outra limitação da técnica é a difusão do oxigênio nas proximidades da superfície de estudo (próximo à ponta microcapilar), que tende a entrar na ponta, afetando as reações eletroquímicas que estão ocorrendo sob a ponta (ARJMAND et al., 2014).

No presente trabalho, para os ensaios com a microcélula de gota séssil, foram confeccionados corpos de prova cortados a partir da seção transversal à direção de laminação dos tubos, que foram, em seguida, embutidos em baquelite, providos de contato elétrico por meio de uma haste de aço inoxidável e lixados com lixas d'água até granulometria de 1200. Em seguida, utilizando esmalte como isolante, foram delimitadas áreas circulares com  $28,3 \text{ mm}^2$  (figura 4.5). A amostra preparada era então posicionada sobre uma plataforma controlada por um dispositivo de deslocamento xy, a qual se encontrava no interior de uma cúpula hermética de modo a possibilitar a saturação da atmosfera com  $\text{CO}_2$  durante todo o período de ensaio (ver figura 4.6 onde estão indicadas a saída e entrada de gases e o módulo de deslocamento). A necessidade de contato constante com a atmosfera saturada em  $\text{CO}_2$  tanto durante como após os ensaios eletroquímicos justifica a escolha da microcélula de gota séssil em detrimento às microcélulas construídas com microcapilares, as quais são mais comuns em estudos de corrosão.

Figura 4.5 – Amostra embutida e provida de contato elétrico com haste de aço inoxidável para os ensaios eletroquímicos.



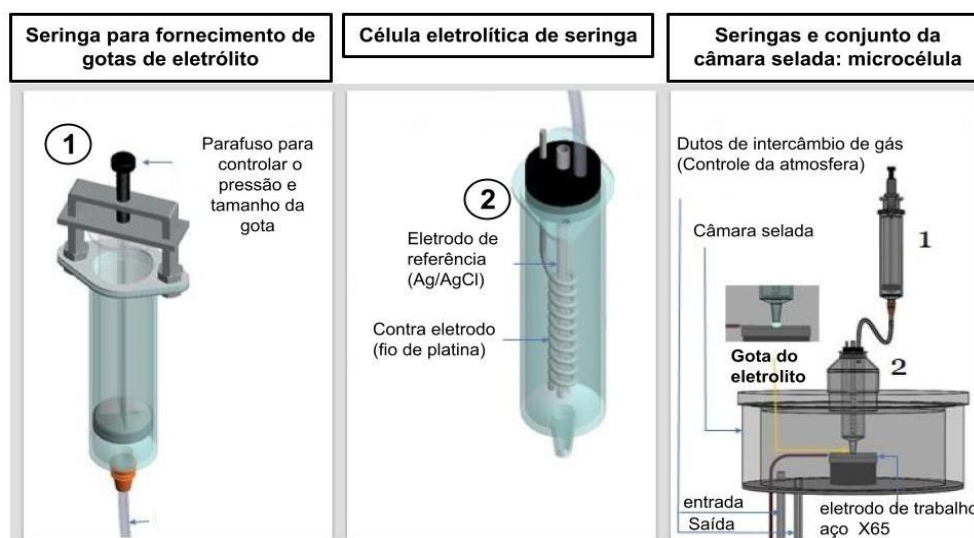
Fonte: a autora.

Para a realização dos ensaios, após desaeração e saturação com  $\text{CO}_2$ , conforme descrito anteriormente, o eletrólito teste era introduzido no interior de um reservatório contendo um êmbolo, o qual se encontrava conectado através de uma fina mangueira a uma seringa posicionada no interior do ambiente hermético, e na qual já se encontravam posicionados um contraeletrodo (fio de

Pt) e um microeletrodo de referência (Ag/AgCl). A seringa era então posicionada sobre a região selecionada para a realização dos ensaios, e, utilizando o êmbolo do reservatório, era liberado um volume controlado de solução para a seringa permitindo a formação de uma gota de eletrólito no bico desta última, de modo a recobrir toda a área selecionada para ensaio sem, no entanto, permitir o escoamento lateral da gota. Após o término dos ensaios eletroquímicos a seringa era erguida deixando a região ensaiada úmida e em contato com a atmosfera de saturada em CO<sub>2</sub> de modo a simular um processo de secagem natural. Com auxílio do módulo de posicionamento “xy” também era possível reposicionar a microcélula de gota séssil em locais previamente ensaiados, permitindo, assim, avaliar a evolução da resistência à corrosão em regiões já corroídas.

Uma descrição mais detalhada da microcélula de seringa (com exceção da caixa hermética e do módulo de posicionamento), bem como um esquema representativo da montagem pode ser encontrada em (CALDERÓN HERNÁNDEZ et al., 2021). A figura 4.6 apresenta um esquema da montagem utilizada, mostrando detalhes da conexão entre a seringa e o reservatório com êmbolo e do posicionamento da seringa no interior do recipiente hermético.

Figura 4.6- Esquema da montagem utilizada para os ensaios com a microcélula de gota séssil com a indicação dos eletrodos.



.....Fonte: a autora.

Para os ensaios com a microcélula de gota séssil duas condições de exposição foram selecionadas:

- (i) Superfície fresca – ensaio realizado em uma região recém-preparada;
- (ii) 24 horas de exposição – neste caso, após a realização dos ensaios na condição (i), a seringa era deslocada para outra região da amostra para os ensaios de réplica e tréplica, enquanto a região previamente ensaiada era deixada em contato com o eletrólito remanescente, de modo a simular um envelhecimento com evaporação. Após 24 horas a seringa era novamente posicionada sobre a região inicial e um novo volume de eletrólito liberado para a realização do ensaio na região delimitada pela gota. Como eletrólitos foram utilizados água deionizada apenas saturada com  $\text{CO}_2$  e também com a adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 1,0 \pm 0,1$ . Esses foram realizados a  $25^\circ \text{C}$  e  $50^\circ \text{C}$ .

Para os ensaios realizados a  $50^\circ \text{C}$  o sistema da microcélula era colocada num forno mufla digital marca SP Labor, modelo SP-400 controlada para aquecer até atingir  $50^\circ \text{C}$  com o termômetro digital, atingida a temperatura eram iniciados os registros dos ensaios eletroquímicos (procedimentos acima mencionados). Destaca-se que os ensaios eletroquímicos, consistindo de experimentos de impedância e curvas de polarização, foram realizados apenas com soluções contaminadas, pois, devido à alta resistividade, não foi possível obter diagramas confiáveis na solução apenas saturada com  $\text{CO}_2$ , assim, as regiões expostas a esta última solução foram apenas caracterizadas por diferentes técnicas. Para todas as condições de exposição em solução contaminada foram realizados ensaios de EIS no OCP utilizando os mesmos parâmetros experimentais já descritos anteriormente. Já os experimentos de polarização potenciodinâmica anódica foram realizados após 15 minutos de estabilização do OCP, também utilizando os mesmos parâmetros já descritos anteriormente para tais experimentos.

Diferentemente dos demais ensaios eletroquímicos, o conjunto que permite os ensaios com a microcélula de gota séssil, por se encontrar permanentemente conectado ao cilindro com  $\text{CO}_2$ , e também por suas dimensões e necessidades de manuseio, não foi colocado dentro da gaiola de Faraday. Os ensaios

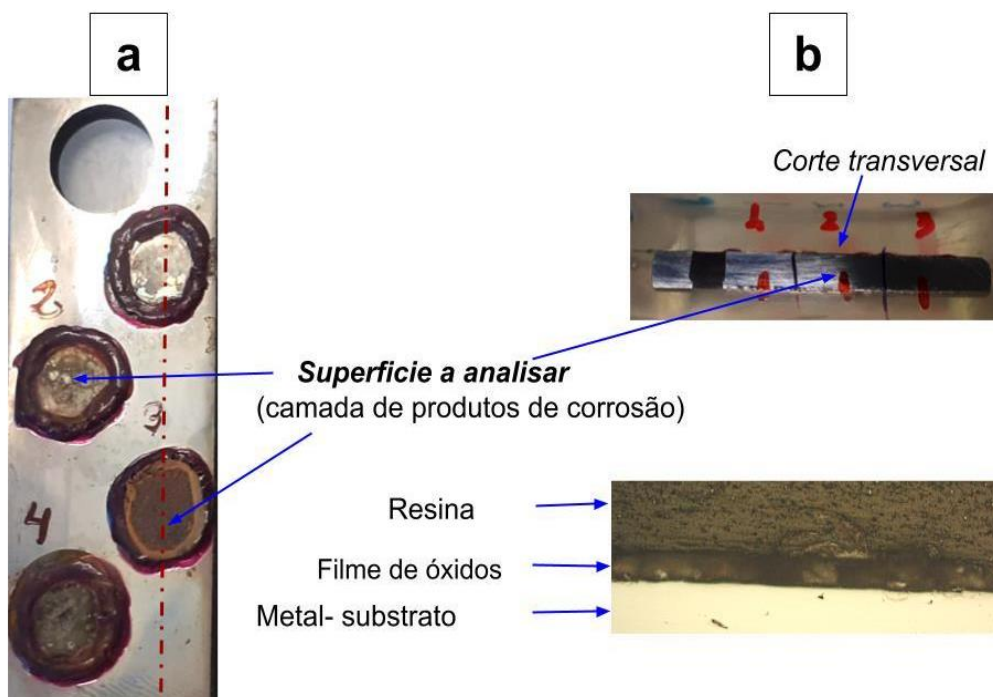


eletroquímicos foram realizados com um Potenciostato/Galvanostato/ZRA (GAMRY instrument Reference 600+, modelo 38066), pertencente ao LPE-PMT.

Para melhor caracterizar os produtos de corrosão formados nos ensaios com a microcélula de gota séssil, foram preparados corpos de prova polidos (até  $1\mu\text{m}$ ). Os tempos de exposição ao eletrólito foram similares aos dos ensaios eletroquímicos, assim, as regiões foram analisadas após 1h e 24h de exposição a um volume de eletrólito correspondente ao da microcélula de gota e que permaneceu em contato com a atmosfera saturada com  $\text{CO}_2$ . Ao término deste procedimento, as amostras foram observadas por MO e MEV/EDS. Adicionalmente, as amostras expostas foram analisadas por espectroscopia Raman (WITEC alpha, modelo 3000) pertence ao IQ-USP.

A figura 4.7 apresenta uma imagem representativa da superfície de uma amostra após o término de um ensaio realizado em eletrólito contaminado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} = 1,0 \pm 0,1$ ) com exposição durante 24h, em temperatura de  $50^\circ\text{C}$ . Foram realizadas observações por MO e MEV/EDS e análises por espectroscopia Raman na região do topo e também na seção transversal da camada de produtos de corrosão (figura 4.7(b)). Para a análise da seção transversal, os produtos de corrosão foram protegidos com um filme de resina epóxi transparente antes do embutimento, de forma a manter sua integridade. Em seguida, as áreas contendo os produtos de corrosão foram cortadas transversalmente para serem analisadas por RAMAN.

Figura 4.7– Fotografia de uma amostra após ensaio na microcélula de gota sésil (a) e seção transversal preparada para análise (b). Amostra ensaiada em solução de água destilada e deionizada saturada com CO<sub>2</sub> na presença H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tempo de exposição 24 horas, T=50°C.



Fonte: a autora.

#### 4.2.7 ENSAIOS DE IMERSÃO DE CURTA DURAÇÃO PARA AVALIAÇÃO DA MORFOLOGIA DA CORROSÃO SUPERFICIAL

A morfologia da corrosão foi analisada por MO e MEV/EDS após a imersão de corpos de prova nas soluções especificadas na tabela 4.5 por um período máximo de 1h. O procedimento visa obter informações mais detalhadas sobre o início do ataque corrosivo, permitindo avaliar quais fatores microestruturais favorecem o ataque preferencial. Com tal finalidade, foram utilizados corpos de prova cujos procedimentos de preparação das superfícies foram semelhantes aos descritos para os ensaios eletroquímicos, acrescidos de polimento com pasta de diamante (6 μm, 3 μm, 1 μm).

Foram realizadas imersões por diferentes períodos: 1, 5, 10, 30, 50 minutos e 1 hora. Após o término de cada período de imersão foi realizada documentação

fotográfica e análises por MO e MEV das amostras apenas lavadas com água destilada e secas em jato de ar quente e também após decação durante 1 minuto em solução de N,N' dibutiltiourea (1g de N, N' dibutiltiourea/100 ml de ácido clorídrico diluída com água deionizada na mesma proporção-100 ml), como recomendado pela norma RP0775-05 (2005), e lavagem em ultrassom (Ultra Sonic Cleaner, marca QUIMIS, modelo Q-335D), álcool etílico e acetona e secagem em jato de ar quente, com posterior armazenagem em dessecador.

#### 4.2.8 ENSAIOS DE PERDA DE MASSA POR IMERSÃO

Para estes ensaios foram preparadas amostras retiradas da seção longitudinal à direção da laminação. O comprimento e a espessura dos corpos de prova foram de, respectivamente,  $(30,0 \pm 0,03)$  mm e  $(3,00 \pm 0,03)$  mm, enquanto a largura corresponde à espessura original dos aços: X65E - 20,60 mm e X65LMn - 15,87 mm.

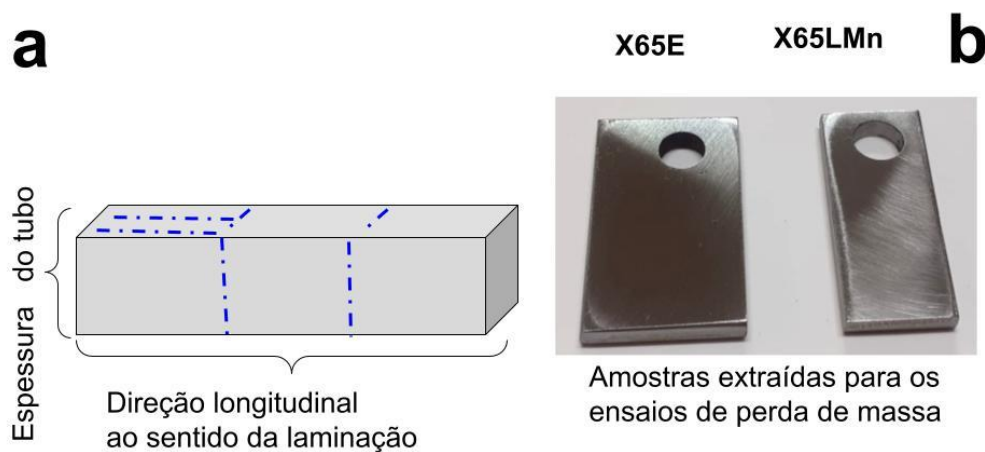
Os corpos de prova foram perfurados na parte superior com broca de 5mm de diâmetro para posicionamento dentro da célula de ensaio (devem ficar pendurados evitando qualquer contato entre si), e lixados sequencialmente com lixas de carvão de Silício (#100, 320, 600 e 1200), com lavagem abundante em água destilada entre cada etapa de lixamento. Em seguida, foram numerados com gravador elétrico (Dremel Multimaterial modelo 290-40) para controle.

Antes da pesagem em balança digital (QUIMIS modelo Q-500L210C, com precisão de 0,0001 g) as amostras foram lavadas abundantemente em água deionizada, álcool etílico e acetona e secas com jato de ar quente. Cada amostra foi pesada cinco vezes para obter um dado estatístico.

Na figura 4.8 é apresentada a indicação da posição da qual foram retiradas as amostras a partir da tubulação (a) e a imagem das amostras utilizadas para os ensaios de perda de massa (b). Na figura 4.9 é apresentada a indicação da

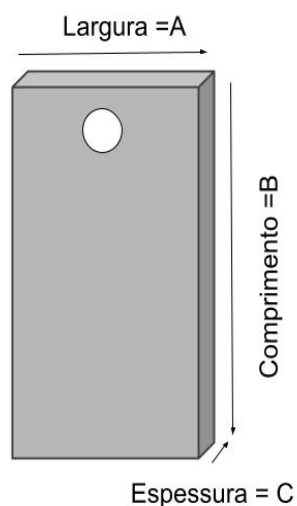
determinação da área total dos corpos de prova destinados aos ensaios de perda de massa.

Figura 4.8 – Indicação da região a partir da qual foram confeccionados os corpos de prova (a); corpos de prova para os ensaios de perda de massa após preparação superficial (b).



Fonte: a autora.

Figura 4.9 – Indicação da determinação da área total dos corpos de prova destinados aos ensaios de perda de massa.

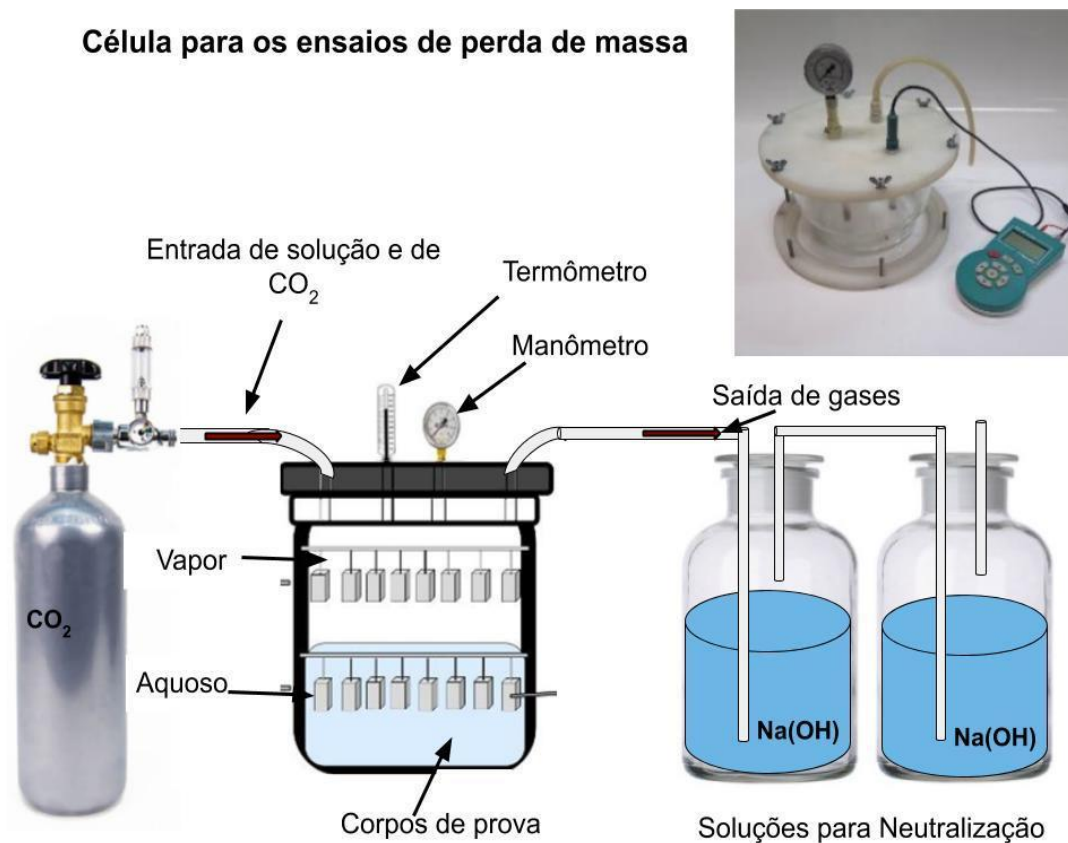


$$\text{Área total} = 2(ab+ac+bc)$$

Fonte: a autora.

As células para esses ensaios foram construídas a partir de dois recipientes de vidro temperado (capacidade 5 L), aos quais foram adaptadas conexões para entrada e saída de gases e introdução de pHmetro e termômetro. As tampas dos recipientes também foram adaptadas para receber parafusos, de forma a permitir boa vedação e evitar a fuga dos gases durante os procedimentos de desaeração e saturação com  $\text{CO}_2$ , evitando também a contaminação com  $\text{O}_2$ . Todos os ensaios foram realizados a  $(25 \pm 1)^\circ \text{C}$  e  $(50 \pm 2)^\circ \text{C}$  e a 1 atm. de pressão. Na figura 4.10 é apresentado o esquema da célula com suas respectivas conexões, bem como uma imagem após a construção.

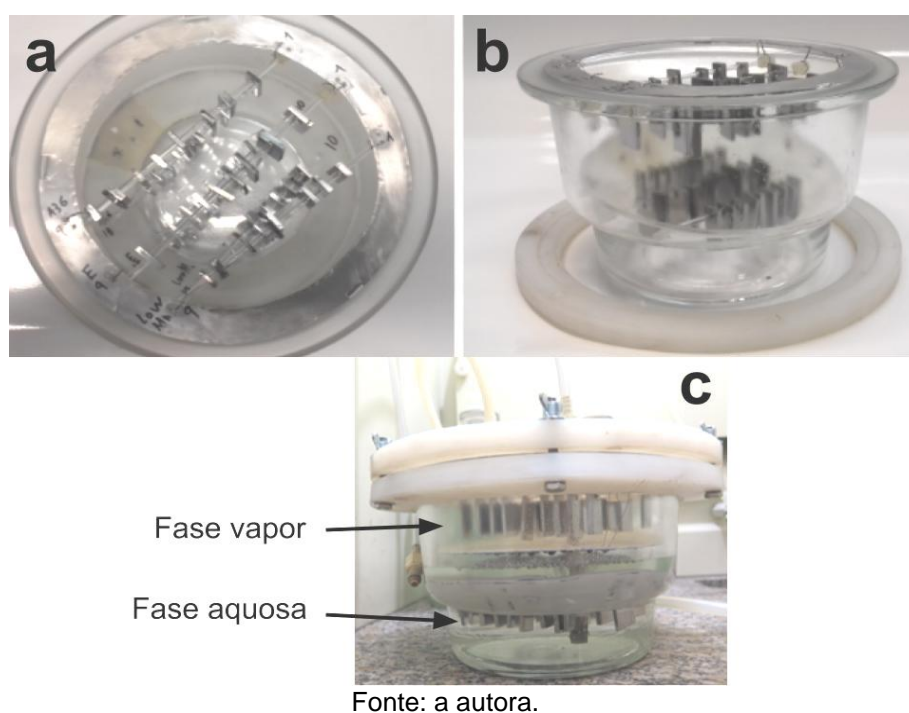
Figura 4.10- Esquema experimental para os ensaios de perda de massa com suas respectivas conexões e imagem da célula após construção.



Fonte: a autora.

Para os ensaios, as amostras foram posicionadas no interior da célula mediante o uso de hastes de vidro (material isolante) e sem contato entre elas, conforme apresentado nas figuras 4.11 (a) e (b). As amostras, em um total de 4 para cada material e eletrólito, foram expostas sob condições de imersão total (fase aquosa na figura 4.11(c)) e também à fase vapor em equilíbrio com as diferentes soluções (fase vapor na figura 4.11(c)). A figura 4.11 apresenta diferentes perspectivas da montagem experimental.

Figura 4.11 - Célula utilizada para os ensaios de perda de massa a) vista de topo; (b) vista lateral; (c) vista de ensaio em andamento.



Fonte: a autora.

Para os ensaios realizados a 50°C o recipiente de ensaio foi colocado no interior de um banho aquecido por resistência elétrica. A Tabela 4.6 apresenta os meios, temperaturas e pHs utilizados nos ensaios de perda de massa. As soluções foram inicialmente desaeradas por 3 horas com N<sub>2</sub> puro a uma vazão de 100 ml/min/L de solução, procedimento que foi realizado por mais 10 minutos após o preenchimento da célula com o volume desejado (4L). Em seguida, já com os corpos de prova posicionados, a solução foi saturada com CO<sub>2</sub> (~200 ml/min/L de solução) por 2 horas, sendo então iniciada a contagem do tempo de imersão: 168h (7 dias) para os ensaios em solução apenas saturada com CO<sub>2</sub>, e 120 h (5 dias) para os ensaios na presença dos

contaminantes. Para os ensaios com contaminantes o período de imersão foi reduzido devido ao forte ataque das amostras.

Tabela 4.6 - Condições utilizadas para os ensaios de perda de massa.

Aços	Ambiente	Temperatura	pH
API X65LMn	Água saturada com CO <sub>2</sub> sem contaminantes	(25 ± 1)°C	3,1 ± 0,1
API X65 E	Água saturada com CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(50 ± 2)°C	1,2 ± 0,1

Fonte: a autora.

Durante toda a duração dos ensaios, duas vezes ao dia, o CO<sub>2</sub> foi borbulhado por duas horas para manter a saturação, e o pH foi monitorado. Para as soluções com contaminantes, quando necessário, o pH foi ajustado com uma solução desareada 1M do próprio contaminante. Após a conclusão dos ensaios, as amostras foram removidas e os produtos de corrosão eliminados por imersão durante 1 minuto em solução a base de N, N' dibutiltiourea (1g de N, N' dibutiltiourea/100 ml de ácido clorídrico diluído em água deionizada na mesma proporção de 100 ml) mantida em ultrassom (Ultra Sonic Cleaner, marca QUIMIS, modelo Q-335D), conforme recomendado pela norma RP0775-2005. Posteriormente à decapagem, as amostras foram lavadas com água, álcool etílico e acetona, secas com jato de ar quente para, finalmente, serem pesadas em balança digital para obter a variação da massa. A perda de massa foi convertida em termos da taxa de corrosão, calculada como perda de espessura, em mm/ano, mediante a equação 4.2. É importante mencionar que cada valor foi determinado a partir da média de 4 amostras, tomando um valor médio como representativo para estas medidas.

Equação 4.2

$$\text{Taxa de Corrosão}(mm/a) = \frac{\Delta m(g) \times 24 \times 365}{\text{área } mm^2 \times 0,0078 \frac{g}{mm^3} \times \text{tempo (horas)}}$$

- $\Delta m$  (g) = variação da massa (massa inicial – (massa final + perda de massa do ensaio em branco na solução de decapagem)).
- 24x365 - fator de conversão 24h x 365 dias = 1 ano.
- 0,0078 g/mm<sup>3</sup> - densidade do ferro.
- A (mm<sup>2</sup>) - área total das amostras, calculada aplicando a fórmula da área do paralelepípedo, tal como apresentado na figura 4.9.

Como a norma RP0775-2005 recomenda que o tempo máximo de imersão na solução para decapagem não deve exceder 1 minuto, corpos de prova lixados foram imersos durante 1 minuto na solução de decapagem (N, N' dibutiltiourea) para determinar a perda de massa devido ao procedimento. Os resultados estão apresentados na tabela 4.7. Os valores médios apresentados nesta tabela, representando a perda de massa do ensaio em branco, foram levados em consideração para a determinação das perdas de massa.

Tabela 4.7 – Perdas de massa de amostras lixadas dos aços API 5L X65E e API 5L X65LMn após 1 minuto de imersão em solução N, N' dibutiltiourea

<b>Aço X65E</b>			
	m(g) – Antes	m(g) – Depois	$\Delta m$ (g)
1	18,2015	18,2002	0,0013
2	16,2256	16,2241	0,0015
3	14,7054	14,7023	0,0011
4	17,3818	17,3785	0,0013
Valor médio de $\Delta m$ (g)		0,0013 $\pm$ 0,002	
<b>Aço X65LMn</b>			
	m(g) – Antes	m(g) - Depois	$\Delta m$ (g)
	11,8412	11,8404	0,0008
	12,0829	12,0820	0,0009
	11,9158	11,69147	0,0011
	12,2432	12,2423	0,0009
Valor médio de $\Delta m$ (g)		0,0009 $\pm$ 0,0003	

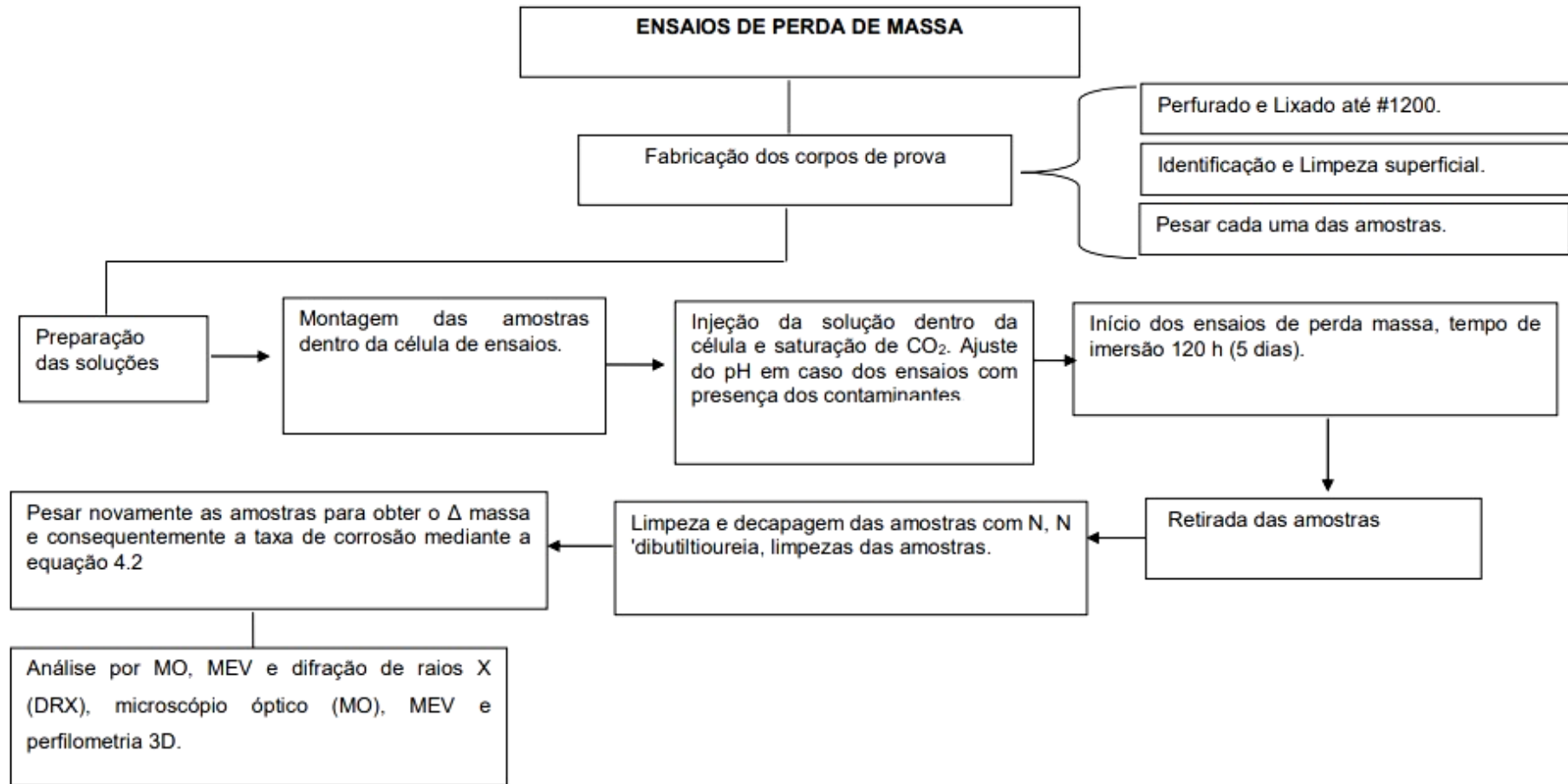
Fonte: a autora.



No conjunto de corpos de prova para os ensaios de perda de massa uma amostra suplementar para cada condição foi preparada para a caracterização dos produtos de corrosão. Estas amostras foram lixadas (#1200) e polidas até  $1\mu\text{m}$ . Ao término dos ensaios estas amostras foram analisadas por MO, MEV-EDS, difração de raios X (DRX) e perfilometria 3D. Para a avaliação no perfilômetro as amostras foram previamente decapadas em solução N, N' dibutiltiourea (1 min).

A figura 4.12 apresenta o fluxograma com as etapas envolvidas nos ensaios para a determinação da perda de massa.

Figura 4.12 - Fluxograma do procedimento experimental dos ensaios de perda de massa.



Fonte: a autora.

#### 4.2.9 ENSAIOS DE PERDA DE MASSA POR IMERSÃO EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS.

Estes ensaios foram realizados em autoclave de aço inoxidável marca CORTEST modelo 03805, com capacidade de 5L. O equipamento possui controle de temperatura e capacidade para suportar pressões de operação de até 200 MPa, sendo ainda dotado de dutos para entrada e purga de gases, a imagem do equipamento está apresentada na figura 4.13. Os ensaios foram realizados a  $(8,0 \pm 0,4)$  MPa e  $(50 \pm 2)^\circ \text{C}$  com corpos de prova em condição de imersão total (fase aquosa) e na fase vapor. Para a solução saturada apenas com  $\text{CO}_2$  foram realizados ensaios com duração de 3 e 7 dias, enquanto na presença de contaminante o tempo adotado para a realização dos ensaios foi de 5 dias. As condições dos ensaios são especificadas na tabela 4.8

Tabela 4.8 - Condições utilizadas para os ensaios de perda de massa realizados em condições supercríticas (autoclave).

<b>Aços</b>	<b>Ambiente</b>	<b>Temperatura</b>	<b>pH</b>	<b>Tempo de exposição</b>
API X65LMn	Água saturada com $\text{CO}_2$ sem contaminantes	$(50 \pm 2)^\circ \text{C}$	$3,1 \pm 0,1$	3 e 7 dias
API X65 E	Água saturada com $\text{CO}_2$ + $\text{SO}_2(1000\text{ppm})$	<b>Pressão</b> $(8,0 \pm 0,4)$ MPa	$1,2 \pm 0,1$	5 dias

Fonte: a autora.

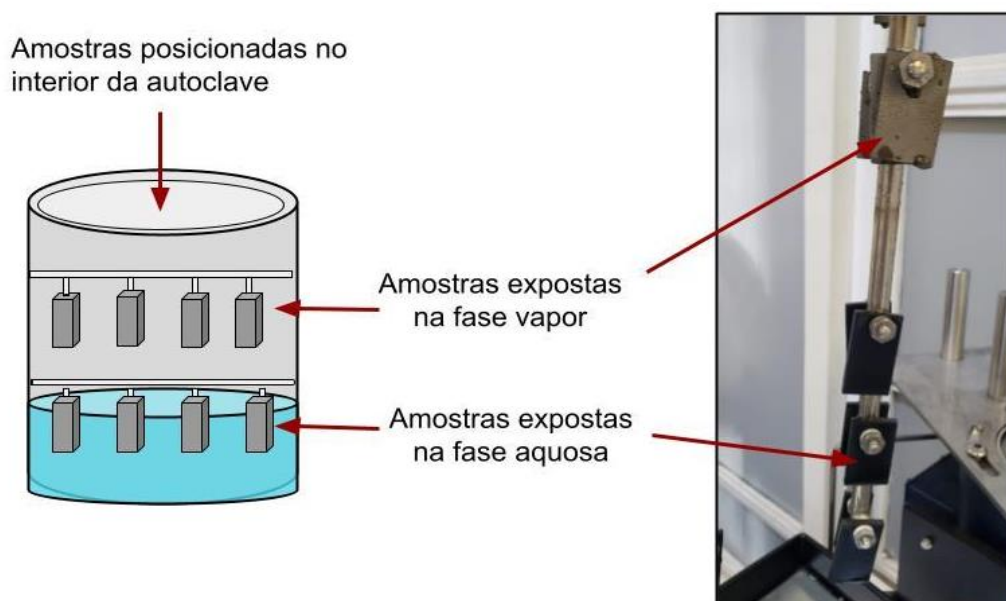
Figura 4.13 –Autoclave utilizada para a realização dos ensaios de perda de massa.



Fonte: a autora.

Para a realização dos testes, 04 amostras para cada material e eletrólito foram submetidas ao tratamento superficial e procedimentos de pesagem empregados nos ensaios de imersão, descritos em detalhes no item anterior (4.3.2). As amostras assim preparadas foram fixadas com parafusos isolados por gaxetas de teflon a uma haste de aço inoxidável que faz parte dos acessórios da autoclave. A figura 4.14 apresenta a perspectiva da montagem experimental dentro da autoclave, bem como a fotografia das amostras fixadas à haste de aço inoxidável.

Figura 4.14– Esquema do posicionamento das amostras no interior da autoclave (a); fotografia das amostras fixadas à haste de aço inoxidável (b).



Fonte: a autora.

O procedimento de desaeração do eletrólito foi o mesmo adotado para os ensaios de perda de massa: 3 horas de borbulhamento com  $N_2$  puro a uma vazão de 100 ml/min/L seguido de saturação durante 2 horas com  $CO_2$  puro a uma vazão de 200 ml/min/L. O eletrólito desaerado era então vertido no interior da autoclave (4 L) onde já se encontravam posicionadas as amostras, sendo, em seguida, a autoclave fechada. Terminada esta etapa,  $CO_2$  ou  $CO_2$  contaminado com 1000 ppm de  $SO_2$  foi injetado na autoclave através do duto de gases até a pressão de 8 MPa na temperatura de  $(50 \pm 1) ^\circ C$ , sendo então registrado o início do experimento.

Após a conclusão dos ensaios e despressurização da autoclave, as amostras foram removidas e decapadas em ultrassom (Ultra Sonic Cleaner, marca QUIMIS, modelo Q-335D) durante 1 minuto em solução de 1g de N, N' dibutiltiourea/100 ml de ácido clorídrico diluído em água deionizada na mesma proporção de 100 ml.

Amostras para caracterização dos produtos de corrosão também foram introduzidas na autoclave, tanto sob imersão completa como em exposição ao  $CO_2$  supercrítico sem e com 1000 ppm de  $SO_2$ . Após o término do ensaio as amostras foram lavadas

com água destilada e secas para, em seguida, serem analisadas por MO, MEV/EDS, difração de raios-X e espectroscopia Raman.

Ao término dos ensaios a taxa de corrosão, em termos de perda de espessura, foi determinada utilizando a equação 4.2 (anteriormente apresentada).

#### 4.2.9.1 CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL E DOS PRODUTOS DE CORROSÃO APÓS OS ENSAIOS DE PERDA DE MASSA EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS

As amostras selecionadas para caracterização após finalizar os ensaios de perda de massa, foram cuidadosamente retiradas, lavadas e secas para serem caracterizadas pelas seguintes técnicas:

- MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (FEG - Inspect 50) - EDS: pertencente ao Laboratório de Microscopia e de Força atômica do PMT. As imagens foram obtidas com detector elétron secundários e elétrons retroespalhados. Aumentos de: 150X; 500X; 1500X; 2500X; 5000X e 10000X.
- DRX: foram realizados em um equipamento DRX-04 - Panalytical – Empyrean (parâmetros: Tensão (kV/mA): 45-40; Ângulo inicial (°): 2,5; Ângulo final (°): 90,0; passo angular (°): 0,02; Tempo por passo (s): 300s; Configuração: normal, Método analítico CDRX - Obtenção de difratogramas. Detector PIXcel. Banco de dados High Score Plus. Laboratório de Caracterização Tecnológica, Engenharia de minas, Escola Politécnica da USP
- ESPECTROSCOPIA RAMAN: foram realizados em equipamento marca WITec alpha, modelo 3000. Na figura 4.15 é apresentada a vista geral do equipamento RAMAN e na tabela 4.10 são apresentados os parâmetros utilizados para a análise superficial.

Tabela 4.9– Principais parâmetros para as análises por espectroscopia RAMAN.

<b>PARÂMETROS</b>	
Magnificação	10 ou 100x
Laser	632 nm
Potência r	2 mW
Comprimento de onda central	706,9 nm
Tempo de integração	1,0 s
Acumulação	30 e 120 pontos

Fonte: a autora.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

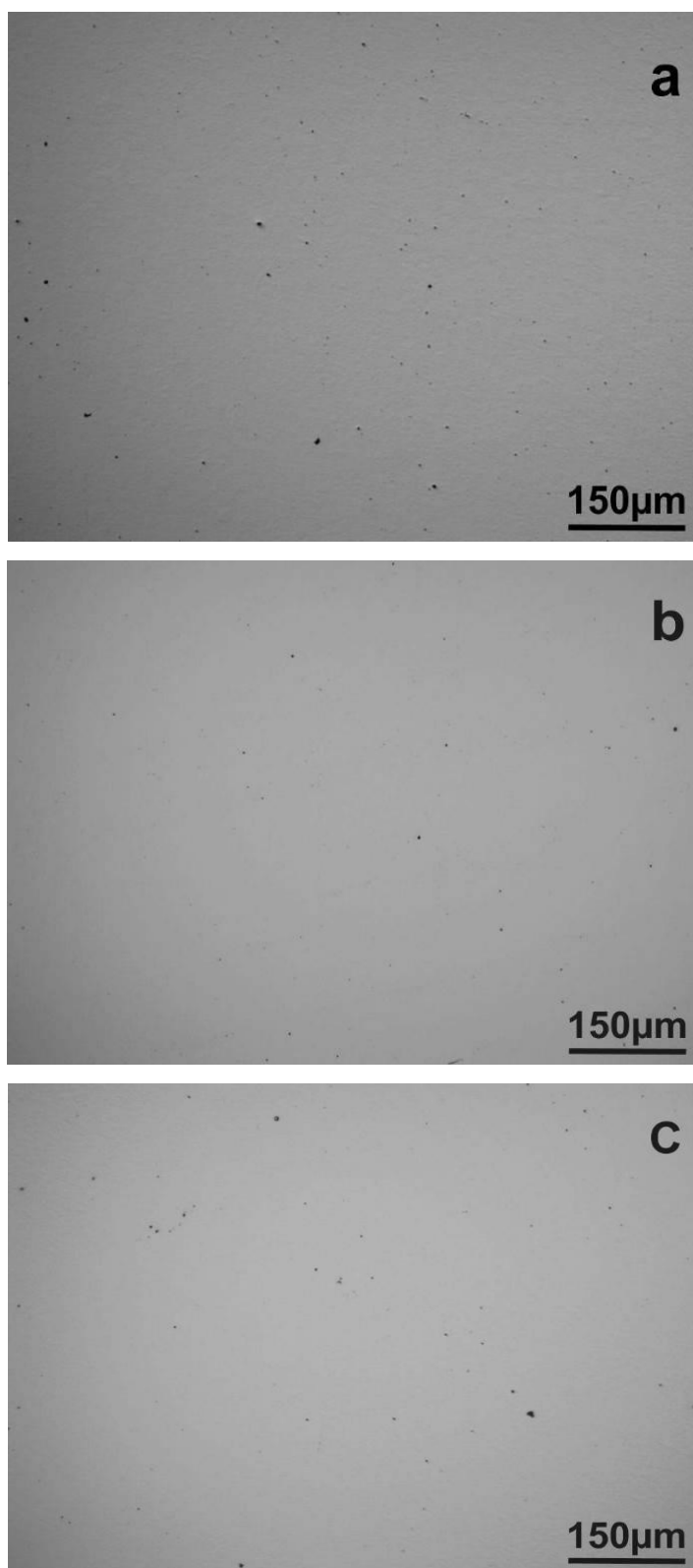
### **5.1 ANÁLISE E CLASSIFICAÇÃO DAS INCLUSÕES**

O controle das inclusões na microestrutura dos aços ARBL é importante para garantir o desempenho, visto que fatores como: quantidade, forma, tamanho, composição e distribuição na matriz são aspectos relevantes para a resistência à corrosão (COSTA, 2010). Além do mais, as inclusões introduzem campos de tensões no substrato metálico, deteriorando suas propriedades mecânicas, e são sítios preferenciais para iniciação da corrosão localizada (SANTOS et al., 2016).

As figuras 5.1 e 5.2 apresentam, respectivamente, imagens obtidas por MO, a partir de amostras polidas, das diferentes regiões (topo, centro e região interna) da seção longitudinal e transversal dos materiais. Verifica-se a presença de inclusões distribuídas de forma aleatória, sem tendência a aglomerações.

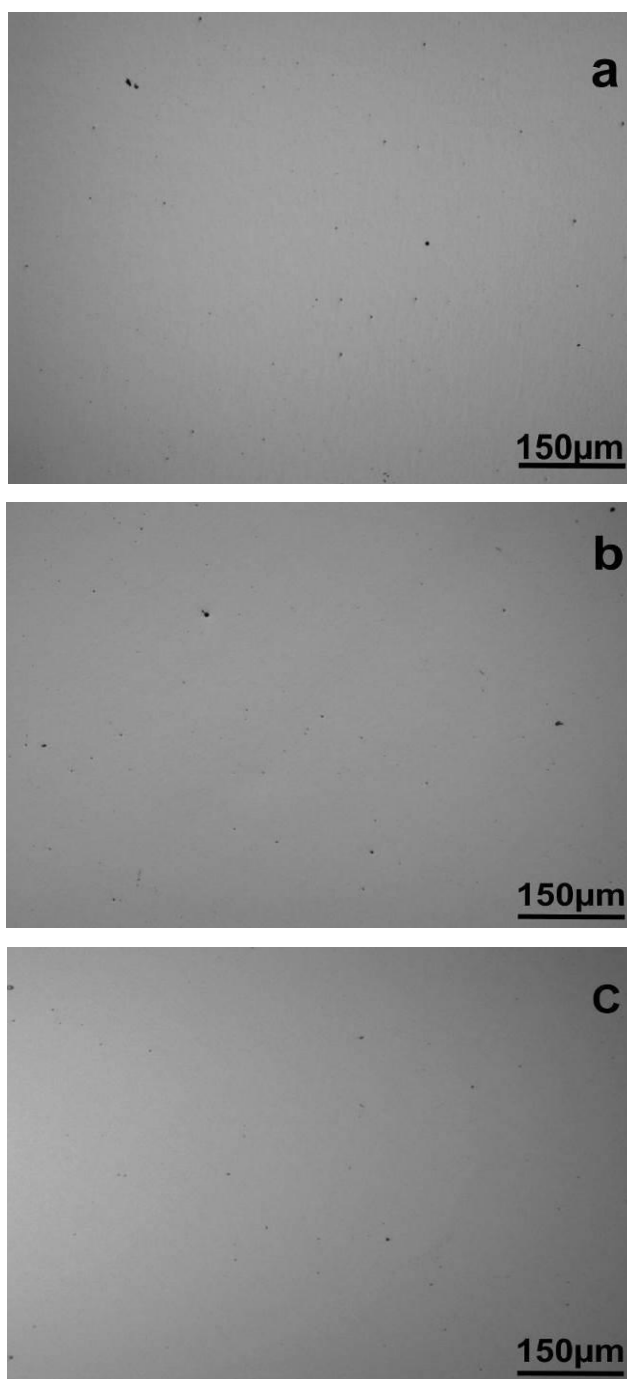


Figura 5.1 - Imagens por MO com a distribuição das inclusões no aço API 5L X65E. Polimento  $1\mu\text{m}$ . Seção longitudinal à direção de laminação: topo (a), centro (b), região interna (c).



Fonte: a autora.

Figura 5.2 - Imagem por MO com a distribuição das inclusões no aço API 5L X65LMn. Polimento 1 $\mu$ m. Seção longitudinal à direção de laminação: topo (a), centro (b), região interna (c).



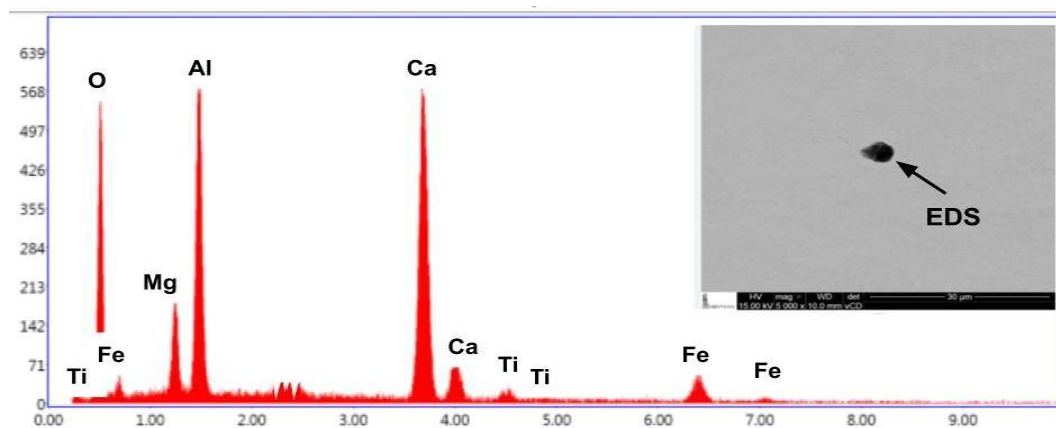
Fonte: a autora.

Micrografias obtidas por MEV das inclusões características dos aços API 5L X65E e X65LMn associadas às análises por EDS são apresentadas, respectivamente, nas figuras 5.3 (c) e 5.4(c). Para os dois aços, a análise química mostrou a presença de O, Ti, Ca e Al, indicando se tratarem de óxidos complexos. Nos aços ARBL, os elementos Ti, Ca e Al são adicionados com finalidades distintas (SICILIANO, 2008). Estudos realizados por Faramawy et al. (2012) mostram que a adição de titânio tem efeito significativo sobre as propriedades mecânicas e sobre a tenacidade dos aços, já que contribuem para o refinamento dos grãos e no aumento da razão ferrita/perlita, além de favorecer a formação de ferrita acicular. No que se refere ao Al, este elemento é adicionado com a finalidade de auxiliar na desoxidação dos aços, enquanto o Ca ajuda no controle da forma das inclusões, que apresentarão formato arredondado, eliminando também a formação das inclusões de sulfeto de manganês (MnS) (YANG JUN et al., 2011) & (SICILIANO, 2008). Estas inclusões são prejudiciais às propriedades mecânicas dos aços ARBL, pois podem concentrar tensões na interface com a matriz podendo originar a iniciação de fratura por fadiga (YANG et al., 2011).

O Mg foi encontrado apenas na composição de inclusões do aço API 5L X65E. Este elemento tem forte afinidade com oxigênio, enxofre, fósforo (MING et al., 2015). A adição do Mg ajuda na modificação das inclusões (incluindo tamanho e composição química) formando preferencialmente inclusões complexas de MgO e MgS substituindo as inclusões alongadas de MnS (MING et al., 2015). Segundo Haq et al. (2013) o Mg também aumenta a dureza e melhora a soldabilidade dos aços.

A análise das inclusões mostrou, para os dois aços, formas predominantemente arredondadas, cujos diâmetros variam entre 1,8  $\mu\text{m}$  e 6,4  $\mu\text{m}$  para o aço API 5L X65E e entre 1,3  $\mu\text{m}$  e 5,6  $\mu\text{m}$  para o aço X65LMn. Deste modo, para os dois materiais estudados, elas podem ser classificadas dentro do grupo *D-globular oxide-sulfides* - série fina, de acordo com o que especifica a norma ASTM INTERNATIONAL E45-13 (ASTM, 2013). A análise visual de diversas micrografias sempre indicou maior quantidade de inclusões no aço API 5L X65E.

Figura 5.3 – Micrografia por elétrons retroespalhados de uma inclusão do aço API 5L X65E com sua respectiva análise elementar por EDS.



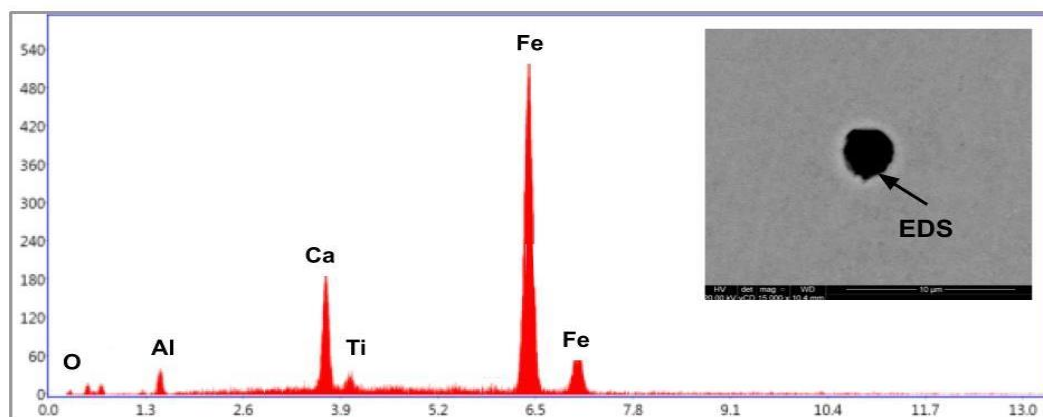
(a)

Elemento atômica	%	Fe	O	Ca	Mg	Al	Ti
Aço X65E		12,89	26,67	24,79	8,64	23,87	2,78

(b)

Fonte: a autora.

Figura 5.4 – Micrografia por elétrons retroespalhados de uma inclusão do aço API 5L X65LMn com sua respectiva análise elementar por EDS.



(a)

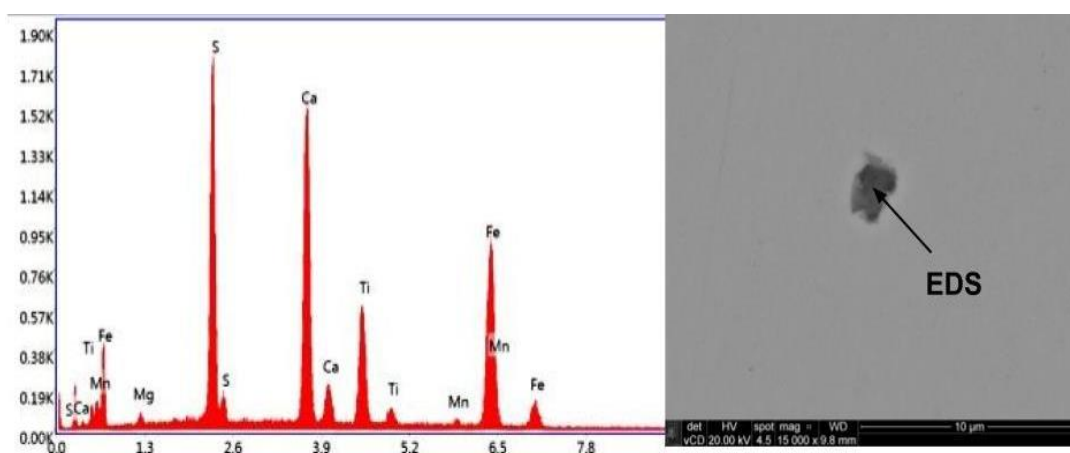
Elemento //% atômica	Fe	O	Ca	Mg	Al	Ti
Aço X65LMn	65,75	6,40	18,48	-----	8,41	0,96

(b)

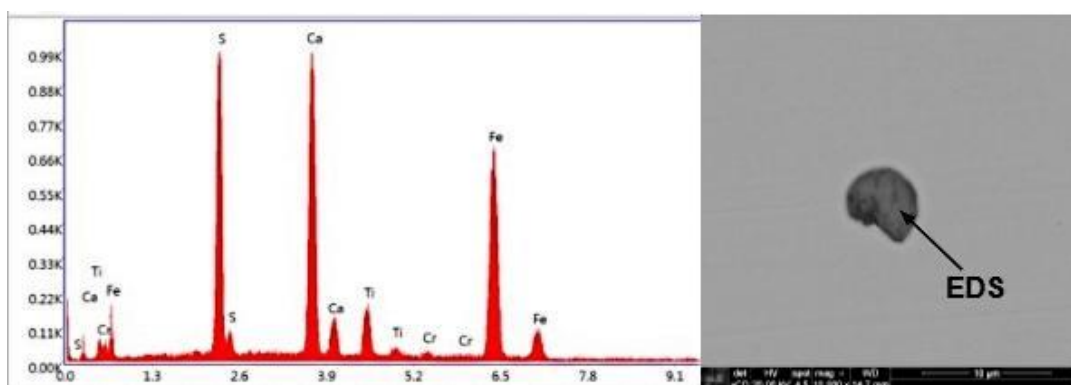
Fonte: a autora.

Na microestrutura dos dois aços também foi identificada a presença de inclusões irregulares (figura 5.5) cujas análises por EDS mostraram serem ricas em Ca, Mn e S (figura 5.5 (c)) Porém, a quantidade identificada destas inclusões foi mínima devido ao controle na produção de aços API, cuja principal aplicação é na indústria de óleo e gás, na qual existe grande preocupação com relação a falhas por fragilização por hidrogênio.

Figura 5.5 – Micrografias e EDS de inclusões com formatos irregulares na microestrutura dos aços (a) X65E e (b) X65LMn. (c) Tabelas com as composições elementares das inclusões.



(a)



(b)

Elemento /%atômica	Fe	Ca	Mg	S	Mn	Ti	Cr
Aço X65E	14,52	24,40	3,54	27,42	18,96	11,79	-----
Aço X65LMn	20,16	29,96	-----	25,98	-----	14,67	9,23

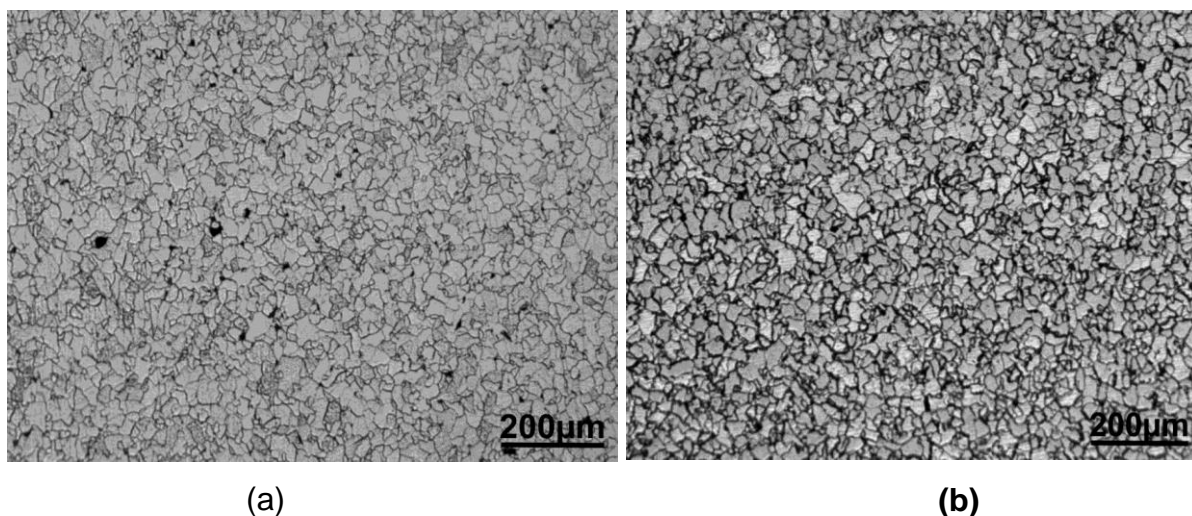
(c)

Fonte: a autora.

## 5.2 ANÁLISES MICROESTRUTURAIS

Na figura 5.6 são apresentadas micrografias por MO da seção transversal para o aço API 5L X65E (figura 5.6 (a)) e para o aço API 5L X65LMn (figura 5.6 (b)) após ataque com Nital 2%. Pode-se observar que os dois aços apresentam microestrutura uniforme de grãos refinados, sem presença de bandeamento.

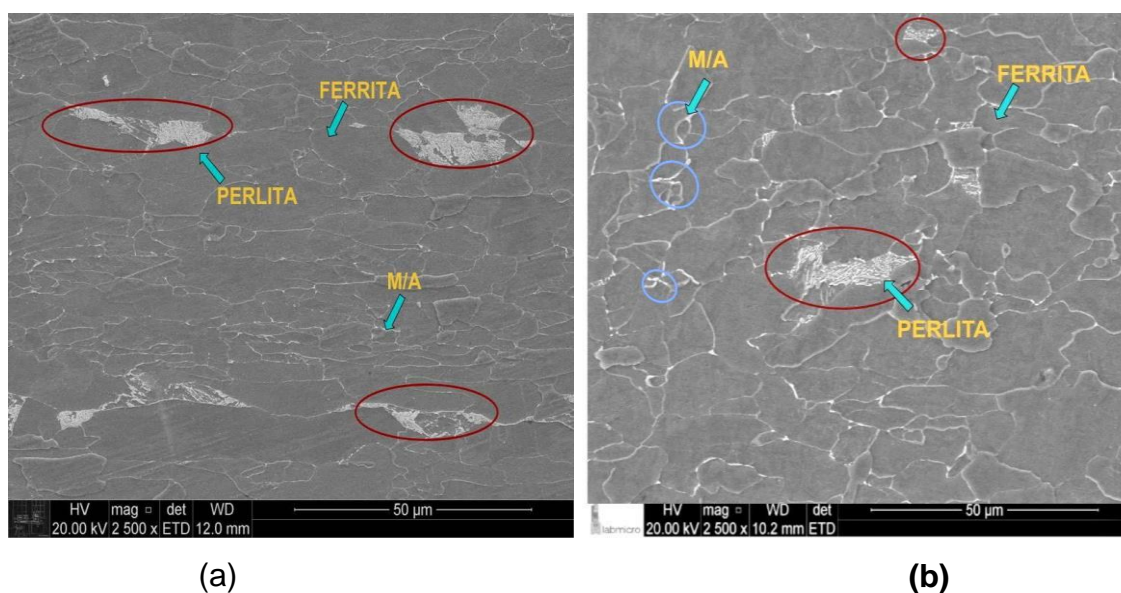
Figura 5.6 – Microscopia óptica da região central da seção transversal do aço API 5L X65E (a) e do aço API 5L X65LMn (b). Ataque: Nital 2%.



Fonte: a autora.

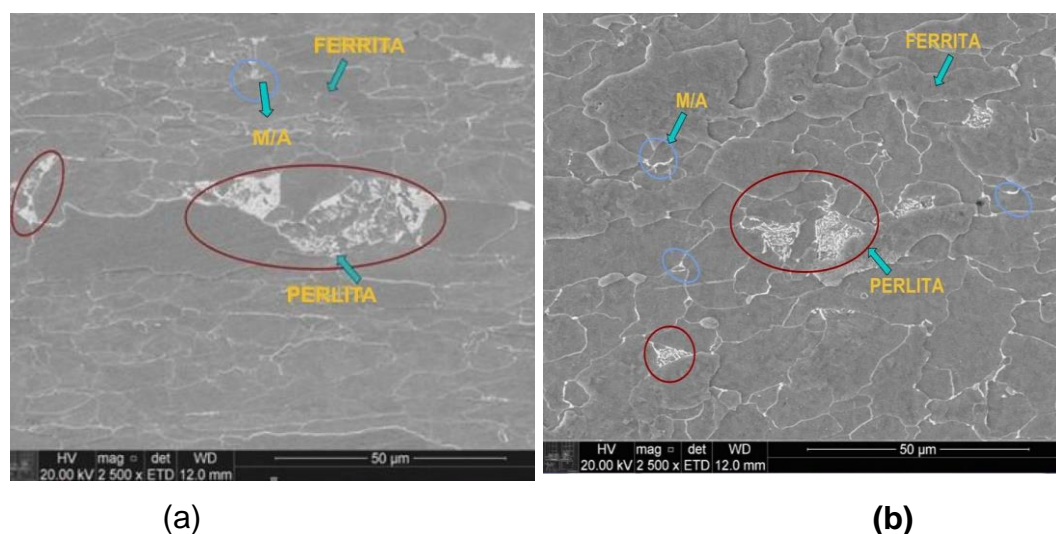
As figuras 5.7 e 5.8 apresentam micrografias por elétrons secundários da seção transversal e longitudinal à direção da laminação, respectivamente, as quais revelaram matriz ferrítica com mínima presença de microconstituintes M/A (martensita/austenita) dispersos nos contornos de grão. Grãos de perlita são visíveis tanto na seção transversal como na longitudinal dos dois aços. O tamanho de grão foi determinado seguindo as recomendações da norma ASTM E112-13 (2014). Para o aço X65E (figura 5.7-5.8 (a)) o tamanho de grão foi de  $6,4 \pm 0,3 \mu\text{m}$ , e para o aço X65LMn (figura 5.7-5.8 (b)), o tamanho de grão foi de  $6,8 \pm 0,3 \mu\text{m}$ . Examinando as micrografias por elétrons secundários da seção transversal e longitudinal à direção de laminação dos dois aços, o aço X65LMn apresenta microconstituintes M/A (Martensita/Austenita) em menor proporção, e as ilhas de perlita são menores que as encontradas no aço X65E.

Figura 5.7 – Micrografias por elétrons secundários da seção transversal à direção da laminação do aço API 5L X65E (a) e do aço API 5L X65LMn (b). Ataque: Nital 2%.



Fonte: a autora.

Figura 5.8- Micrografias por elétrons secundários da seção longitudinal à direção de laminação do aço API 5L X65E (a) e do aço API 5L X65LMn (b). Ataque: Nital 2%.



Fonte: a autora.

Os resultados da caracterização microestrutural mostraram que os dois aços são similares. Ambos apresentam grãos equiaxiais ou aciculares, o que é favorável para alcançar excelentes propriedades mecânicas. Por sua vez, o tamanho dos grãos indica uma estrutura refinada, o que também favorece a resistência mecânica, sendo estes ligeiramente maiores no aço X65LMn ( $6,8 \pm 0,3 \mu\text{m}$ ) em relação ao X65E ( $6,4$

$\pm 0,3 \mu\text{m}$ ). O refino dos grãos é alcançado mediante a adição dos elementos microligantes (nióbio, vanádio, titânio) (DA COSTA et al., 2014), porém os resultados encontrados indicam que as diferenças entre os teores destes elementos na composição dos dois aços (tabela 4.2) não é um fator relevante.

### 5.3 DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE PERLITA

A determinação da fração volumétrica de perlita para os dois aços foi realizada de acordo com as especificações da norma ASTM Internacional E562-19 (2019). Um total de 10 micrografias (MEV com aumento de 1500X) da seção transversal à direção da laminação, obtidas aleatoriamente, foi analisada e quantificada para cada aço. Os resultados são apresentados na tabela 5.1.

Tabela 5.1 Valores médios da fração volumétrica de perlita para os aços API 5L X65E e API 5L X65LMn.

<b>Aço API 5L X65E (1,37% Mn)</b>	<b>Seção Transversal</b>
Total de perlita	150
Vol. perlita média % $\pm$ desvio padrão	15,0 $\pm$ 1,0
<b>Aço API 5L X65LMn (0,38%Mn)</b>	<b>Seção Transversal</b>
Total de perlita	110
Vol. perlita média % $\pm$ desvio padrão	11,0 $\pm$ 1,0

Fonte: a autora.

Os resultados apresentados na tabela 5.1 demonstram uma diferença significativa entre as frações volumétricas de perlita: 15% para o aço X65E e 11% para o aço X65LMn. Baseado na metalurgia física dos aços, a formação da perlita envolve a formação simultânea de cementita e ferrita a partir da austenita com composição eutetóide, somado às condições de resfriamento, o que influenciará na transformação da austenita e na proporção da perlita final (MEHL, 2015).

Estudos sobre a resistência à corrosão mostram que a perlita pode formar pilhas de ataque localizado, pois possui lamelas de cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) em sua composição, que



são catódicas em relação à ferrita (ZHANG et al., 2010). Quando ocorre a corrosão, a cementita age como catodo e a ferrita será preferencialmente dissolvida como fase anódica tanto nos grãos de perlita como na matriz (HAO et al., 2021), com tendência a ataque acentuado na interface da cementita com a matriz ferrítica (HENRIQUEZ et al., 2013). Destaca-se ainda que os sítios catódicos associados à perlita apresentam baixa sobretensão para a evolução do hidrogênio, visto que a cementita é um condutor eletrônico, favorecendo as reações de redução (FARELAS, et al., 2010)

Fixando a atenção na composição química dos dois aços (tabela 4.2) o aço X65E apresenta teor de C (0,04%) ligeiramente superior ao aço X65LMn (0,038%) o que pode ter influenciado no maior teor de perlita no primeiro aço. Não dispomos de informações sobre as condições de processamento dos dois materiais investigados, mas sabe-se que estes foram fabricados em usinas diferentes. Um fator importante para a formação da perlita é a velocidade de resfriamento durante o processamento termomecânico (TMCP) dos aços ARBL, com grande influência na microestrutura final (FAVALESSA et al., 2006). A velocidade de resfriamento não é uniforme, sendo maior na superfície da chapa que no centro; para chapas espessas, isto resulta em uma maior quantidade de perlita na região central (NOGUEIRA, 2013). As amostras dos aços usados no presente estudo apresentam diferentes espessuras: 20,6 mm para o aço X65E e 15,87 mm para o aço X65LMn. Como a velocidade de resfriamento da chapa é inversamente proporcional à sua espessura, o fato do aço X65LMn ser menos espesso pode ter resultado em uma maior velocidade de resfriamento, permitindo reduzir o teor de perlita.

#### **5.4 MICRODUREZA VICKERS**

Ensaio de dureza são uma metodologia simples para avaliação e comparação entre as propriedades mecânicas de materiais com composições similares. Existem diversas escalas de dureza e a literatura reporta relações quantitativas entre o valor de tal propriedade e a resistência mecânica de diversos materiais (ZHANG et al., 2010). Na tabela 5.2 são apresentados os valores médios de microdureza Vickers determinados na seção longitudinal, transversal e topo ao longo da espessura dos dois aços. As medidas foram realizadas de forma aleatória a fim de se obter um

valor médio representativo. O valor final obtido corresponde a uma média de 15 medidas para cada área, em um total de 45 medidas para cada aço.

Tabela 5.2 - Valores médios da microdureza Vickers e seus respectivos desvios padrão para as seções longitudinal, transversal e topo para os aços API 5L X65E e API 5L X65LMn.

	Aço API 5L X65E			Aço API 5L X65LMn		
#medida	Longitudinal	Transversal	Topo	Longitudinal	Transversal	Topo
15	HV(0,3kg) ± DV			HV(0,3kg) ± DV		
Valor médio	256± 3	250± 3	254± 3	239± 3	242± 3	237±3

Fonte: a autora.

Os resultados da tabela 5.2 mostram que o aço X65E apresenta dureza ligeiramente superior ao aço X65LMn. Como indicado na tabela 4.2, o aço X65E possui teores de C (0,04%) e Mn (1,37%) superiores ao aço X65LMn (C = 0,038% e Mn = 0,39%), o que, em primeira análise, poderia indicar uma diferença importante entre as durezas dos dois materiais estudados, já que estes elementos são dois dos principais responsáveis pelo aumento das propriedades mecânicas em aços (GRAJCAR et al., 2017; N. S. LIMA, 2016, COSTA & SILVA, 2006). Entretanto, as durezas semelhantes para os dois aços estudados é consequência do refinamento dos grãos propiciado pelo aumento do teor Nb (0,085%) no aço X65LMn, compensando a redução dos teores de C e Mn, e permitindo alcançar níveis de dureza similares à liga comercial (X65E).

A dureza de um material tem uma correlação direta com o tamanho do grão através da relação Hall-Petch: à medida que o tamanho do grão aumenta a dureza diminui (KUMAR et al., 2018). Levando-se em conta este parâmetro, o aço X65LMn apresenta tamanho de grão maior ( $6,8 \pm 0,3 \mu\text{m}$ ) quando comparado com o X65E ( $6,4 \pm 0,3 \mu\text{m}$ ), o que pode explicar parcialmente a pequena diferença de dureza determinada entre os dois materiais, mesmo considerando que a relação entre os tamanhos de grão dos dois aços é bem próxima.

Outro fator importante que afeta a dureza dos aços ARBL é a microestrutura da matriz. Estudos mostram que o aumento do teor de perlita é diretamente proporcional à dureza da matriz do aço, assim, quando o conteúdo da perlita aumenta, a dureza da matriz também aumenta (GONZAGA, 2013). Como já apresentado, o aço X65E apresentou maior fração de perlita (15%) frente ao aço X65LMn (11%), indicando que esta variável microestrutural também pode ser responsável pela menor dureza determinada para este último tipo de aço.

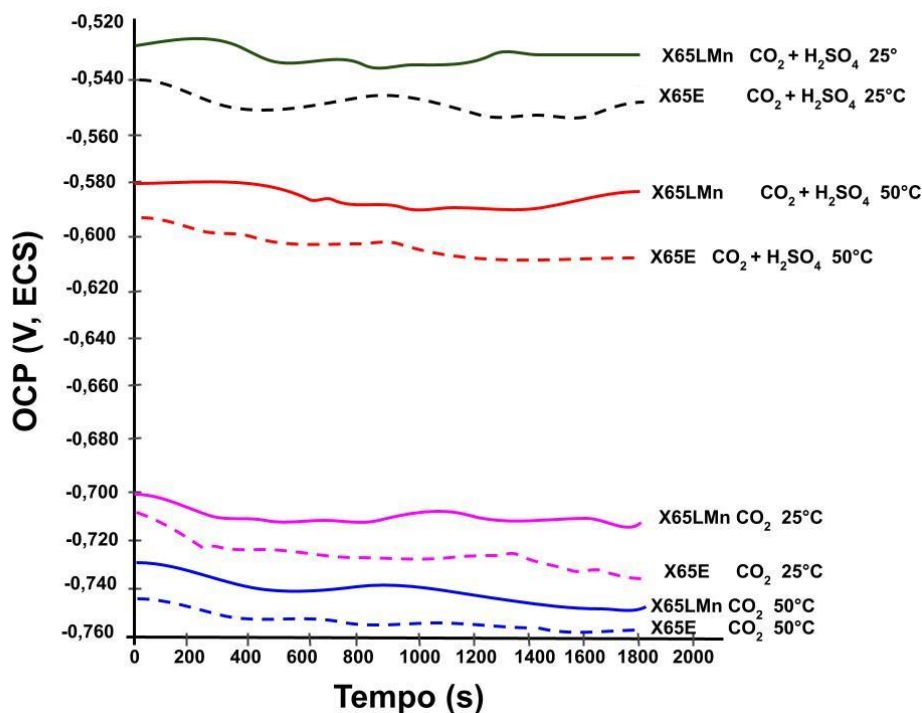
## 5.5 ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO

Com a finalidade de investigar o efeito do CO<sub>2</sub> sem e com contaminantes sobre o comportamento eletroquímico dos aços API 5L X65E e API 5L X65LMn, foram realizados ensaios de potencial de circuito aberto (*Open Circuit Potential* – OCP), de espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy* – EIS) e curvas de polarização potenciodinâmica. Os experimentos foram realizados usando como eletrólito uma solução aquosa desaerada e que foi saturada com CO<sub>2</sub>, na ausência e na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (tabela 4.5). Também foi realizado um estudo do efeito da temperatura sobre o comportamento eletroquímico dos aços nos diferentes meios, foram realizados ensaios a 25±1 °C (equivalente à temperatura ambiente) e a 50±1 °C.

### 5.5.1 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP)

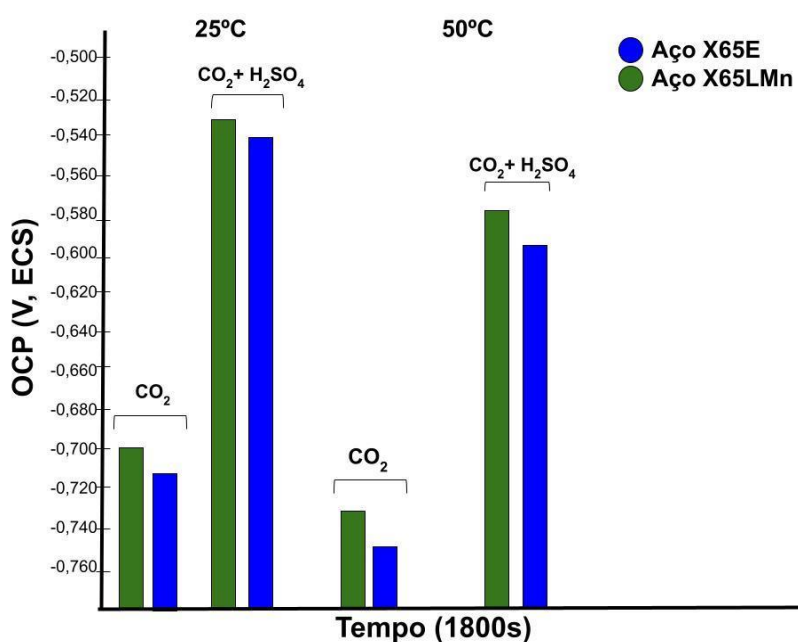
Na figura 5.9 é apresentada a variação do OCP dos aços X65E e X65LMn nos diferentes meios (tabela 4.5) nas temperaturas de 25±1° C e 50±1° C. O registro foi realizado por 30 minutos, tempo suficiente para os eletrodos atingirem o estado estacionário. Na figura 5.10 é apresentado gráfico de barras com a comparação dos valores médios de OCP ao final do período de medição, enquanto na tabela 5.3 são resumidos os valores de OCP juntamente com os desvios associados às triplicatas.

Figura 5.9- Variação do OCP em função do tempo de imersão para os aços X65E e X65LMn em água destilada-deionizada saturada com  $\text{CO}_2$  na ausência e na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nas temperaturas de  $25^\circ\text{C}$  e  $50^\circ\text{C}$ . Tempo de imersão de 30 minutos.



Fonte: a autora.

Figura 5.10 – Valores médios de OCP para os aços X65E e X65LMn após 30 minutos de imersão em água destilada-deionizada saturada com  $\text{CO}_2$  na ausência e na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nas temperaturas de  $25^\circ\text{C}$  e  $50^\circ\text{C}$ .



Fonte: a autora.

Tabela 5.3 - Valores médios de OCP para os aços X65E e X65LMn após 30 minutos de imersão em água destilada-deionizada saturada com CO<sub>2</sub> na ausência e na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nas temperaturas de 25°C e 50°C.

Meio avaliado	Material	OCP (V, ECS)
25°C		
CO <sub>2</sub> (aq.)	Aço X65E	-0,724 ± 0,034
	Aço X65LMn	-0,700 ± 0,023
CO <sub>2</sub> (aq.) + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Aço X65E	-0,544 ± 0,014
	Aço X65LMn	-0,537 ± 0,012
50°C		
Meio avaliado	Material	OCP (V, ECS)
CO <sub>2</sub> (aq.)	Aço X65E	-0,750 ± 0,008
	Aço X65LMn	-0,720 ± 0,012
CO <sub>2</sub> (aq.) + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Aço X65E	-0,603 ± 0,010
	Aço X65LMn	-0,586 ± 0,011

Fonte: a autora.

O acompanhamento do OCP (figuras 5.9 e 5.10) nos diferentes meios mostrou que:

#### I. Solução apenas saturada com CO<sub>2</sub>:

- O OCP do aço X65LMn é ligeiramente mais nobre que o OCP do aço X65E nas duas temperaturas investigadas.
- Para cada aço o OCP torna-se mais negativo (mais ativo) com o aumento da temperatura.

#### II. Solução saturada com CO<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

- Para os dois aços e para as duas temperaturas houve aumento do OCP com a adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;
- Considerando cada solução estudada, o aumento da temperatura provocou diminuição do OCP;
- Para as duas condições de temperatura estudadas: OCP (CO<sub>2</sub>) < OCP (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- Para cada uma das condições o OCP do aço X65LMn é ligeiramente mais nobre que o OCP do aço X65E.

Os valores de OCP no meio apenas saturado com CO<sub>2</sub> são coerentes com os encontrados na literatura. Estudos realizados por Nesic et al. (2012) para aços ARBL em meios contendo CO<sub>2</sub>, mostraram potenciais entre -650 e -750 mV vs. SCE. Por sua vez, das Chagas Almeida et al. (2017) realizaram estudos sobre os mecanismos de corrosão do aço em meios saturados com CO<sub>2</sub>, obtendo valores de OCP em torno de -694 mV (ECS). Hoa (2019) realizou estudos de corrosão do aço carbono em meio saturado com CO<sub>2</sub> na presença de NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>, e verificou OCP entre -0,500 mV- -0,600 mV vs Ag/AgCl, mostrando a mesma tendência encontrada no presente estudo. A Tabela 5.4 apresenta um levantamento bibliográfico dos valores médios de OCP obtidos em estudos sobre a corrosão de aços de elevada resistência mecânica em meios saturados com CO<sub>2</sub>. Observa-se que em várias condições os valores de OCP são coerentes com os aqui determinados.

Tabela 5.4 Levantamento de valores médios de OCP obtidos em meios saturados com CO<sub>2</sub> com e sem contaminantes.

Material	Meio (pH)	OCP	Referência bibliográfica
X65 aço carbono	3 wt.% NaCl + CO <sub>2</sub> pH:	-0,700 mV vs ECS	Gonzalez et al. (2013).
API-X100 ARBL	0,5 g L 1 NaHCO <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub> pH: 7,8 e 8,8.	-0,550 mV (pH 7) vs ECS	Eliyan et al. (2013).
API 5LX 42 aço carbono	0.5 M NaCl + CO <sub>2</sub> pH:3,5	-0,650 mV vs ECS.	Ochoa et al. (2015).
X65 aço carbono	0, 1 M NaCl + CO <sub>2</sub> pH: 4-5	-0,450 mV (pH 4) vs ECS -0,400 mV (pH 5) vs ECS	Kahyaria et al. (2017).
X65 aço carbono	NaCl 3.2 M + CO <sub>2</sub> pH 4	-0,694 mV vs ECS.	Chagas Almeida et al. (2017).
X65 aço carbono	*CO <sub>2</sub> (aquoso). ** CO <sub>2</sub> (aquoso) + O <sub>2</sub> (475 mg/L).	*sem O <sub>2</sub> : -0,680 mV vs Ag/AgCl. **com O <sub>2</sub> : -0.720 mV vs Ag/AgCl.	Tang et al., (2017).
L360NB (X52) e L485MB (X70)	500 ml de condensado sintético H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e HNO <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub> (pH 1,9) pH ajustado com NaOH.	- 0,500 mV vs Ag/ AgCl (SOx). - 0, 550 mV vs Ag/ AgCl (NOx)	Hoa et al. (2019).

Fonte: a autora.

### 5.5.2 ENSAIOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS) EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM CO<sub>2</sub>

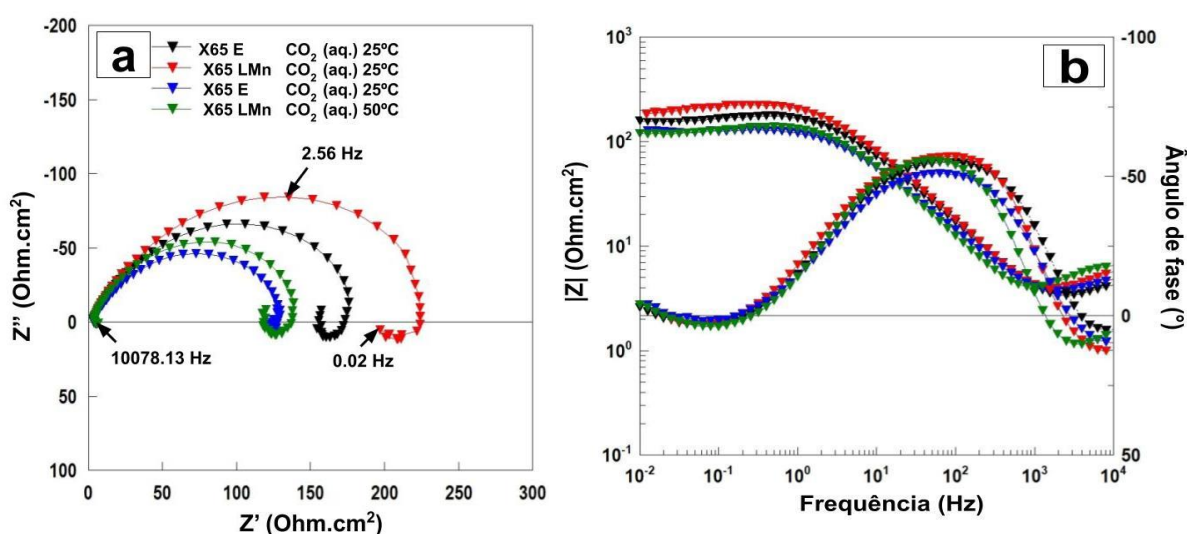
Na figura 5.11 são apresentados os resultados dos ensaios de EIS para os dois aços, X65E e X65LMn, obtidos em água destilada-deionizada e saturada com CO<sub>2</sub>. Os ensaios foram realizados imediatamente após o registro do OCP por 30 minutos de imersão nas temperaturas de 25° C e de 50° C, e os diagramas foram corrigidos para a resistência do eletrólito. Todos os diagramas apresentaram aspectos semelhantes, indicando não haver mudanças no mecanismo de corrosão para as diferentes condições investigadas. Os resultados mostram ainda que, para os dois materiais, a impedância decresce com o aumento da temperatura. Por outro lado, comparando os dois aços na mesma temperatura, verifica-se melhor desempenho para o aço X65LMn.

Os diagramas de Nyquist (figura 5.11(a)) são caracterizados por um arco capacitivo achatado em frequências elevadas e intermediárias, um arco indutivo em baixa frequência (BF), seguido de um outro arco capacitivo definido por um pequeno número de pontos experimentais em frequências ainda mais baixas. Estes diagramas são semelhantes aos reportados por Chagas Almeida et al. (2017) e por Carvalho et al. (2005) para aço exposto a diferentes soluções saturadas com CO<sub>2</sub>. Interpretando os diagramas da figura 5.11 de modo análogo ao mecanismo clássico para a dissolução do Fe em meio ácido proposto por Keddam et al. (1981), o arco capacitivo deformado na região de altas-médias frequências pode ser associado à dupla camada elétrica em paralelo à resistência de transferência de cargas em um eletrodo com superfície heterogênea; por sua vez, o arco indutivo BF pode ser associado à relaxação de intermediários adsorvidos sobre a superfície do eletrodo (CHAGAS ALMEIDA et al. (2017); KEDDAM. et al. (1981), HENRIQUEZ et al. (2013), ZHANG et al. (2009); CHENG (2009)).

No que diz respeito à origem do arco capacitivo em frequências mais baixas, para a corrosão do Fe na faixa de pH da solução apenas saturada com CO<sub>2</sub> (entre 3 e 4), tanto Keddam et al. (1981) como Barcia e Mattos et al. (1990) propuseram que esta constante de tempo também poderia estar relacionada à relaxação de intermediários

adsorvidos. Porém, nestas investigações ((KEDDAM et al., 1981); (BARCIA e MATTOS, 1990) este arco capacitivo em frequências mais baixas foi observado em um eletrodo sob condições de polarização anódica, e nenhum deles foi realizado na presença de  $\text{CO}_2$ ; portanto, investigações mais detalhadas ainda são necessárias para identificar o fenômeno físico-químico associado à origem do arco capacitivo em baixas frequências.

Figura 5.11- Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para os aços X65E e X65LMn após 30 minutos de imersão em água destilada-deionizada com saturação de  $\text{CO}_2$ . Temperaturas de 25°C e 50°C.



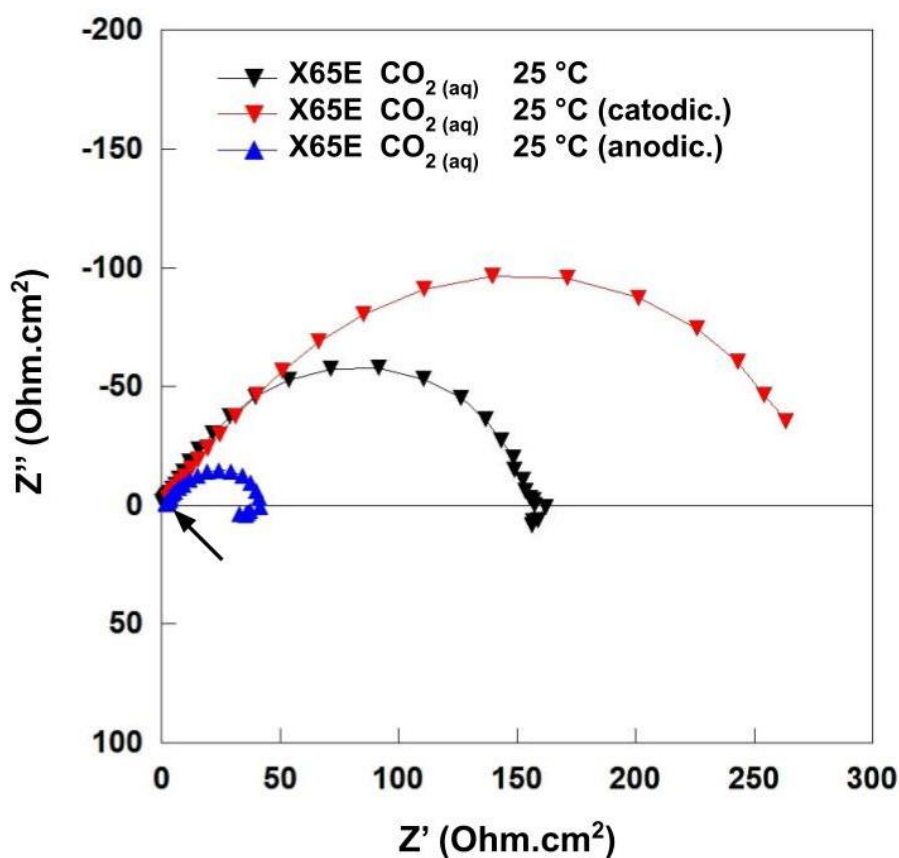
Fonte: a autora

Um aspecto importante que deve ser destacado com relação ao que foi discutido nos parágrafos anteriores é que o mecanismo de corrosão do aço em solução saturada com  $\text{CO}_2$  parece não diferir daquele encontrado em outros eletrólitos agressivos e já discutidos na literatura científica. Para certificar se a dissolução anódica do Fe controla a cinética do processo eletroquímico no potencial de corrosão, um teste diagnóstico anteriormente utilizado por Ayagou et al. (2018) em investigação sobre a corrosão do Fe em meio contendo  $\text{H}_2\text{S}$  foi empregado (M. D. D. AYAGOU et al. (2018)). O teste consiste em realizar experimentos de impedância com o eletrodo polarizado anodicamente e catodicamente alguns milivolts acima ou abaixo do potencial de corrosão, respectivamente. Como os diagramas de EIS apresentados na figura 5.11 foram semelhantes para todas as condições, o teste foi realizado



apenas com a amostra de aço X65E imersa na solução saturada com  $\text{CO}_2$  à temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , e os resultados estão apresentados na figura 5.12. Verifica-se que quando a amostra foi polarizada anodicamente, o diagrama de impedância manteve a mesma forma obtida no OCP, com queda no módulo de impedância. Já no experimento realizado sob polarização catódica houve importante aumento do diâmetro do arco capacitivo, e mudança no aspecto do diagrama. Estes resultados confirmam que a impedância no potencial de corrosão é dominada pelo processo anódico, pois ao aumentar a corrente anódica no eletrodo polarizado anodicamente o diagrama manteve as suas características e houve diminuição da impedância, em concordância com o favorecimento do processo anódico interfacial devido à polarização anódica.

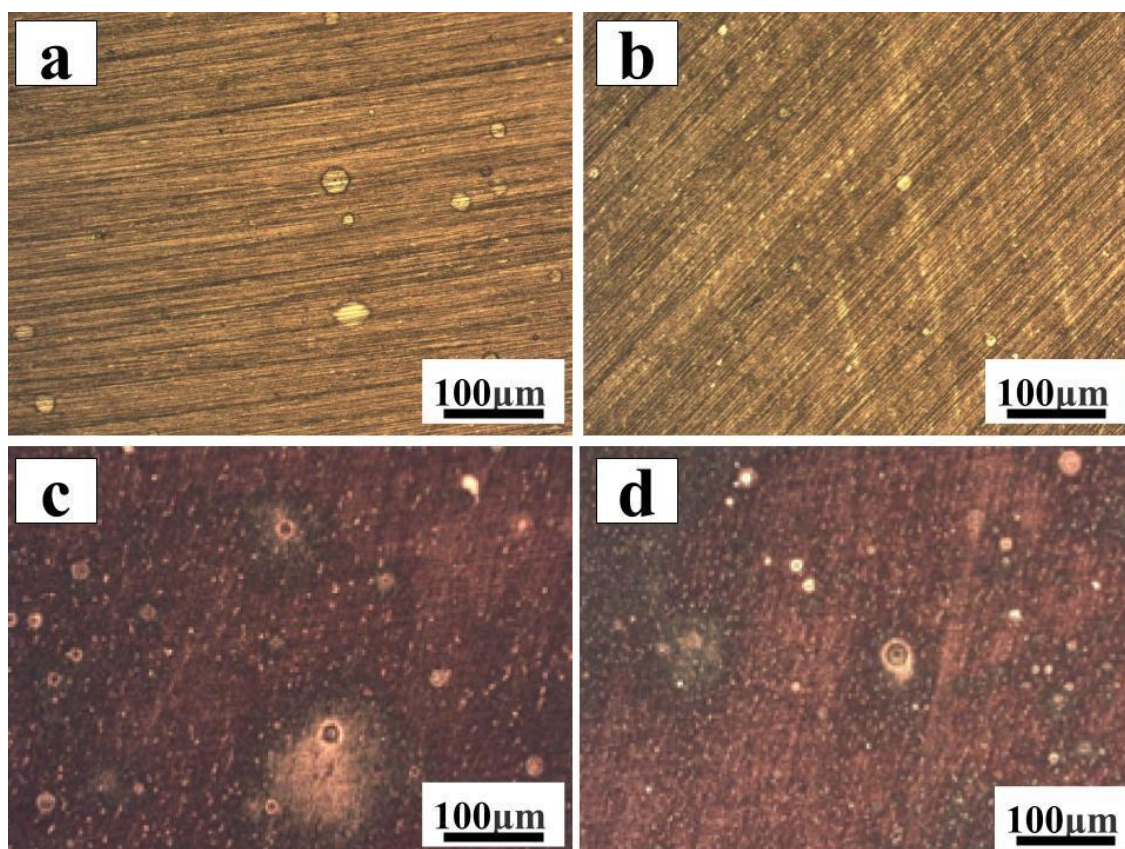
Figura 5. 12 - Diagramas de Nyquist para o aço X65E em solução aquosa saturada com  $\text{CO}_2$  obtidos em  $E_{\text{corr}}$ ,  $E_{\text{corr}} + 50\text{ mV}$  (sob polarização anódica) e  $E_{\text{corr}} - 50\text{ mV}$  (polarização catódica).  $T = 25^\circ\text{C}$ .



Fonte: a autora.

Na figura 5.13 são apresentadas as imagens obtidas por MO das superfícies dos aços X65E (figura 5.13 (a) e (c)) e X65LMn (figura 5.13 (b) e (d)) após os ensaios de EIS realizados em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> a 25°C ((a) e (b)) e a 50°C ((c) e (d)). As imagens foram adquiridas após remoção dos produtos de corrosão formados sobre a superfície. Nota-se que as amostras apresentam corrosão generalizada associada à corrosão localizada que se desenvolve em regiões específicas. Quando comparados os dois aços a uma mesma temperatura verifica-se que o aço X65E apresenta maior número de regiões que podem ser associadas à corrosão localizada. Por sua vez, considerando a variável temperatura, fica evidente o aumento da intensidade do ataque localizado para os dois materiais, corroborando com os resultados dos ensaios de impedância.

Figura 5.13 – Imagens por MO da superfície dos aços API 5L X65E (a) e (c) e API 5L X65LMn (b) e (d) após o término dos ensaios de impedância em água destilada-deionizada saturada com CO<sub>2</sub>. Temperatura de 25°C (a) e (b) e 50°C (c) e (d).

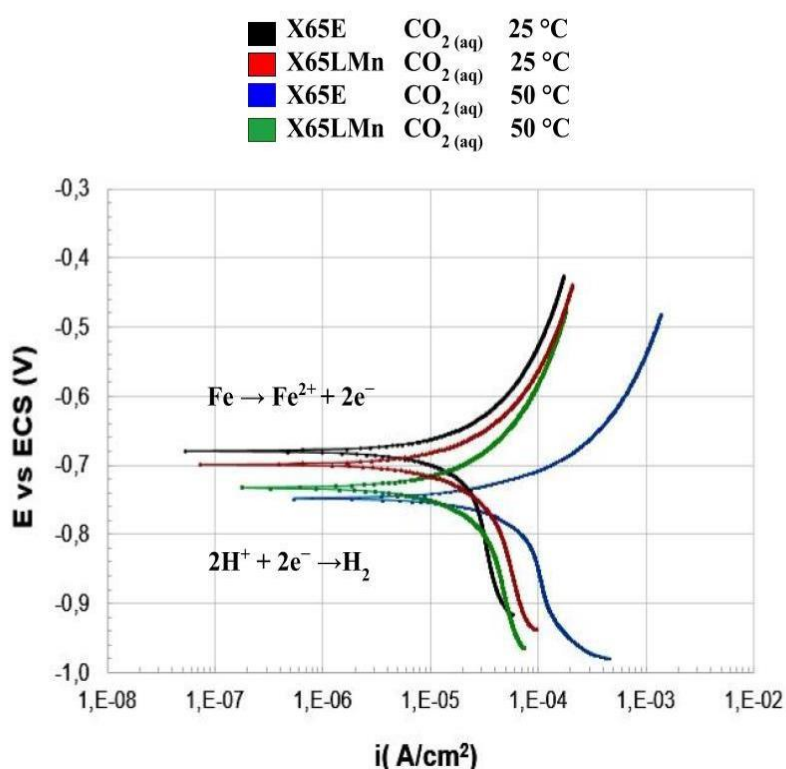


Fonte: a autora.

### 5.5.3 ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM CO<sub>2</sub>

A caracterização do comportamento eletroquímico dos aços na solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> foi complementada com a realização de ensaios de polarização potenciodinâmica nas duas temperaturas. Com a finalidade de diminuir o tempo de imersão e minimizar o ataque da superfície, os ensaios foram realizados após 15 minutos de estabilização do OCP e independentemente dos ensaios de EIS. Na figura 5.14 são apresentadas as curvas de polarização para os dois aços obtidas nas temperaturas de 25° C e 50° C na solução com saturação de CO<sub>2</sub> (pH:3,1± 0,1). Os ensaios foram realizados no intervalo de potencial de - 250 mV vs. OCP a + 250 mV vs OCP a uma taxa de varredura de 1 mV/s no sentido anódico, por triplicata para cada condição.

Figura 5.14 - Curvas de polarização potenciodinâmica para os aços X65E e X65LMn após 15 minutos de imersão em água destilada-deionizada saturada com CO<sub>2</sub>. Temperaturas de 25°C e 50°C. Velocidade de varredura de 1 mV/s no sentido anódico.



Fonte: a autora.

Os resultados apresentados na figura 5.14 mostram que:

- As curvas anódicas apresentam controle por ativação, enquanto um claro controle por difusão ocorre nos ramos catódicos; nos trechos anódicos estariam associados à dissolução do ferro e o trecho catódico estaria associado à redução do hidrogênio;
- O potencial de corrosão torna-se mais negativo com o aumento da temperatura do meio (50°C) para os dois aços, o que mostra a influência da temperatura sobre a cinética das reações de corrosão;
- As curvas de polarização anódica dos dois materiais X65E e X65LMn apresentam maiores densidades de corrente com o aumento de temperatura (50°C), evidenciando que a oxidação do ferro é facilitada, comportamento coerente aos resultados de EIS.

Devido à presença de CO<sub>2</sub> nos fluidos na indústria de óleo e gás, existem diversos trabalhos onde a corrosão de aços baixa liga é investigada em solução aquosa contendo CO<sub>2</sub> na presença de NaCl (M. GAO et al., 2011); (R. BARKER et al., 2019), muitos deles desenvolvidos em pressões elevadas semelhantes às encontradas na exploração de petróleo. Entretanto, estudos em meios aquosos apenas saturados com CO<sub>2</sub> (sem introdução de pressão) não são frequentes. Porém, os resultados encontrados no presente estudo são qualitativamente semelhantes aos publicados na literatura no que concerne ao efeito da temperatura sobre a velocidade de corrosão de aços baixa liga de elevada resistência mecânica. Por exemplo, Wang et al. (2014), verificaram aumento da corrosão de aço X80 quando exposto a meio saturado com CO<sub>2</sub> ao aumentar a temperatura de 30°C para 60°C, porém os ensaios foram realizados a 2MPa e na presença de diferentes contaminantes, com destaque para os íons cloreto. Do mesmo modo, Eyllan et al. (2012) reportaram o aumento da corrosão para o aço API X100 em solução contendo cloreto e saturada com CO<sub>2</sub> com o aumento da temperatura, e para este mesmo aço em solução contendo carbonato e 1 bar de CO<sub>2</sub> (ELIYAN et al., 2013).

Os resultados dos ensaios eletroquímicos também demonstraram desempenho ligeiramente superior para o aço X65LMn quando comparado ao aço X65E. A principal diferença microestrutural entre os dois aços é o maior teor de perlita exibido por este último material. Henriquez et al. (2013), estudando a corrosão de aço API X65 em meio de cloreto saturado com CO<sub>2</sub>, verificaram aumento da corrosão da ferrita na interface com a perlita indicando que acoplamento galvânico entre as duas fases pode ocorrer.

## **5.6 MORFOLOGIA DA CORROSÃO–ENSAIOS DE IMERSÃO**

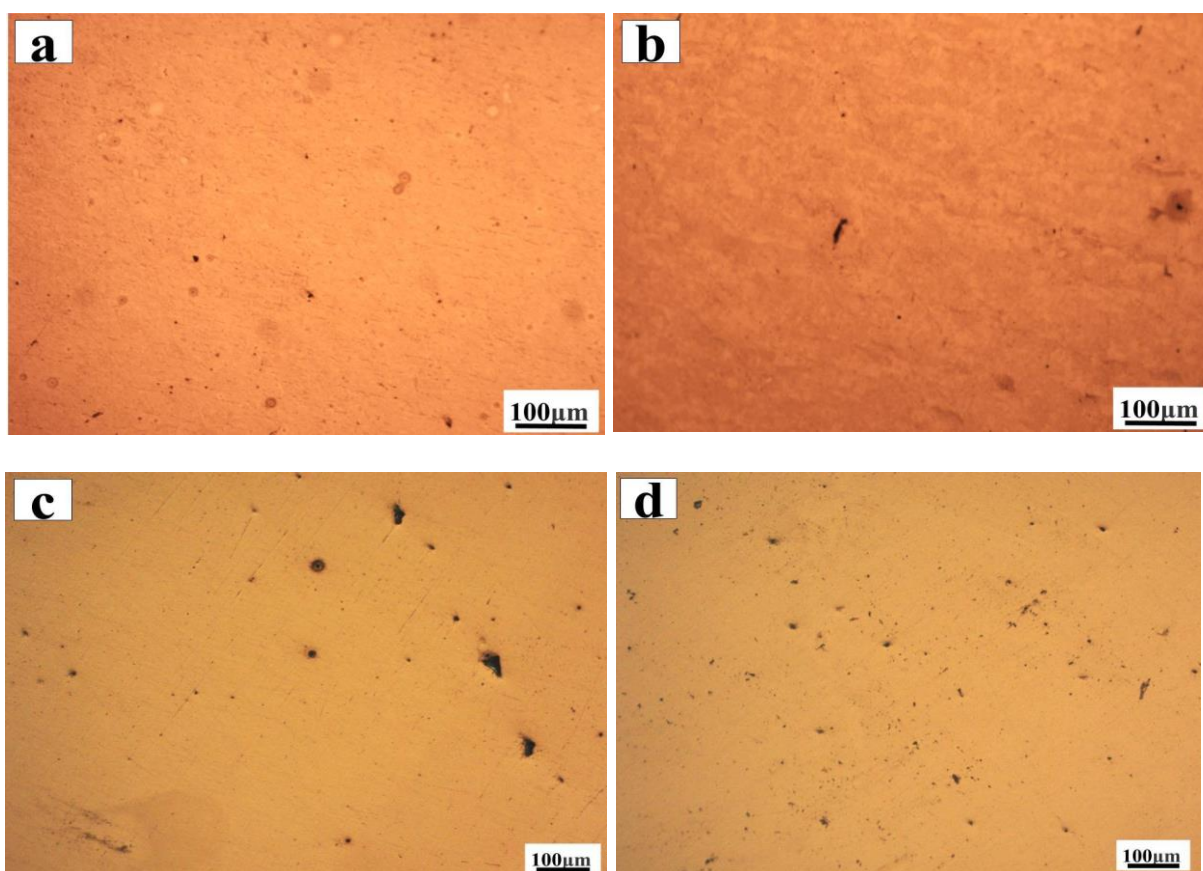
### **5.6.1 MORFOLOGIA CONTROLADA: EVOLUÇÃO DA CORROSÃO EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM CO<sub>2</sub>**

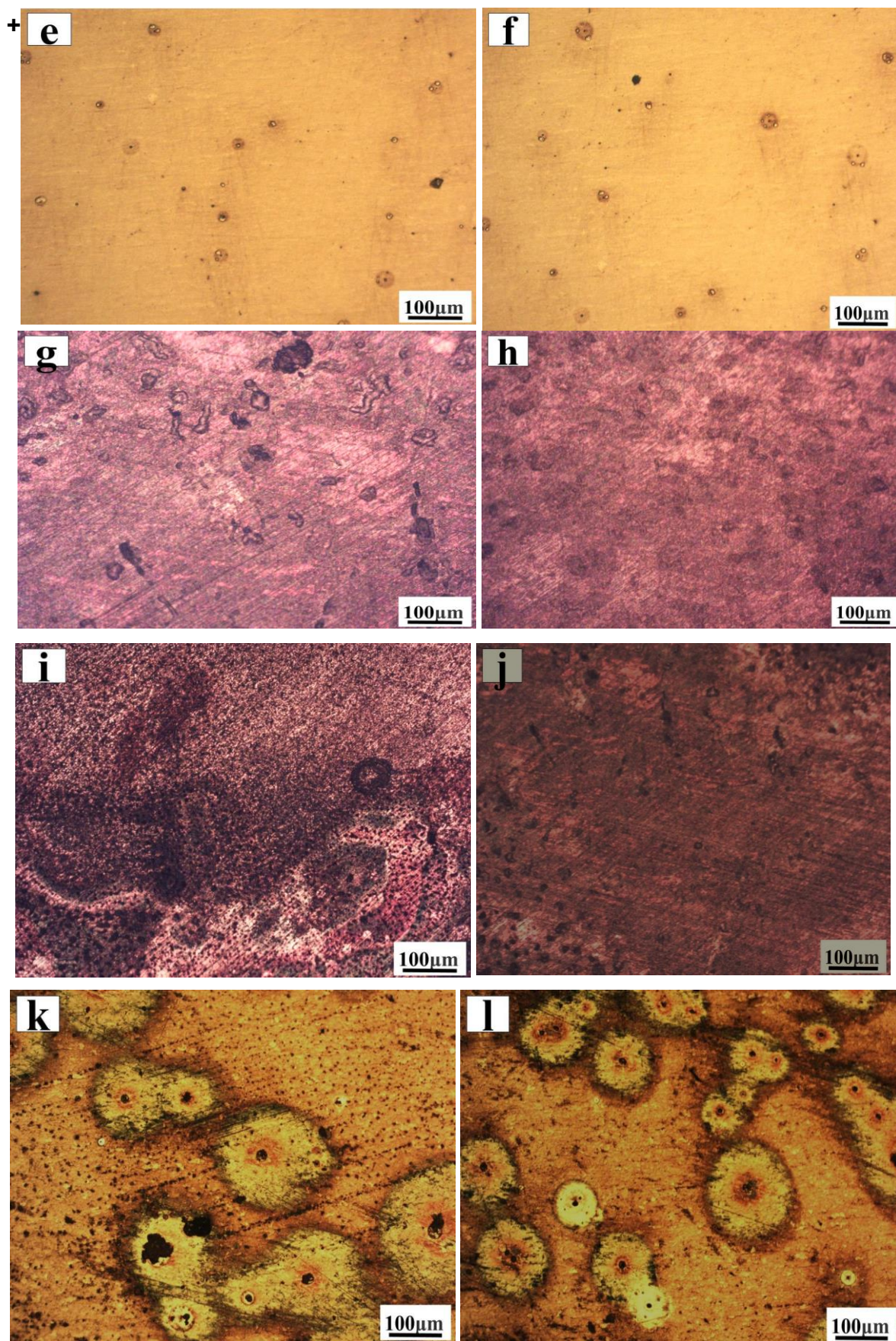
Para avaliar a evolução da corrosão dos aços X65E e X65LMn e determinar se aspectos metalúrgicos (inclusões, microestrutura, etc.) podem influenciar no tipo e intensidade do ataque corrosivo durante os períodos iniciais de imersão, corpos de prova polidos (1 µm) dos dois materiais foram expostos por 1, 5, 15, 30, 45 e 60 minutos ao meio composto por água destilada saturada com CO<sub>2</sub> na temperatura de 25° C. Sendo que o tempo mais longo adotado corresponde, aproximadamente, à duração de um ensaio de impedância (OCP+ EIS). Após o término dos ensaios as amostras foram retiradas, lavadas com água destilada e álcool, secas e avaliadas por MO e MEV.

Na figura 5.15 são apresentadas as imagens obtidas por MO após os testes de imersão. Verifica-se, até 15 minutos (figura 5.15 a-f), apenas a ocorrência de ataques em pontos discretos da superfície dos dois materiais. A partir de 30 minutos (figura 5.15 g-h) a superfície torna-se progressivamente mais fosca, indicando o espalhamento da atividade eletroquímica para toda a superfície das amostras; entretanto, como evidenciado nas figuras 5.15 k-l, existem pontos de ataque preferenciais, que são caracterizados pela formação de anéis de produtos de corrosão em cujo interior a liga fica relativamente protegida, indicando algum tipo de proteção catódica. Tal tipo de fenômeno também é reportado para ligas de alumínio de elevada resistência mecânica em torno de partículas intermetálicas (QUEIROZ,

2008), e indicam proteção catódica do entorno de regiões eletroquimicamente ativas. Destaca-se que as imagens por microscopia não permitem distinguir a diferença entre as intensidades de ataque para os dois aços, porém, a observação frequente das amostras mostrou ataque ligeiramente mais acentuado para o aço X65E.

Figura 5. 15– Imagens por MO das superfícies dos aços API 5L X65E (a, c, e, g, i, k) e API 5L X65LMn (b, d, f, h, j, l) após ensaios de imersão em água destilada deionizada saturada com CO<sub>2</sub>. Tempos de imersão: 1 minuto (a-b), 5 minutos (c-d), 15 minutos (e-f), 30 minutos (g-h), 45 minutos (i-j) e 1 hora (k-l). Temperatura de 25° C.

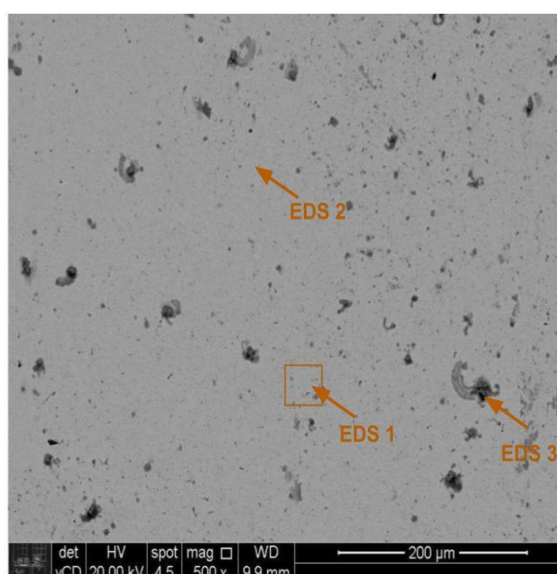




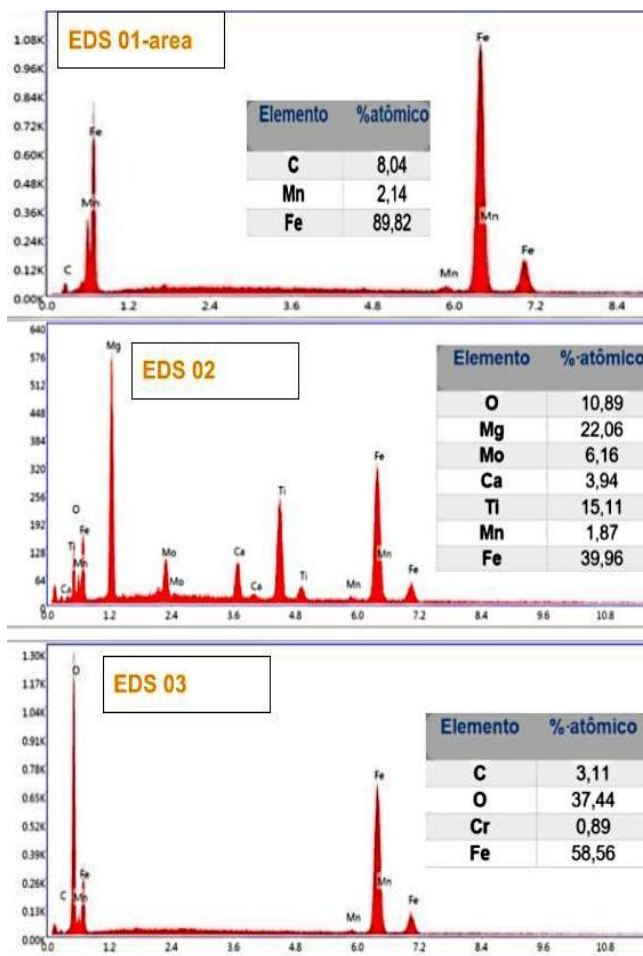
Fonte: a autora.

As figuras 5.16 e 5.17 apresentam, respectivamente, micrografias obtidas por MEV para as amostras dos aços X65E e X65LMn que permaneceram imersas durante 1 hora na solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub>. Espectros por EDS adquiridos nas regiões indicadas pelas setas nas figuras 5.16(a) e 5.17(a) também são apresentados. Nas imagens com menor ampliação verifica-se que a amostra do aço X65LMn (figura 5.17(a)) apresenta maior número de pontos de ataque com dimensões micrométricas, porém no aço X65E (figura 5.16(a)) o ataque se desenvolve de forma mais intensa em um maior número de regiões. As análises por EDS das regiões mais escuras (EDS 3 nas duas figuras) mostraram a presença de óxidos de Fe, indicando pontos preferenciais para a corrosão da matriz, enquanto os pontos escuros submicrométricos estão associados à atividade eletroquímica em torno das inclusões de óxidos (EDS 2 nas duas figuras). As imagens por elétrons secundários apresentadas nas figuras 5.16(b) e 5.17(b) indicam, respectivamente, o destacamento de inclusões para o aço X65E e a precipitação de produtos de corrosão nos pontos mais sensíveis para o aço X65LMn. Não houve identificação da formação de pites profundos.

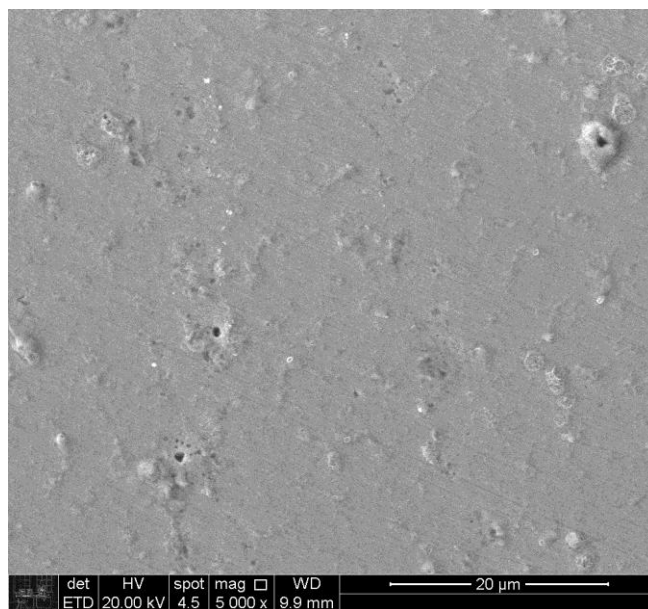
Figura 5.16 – (a) Micrografias por MEV (elétrons retroespalhados) e espectros EDS do aço API 5L X65E após 1 hora de imersão em água destilada deionizada saturada com CO<sub>2</sub>; (b) imagem por elétrons secundários com maior ampliação. Temperatura de 25° C.







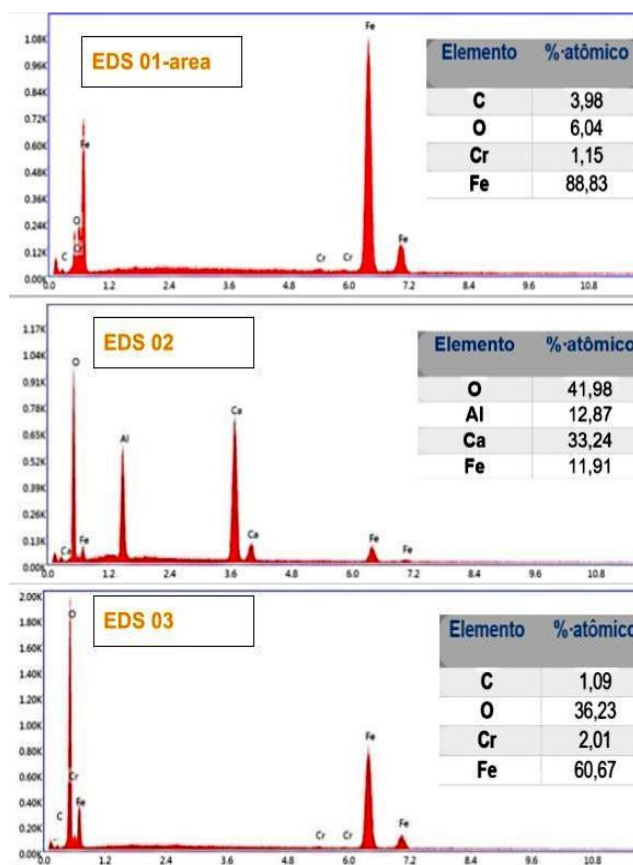
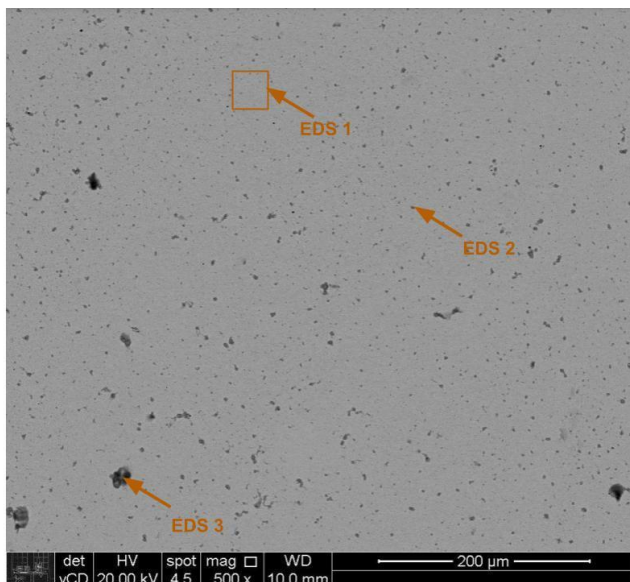
(a)



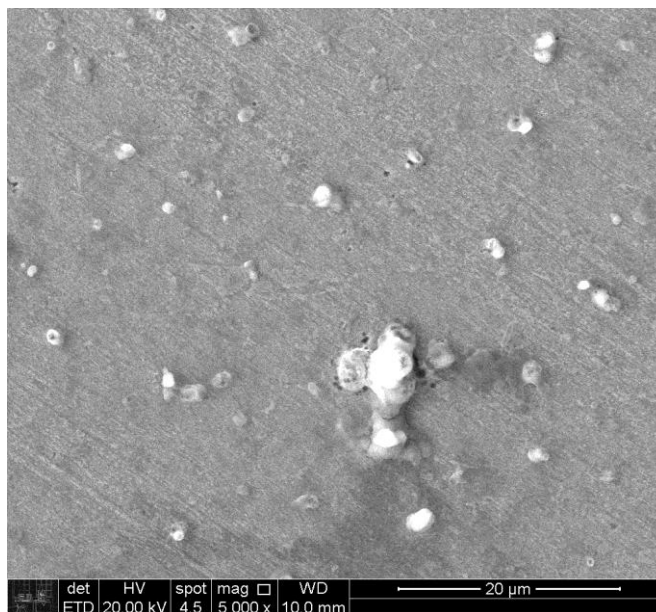
(b)

Fonte: a autora.

Figura 5. 17– (a) Micrografia por MEV (elétrons retroespalhados) e espectros EDS do aço API 5L X65LMn após 1 hora de imersão em água destilada deionizada saturada com CO<sub>2</sub>; (b) imagem por elétrons secundários com maior ampliação. Temperatura de 25° C.



(a)



(b)

Fonte: a autora.

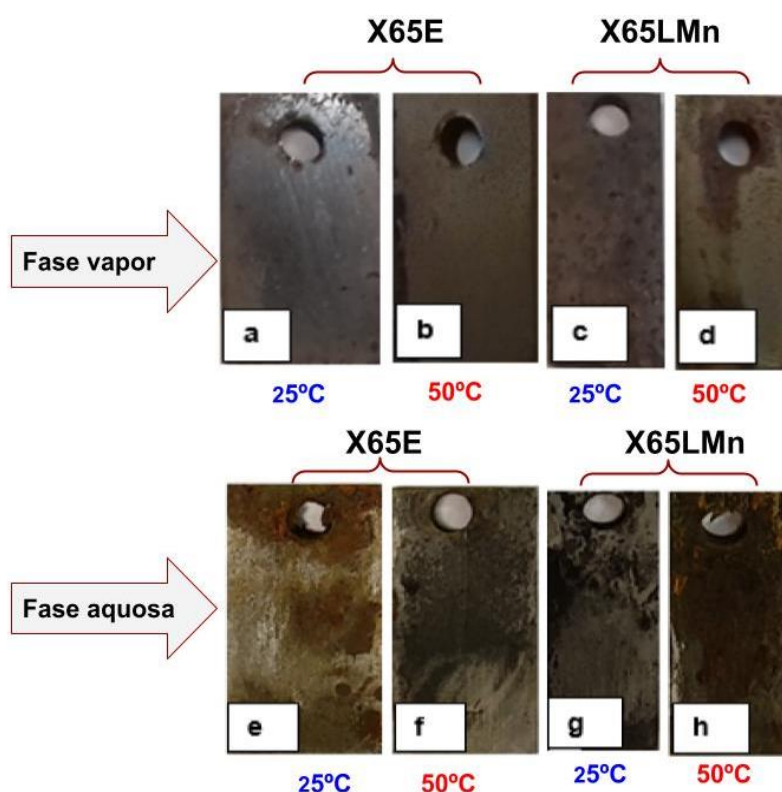
## 5.7 ENSAIOS DE PERDA DE MASSA EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM CO<sub>2</sub>

Ensaio de perda de massa foram realizados por exposição de corpos de prova durante 7 dias (168h) à solução saturada com CO<sub>2</sub> (pH ~3,1±0,1) nas temperaturas de 25°C e 50°C. Com esta finalidade um conjunto de amostras (lixadas até # 600), após limpeza e pesagem, foi completamente imerso na solução, enquanto outro conjunto foi mantido suspenso no interior do recipiente selado, exposto à atmosfera em equilíbrio com a solução aquosa saturada em CO<sub>2</sub>, conforme apresentado nas figuras 4.18 e 4.19. Como descrito no item 4.2.7, para manter a saturação da solução aquosa durante os 7 dias de duração dos experimentos, CO<sub>2</sub> era borbulhado 2 vezes por dia durante 2 horas.

Após o término dos ensaios de perda de massa, as amostras foram retiradas, lavadas com água destilada, álcool e secas para documentação. A figura 5.18 apresenta a fotografia de um conjunto de amostras, na qual é evidente que a intensidade do ataque foi maior para os corpos de prova que ficaram em condição de imersão completa (conjunto à direita). Por sua vez, como esperado, o ataque foi acentuado ao aumentar a temperatura (comparar amostras duas a duas). Os resultados dos ensaios mostraram também que os produtos de corrosão

apresentaram aderência variada para os dois aços. Na figura 5.18, as amostras do aço X65LMn apresentam-se mais escurecidas devido à maior aderência dos produtos de corrosão, que não foram tão facilmente destacáveis da superfície durante o procedimento de lavagem.

Figura 5. 18 – Fotografias das superfícies das amostras dos aços API 5L X65E (a, b, e, f) e API 5L X65LMn (c, d, g, h) após ensaio de perda de massa em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub>. (a, b, c, d) – amostras expostas à fase vapor; (e, f, g, h) - amostras em imersão completa. (a, c, e, g) – ensaios realizados a 25°C; (b, d, f, h) – ensaios realizados a 50°C.



Fonte: a autora.

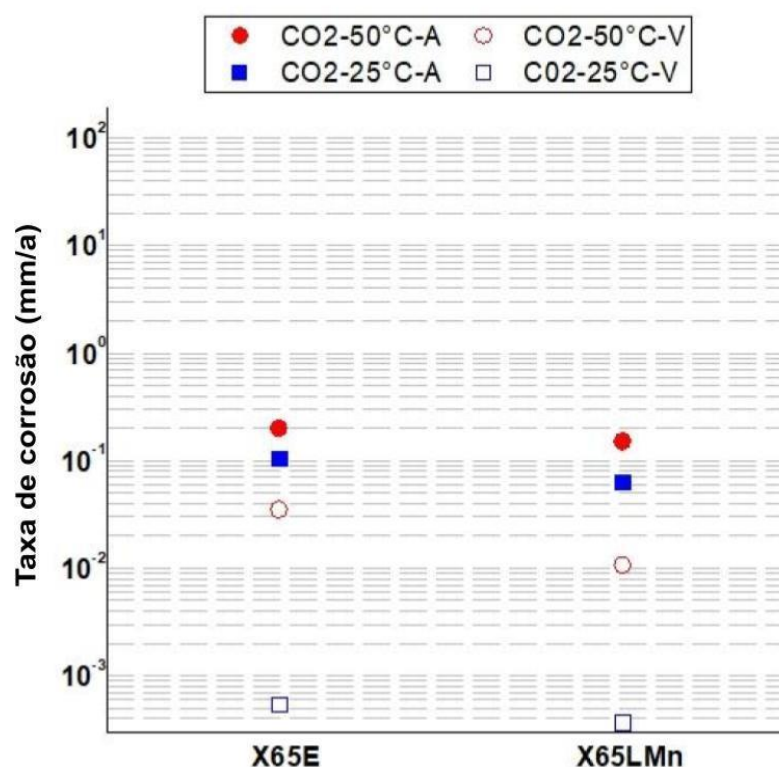
Após o término da documentação, um conjunto de amostras foi separado para análises microestruturais (item 5.6.1) e as demais foram decaçadas com N, N'dibutiltiourea (1 g de N, N'dibutiltiourea/100 ml de ácido clorídrico diluída em água destilada e deionizada na mesma proporção), lavadas (álcool e água), secas em jato de ar quente e pesadas (balança analítica com 0,0001 g de precisão) para determinação da taxa de corrosão. Os resultados obtidos, resultantes do tratamento de 4 amostras, estão apresentados na tabela 5.5 e na figura 5.19.

Tabela 5.5 - Taxas de corrosão (mm/ano) para os aços API 5L X65E e API 5L X65LMn obtidas por ensaios de perda de massa por imersão total e por exposição à fase vapor em equilíbrio. Solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub>. Temperaturas de 25°C e 50°C.

Taxa de corrosão a 25°: mm/ano		
Material	Fase Vapor	Fase Imersa
X65E	0,0075±0,0015	0,1052±0,037
X65LMn	0,0064±0,0051	0,0640±0,0280
Taxa de corrosão a 50° C: mm/ano		
	Fase vapor	Fase imersa
X65E	0,0351±0,0191	0,2006±0,0054
X65LMn	0,0107±0,0081	0,1515±0,0279

Fonte: a autora.

Figura 5.19 – Taxas de corrosão (mm/ano) para os aços API 5L X65E e API 5L X65LMn obtidas por ensaios de perda de massa por imersão total e por exposição à fase vapor em equilíbrio. Solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub>. Temperaturas de 25°C e 50°C.



Fonte: a autora.

Os resultados dos ensaios de perda de massa foram concordantes com os estudos eletroquímicos e mostraram:

- Aumento da taxa de corrosão com o aumento da temperatura independentemente do tipo de exposição: imersão total ou fase vapor;
- Para os dois aços a taxa de corrosão aumenta aproximadamente de uma ordem de grandeza para os ensaios de imersão total quando comparados às amostras expostas à fase vapor em equilíbrio;
- Para todas as condições, o aço X65LMn apresentou menores taxas de corrosão que o aço X65E, confirmando sua melhor resistência à corrosão.

Existem diversos trabalhos na literatura nos quais a corrosão de aços carbono em solução saturada com CO<sub>2</sub> foi investigada por ensaios de perda de massa, porém, como documentado por Xhanari et al. (2021), os testes com os diferentes tipos de aço foram realizados principalmente em soluções salinas saturadas ou então em águas simuladas de campos petrolíferos. Ensaios desenvolvidos sob pressões elevadas de CO<sub>2</sub>, tanto em solução aquosa como também por exposição a CO<sub>2</sub> saturado com H<sub>2</sub>O, também estão disponíveis, e as velocidades de corrosão reportadas são variadas. Porém, as velocidades de corrosão obtidas para as amostras expostas à fase vapor em equilíbrio com a solução saturada com CO<sub>2</sub>, independentemente da temperatura, encontram-se abaixo do limite de 0,1 mm/ano, indicado por Hua et al. (2014) como aceitável para tubos de aço carbono expostos a condições supercríticas. Já para os ensaios realizados sob condição de imersão total a velocidade de corrosão de segurança foi ultrapassada para os testes realizados a 50°C, sendo aproximadamente o dobro do recomendado por Hua et al. (2004).

Em um dos poucos trabalhos envolvendo solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> em pressões próximas à empregada no presente trabalho Chagas Almeida et al. (2017), determinaram a perda de massa para um aço carbono API 5L X65 em água destilada e deionizada com pressão de CO<sub>2</sub> a 1 bar (0,987 atm) como sendo de 9,5 mg/cm<sup>2</sup>. Considerando que o tempo de imersão informado pelos autores foi de 64h (CHAGAS ALMEIDA et al. (2017) e admitindo a densidade do Fe como  $7,87 \times 10^3$

mg/cm<sup>3</sup>, a velocidade de corrosão em termos de perda de espessura corresponde a aproximadamente 1,65 mm/ ano, o que é cerca de 10 vezes superior à determinada no presente trabalho para a condição de imersão total. Chagas Almeida et al. (2017), também realizaram experimentos nos quais a pressão total da célula foi mantida em 1 bar, porém a pressão parcial de CO<sub>2</sub> foi reduzida para 0,437 bar. Neste caso houve redução da taxa de corrosão para 0,677 mmpy (3,90 mg/cm<sup>2</sup>), porém o valor ainda é superior aos obtidos no presente trabalho.

Levando-se em conta que o tempo de imersão adotado no presente estudo foi superior ao empregado por Almeida et al. (2017), e que, em ensaios de perda de massa, a taxa de corrosão tende a diminuir com o tempo de imersão (Zhang et al., 2012), é possível que este fator seja parcialmente responsável pelas diferenças encontradas neste trabalho e o desenvolvido por Chagas Almeida et al. (2017). Outro fator que pode ter contribuído é a pressão efetiva de CO<sub>2</sub>, que pode ter sido inferior no presente estudo.

Resumindo, os resultados obtidos nos ensaios de perda de massa encontram-se próximos dos limites indicados na literatura como seguros para tubulações expostas ao fluxo de CO<sub>2</sub>, mesmo na presença de água livre. Os resultados apresentados neste item mostraram também que a taxa de corrosão é influenciada pelo aumento da temperatura, a qual acelera o processo corrosivo, o que está de acordo com as tendências identificadas nos ensaios eletroquímicos.

### 5.7.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE CORROSÃO APÓS ENSAIOS DE PERDA DE MASSA

#### 5.7.1.1 CARACTERIZAÇÃO POR MEV

Amostras submetidas aos ensaios de perda de massa foram caracterizadas por MEV após lavagem com água destilada e secagem. Na figura 5.20 as micrografias estão apresentadas de forma comparativa da seguinte maneira:

- **X65E: Fase vapor:** (a-25°C e b-50°C); **Fase aquosa:** (e-25°C e f-50°C).

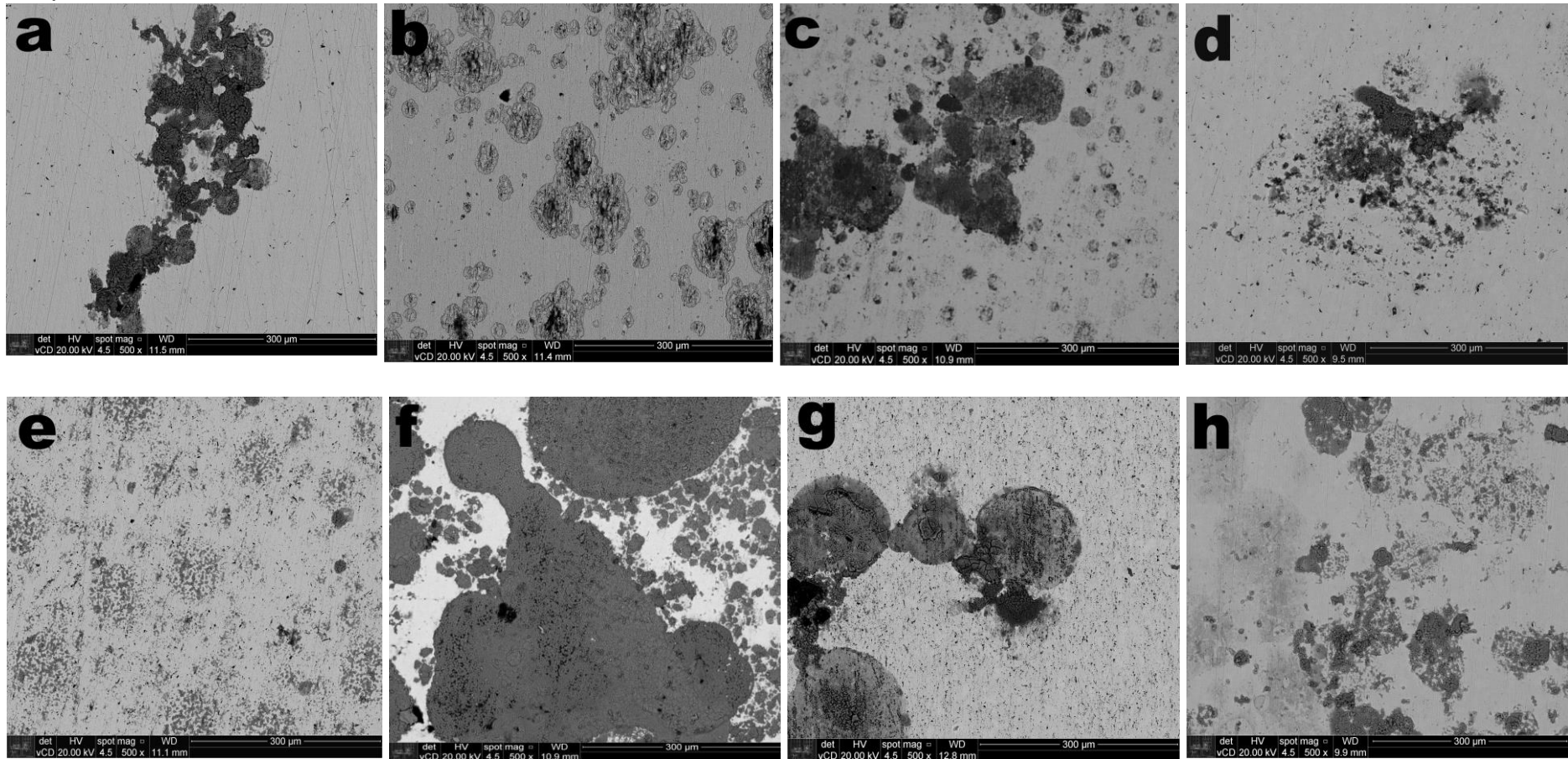
- **X65LMn: Fase vapor:** (c-25°C e d-50°C); **Fase aquosa:** (g-25°C e h-50°C).

A comparação entre as micrografias confirma que a intensidade do ataque corrosivo nas amostras expostas à fase vapor (a, b, c, d) é inferior à observada nas amostras em condição de imersão total (e, f, g, h). Ao comparar a mesma condição de exposição (vapor ou imersão), porém a diferentes temperaturas, 25°C ou 50°C (amostras comparadas duas a duas), é notório que o aumento da temperatura provocou aumento considerável na intensidade da corrosão do aço X65E, sendo este comportamento menos evidente para o aço X65LMn. Finalmente, comparando o comportamento dos dois aços para a mesma condição de exposição, verificou-se intensidade de ataque semelhante para os dois materiais quando expostos à fase vapor nas duas temperaturas, na condição de imersão total o ataque foi mais intenso no aço X65E.

Para todas as condições de exposição os produtos de corrosão apresentaram fissuras (muitas delas com aparência de lama seca) indicando natureza pouco protetora. Análises por EDS dos produtos de corrosão (não apresentados) mostraram a presença apenas de Fe, C e de O. Onyejia et al. (2018) avaliaram a resposta eletroquímica do aço microligado API 5L X65 em salmoura saturada de CO<sub>2</sub> e NaCl 3,5%, ensaios realizados a 60 °C e pH 6,5, imersão 24h. As caracterizações por MEV mostraram superfícies com deposições de produtos em forma de escamas semi-porosas não uniformes sobre a superfície, as análises por EDS dos produtos de corrosão mostraram picos de Fe, C e O com poucos traços de elementos de liga.



Figura 5. 20– Micrografias por MEV das superfícies dos aços API 5L X65E (a, b, e, f) e API 5L X65LMn (c, d, g, h) após ensaio de perda de massa. Amostras expostas a fase vapor: a, b, c, d; amostras em imersão total: e, f, g, h. Temperatura de 25°C: a, c, e, g; temperatura de 50°C: b, d, f, h.



- a-b: X65E 25°C e 50°C; c- d: X65LMn 25°C e 50°C (fase Vapor).
- e- f: X65E 25°C e 50°C; g- h: X65LMn 25°C e 50°C (fase aquosa).

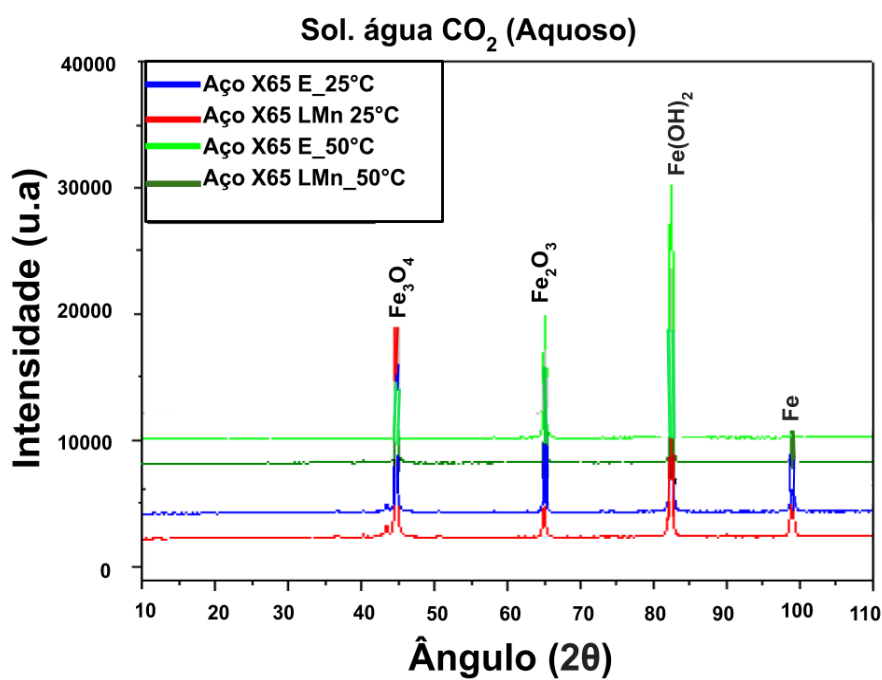
▪ Fonte: a autora

.

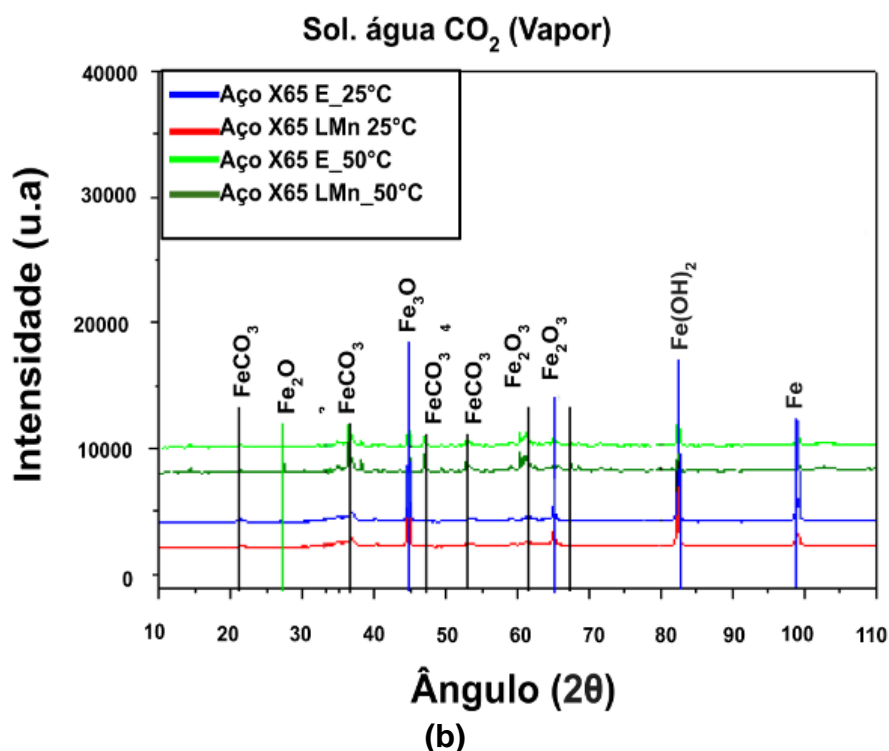
## 5.7.1.2 CARACTERIZAÇÃO POR DRX.

Conhecer a natureza dos produtos de corrosão formados é importante, já que estes podem contribuir para reduzir a corrosão e podem alterar significativamente sua taxa e o mecanismo (HUA et al., 2019). Como foi mencionado anteriormente as análises por EDS permitem apenas determinar a composição elementar dos produtos de corrosão. Assim, as amostras submetidas aos ensaios de perda de massa também foram analisadas por DRX, e os resultados são apresentados na figura 5.21. Os picos foram indexados com o software “X’ Pert HighScore Plus 2.0- XRD Analysis” e comparados com a literatura.

Figura 5.21- Difratomogramas DRX: (a) fase aquosa e (b) fase vapor para os produtos de corrosão formados sobre os aços API 5L X65E e API 5L X65LMn durante 07 dias de ensaio em água destilada e deionizada saturada com CO<sub>2</sub> nas temperaturas de 25° C e 50° C.



(a)



Fonte: a autora.

Com base nos resultados obtidos pode-se afirmar:

- Apenas óxidos de Fe são formados nas amostras ensaiadas sob condição de imersão total. Esta composição de produtos de corrosão é coerente com a exposição de Fe em meio ácido, que tende a formar óxidos de Fe não protetores (TELLES et al., 2003).
- Nas amostras expostas à fase vapor houve a formação de óxidos e carbonatos de Fe nas duas temperaturas.
- Embora, para cada condição de teste (imersão total ou exposição à fase vapor) os mesmos compostos tenham sido identificados nos difratogramas obtidos nas duas temperaturas de ensaio, os picos foram mais intensos para os testes realizados a 50°C. Isto pode estar associado ao fato de que a cinética das reações eletroquímicas se torna mais rápida com o aumento da temperatura. Deste modo os produtos de solubilidade podem ser mais facilmente alcançados na região de interface, favorecendo a formação dos produtos de corrosão.

- Apenas nas amostras expostas à fase vapor foram identificados picos de  $\text{FeCO}_3$ . Este composto, que pode proteger o aço contra a corrosão, tem sua precipitação favorecida com o aumento da temperatura, tipicamente acima de  $90^\circ\text{C}$  (SUN AND NESIC, 2006) & (FARELAS et al., 2010). Entretanto, nas amostras expostas à fase vapor, por não haver uma fase líquida contínua, o produto de solubilidade pode ser mais facilmente atingido, favorecendo a precipitação deste composto. O aumento da temperatura favoreceu a precipitação do  $\text{FeCO}_3$ .

### **5.8 INVESTIGAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM $\text{CO}_2$ NA PRESENÇA DE $\text{H}_2\text{SO}_4$**

Nas tecnologias  $\text{SCCO}_2$ , o fluxo de gás provém de diferentes fontes de emissão, sendo uma das principais as termoelétricas que utilizam combustíveis fósseis (MARKEWITZ, P. et al., 2012), portanto, o gás capturado não é limpo, sendo inevitável a presença de contaminantes (H. SULTAN et al., 2021), cuja purificação pode embutir custos bastante elevados. Um dos principais contaminantes presentes no fluxo gasoso dos combustíveis fósseis é o  $\text{SO}_x$  (SULTAN et al., 2021).

A presença de contaminantes no fluxo gasoso é um fator crítico sob o ponto de vista de resistência à corrosão nos equipamentos utilizados para o transporte de  $\text{SCCO}_2$ . Na presença de água livre, estes podem segregar no eletrólito aquoso, reduzindo o pH e gerando um meio ácido que tende a comprometer a integridade das estruturas (COLE et al., 2011); (HOA et al., 2019). Especificamente o  $\text{SO}_x$ , ao se combinar com a água, forma o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), comprometendo a segurança durante o transporte e limitando a durabilidade dos dutos (HOA et al., 2019).

O estudo abordado neste item tem por finalidade aprofundar a compreensão dos efeitos do  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , combinado com  $\text{CO}_2$ , para a corrosão dos aços API X65E e API X65LMn. Para isto, ensaios foram realizados em solução aquosa saturada com  $\text{CO}_2$  cujo pH foi ajustado para 1,0 com adição de ácido sulfúrico.

### 5.8.1 ENSAIOS DE EIS EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM CO<sub>2</sub> NA PRESENÇA DE H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

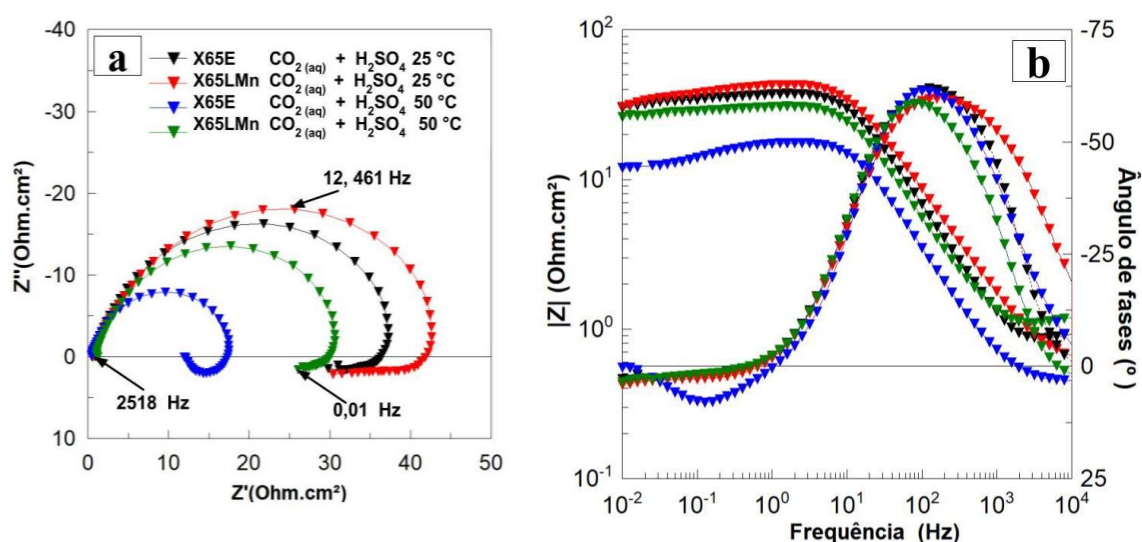
Na figura 5.22 são apresentados os diagramas de impedância para os aços X65E e X65LMn em água destilada-deionizada, saturada com CO<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, os quais foram obtidos após 30 minutos de imersão, e nas temperaturas de 25° C e de 50° C. Para todas as condições, os diagramas de Nyquist (figura 5.22(a)) são caracterizados por um arco capacitivo deformado em AF seguido de um arco indutivo BF, este último apresentando-se mais deformado nos diagramas obtidos a 25° C. Para cada um dos aços houve queda do módulo da impedância com o aumento da temperatura. Comparando os dois materiais, repetindo a tendência dos ensaios realizados na solução aquosa apenas saturada com CO<sub>2</sub>, para cada condição de temperatura, o aço X65LMn apresenta melhor comportamento que o X65E, que apresentou menores valores de impedância.

Os diagramas da figura 5.22 são similares aos reportados por diferentes autores para a corrosão de aço API em meio de ácido sulfúrico, sendo que a grande maioria das investigações foi realizada para avaliar o efeito de inibidores de corrosão em soluções de decapagem (SHERIF et al. (2015); ALHOSSEINI et al. (2016)). Em estudo para a determinação de um modelo de dissolução anódica para o ferro em meio de sulfato de sódio acidificado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Keddam et al. (1981) reportam, para os ensaios realizados em pH = 0 ou pH = 1, diagramas de impedância compostos, principalmente, por 2 arcos indutivos, cujos diâmetros e frequências características variam de acordo com a sobretensão anódica imposta ao eletrodo de trabalho. Diagramas com apenas um arco indutivo foram reportados para os ensaios realizados no OCP, sendo associados a uma elevada cobertura da superfície do eletrodo (próxima a unidade) por átomos de hidrogênio (KEDDAM et al. (1981)).

Para simular um eletrólito condensado a partir de um fluxo de SCCO<sub>2</sub> com contaminantes, Hoa et al. (2019) realizaram ensaios de impedância em meios saturados com CO<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 2,31; t = 5° C) para um aço L360NB (comparável a um aço X52). Os diagramas de EIS do artigo, apesar de não terem sido apresentados de modo adequado, pois os eixos nos diagramas de

Nyquist não são ortonormais, mostram o início de um arco indutivo BF, porém bem menos definidos do que aqueles apresentados na figura 5.22. Para tempos equivalentes aos utilizados no presente estudo, os valores do módulo da impedância reportados por Hoa et al. (2019) foram inferiores aos aqui apresentados. Entretanto, os autores verificaram aumento da impedância com o tempo de imersão (até 7 dias) quando então o módulo de impedância foi semelhante aqueles apresentados na figura 5.22 para a temperatura de 25° C.

Figura 5.22- Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para os aços X65E e X65LMn após 30 minutos de imersão em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Temperaturas de 25°C e 50°C.

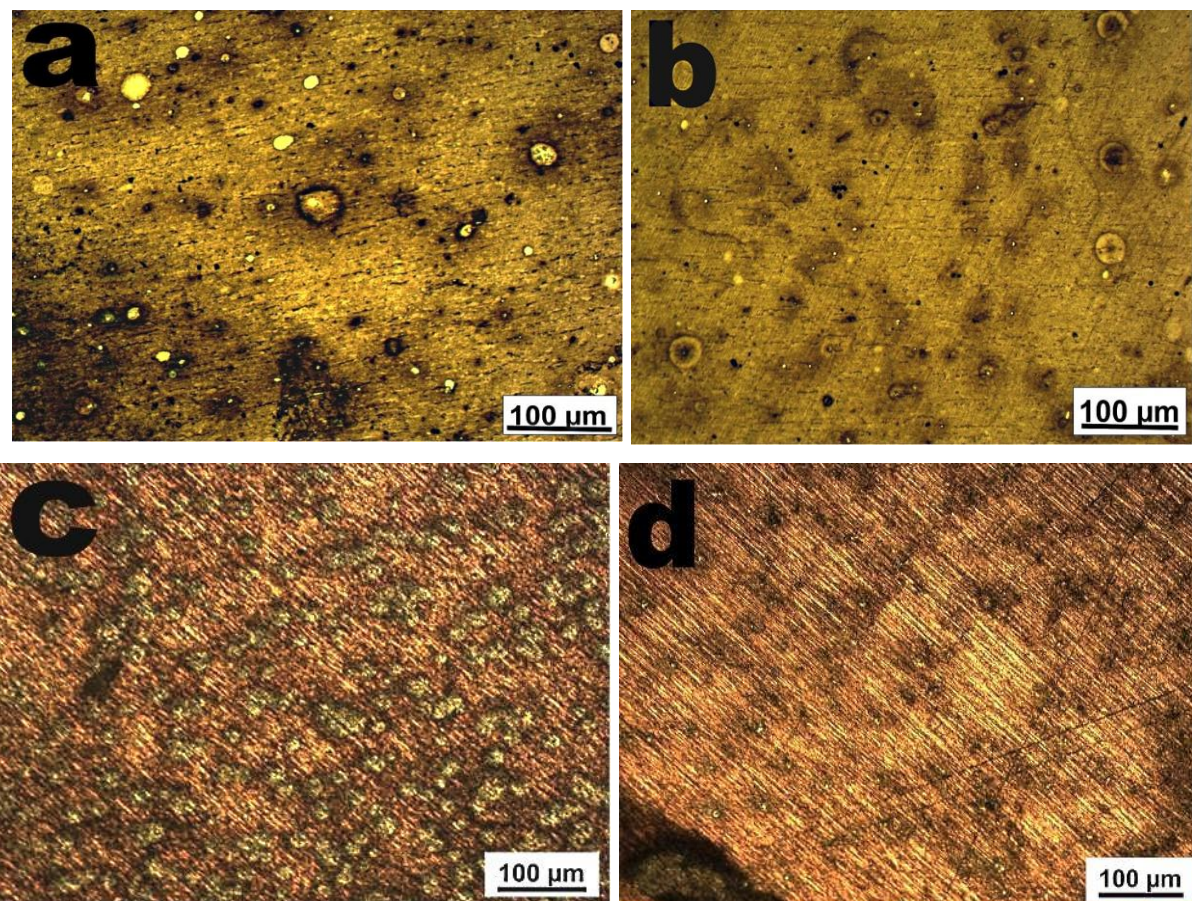


Fonte: a autora.

Na figura 5.23 são apresentadas as imagens por MO das superfícies dos aços X65E (figura 5.23 (a) e (c)) e X65LMn (figura 5.23 (b) e (d)) após os ensaios de EIS realizados em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 25°C ((a) e (b)) e a 50°C ((c) e (d)). As imagens foram adquiridas após remoção dos produtos de corrosão. Nota-se que as amostras apresentam corrosão generalizada associada a corrosão localizada, que se torna mais crítica para os dois aços com o aumento da temperatura. Quando comparados os aspectos das amostras observa-se que o aço X65E apresenta maior número de regiões com ataque localizado mais intenso.

A intensidade do ataque corrosivo das amostras apresentadas na figura 5.23 foi superior àquela verificada na solução apenas saturada com  $\text{CO}_2$  (figura 5.15). Os resultados estão de acordo com os estudos realizados por Choi et al. (2010) e por Xiang et al. (2011), que, apesar de não terem utilizado ensaios eletroquímicos, mostraram aumento da agressividade do eletrólito saturado com  $\text{CO}_2$  quando este foi contaminado com  $\text{SO}_2$ . Hoa et al. (2019) reportaram a ocorrência de corrosão por pites em solução aquosa saturada com  $\text{CO}_2$  e contaminada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Figura 5.23 – Imagens por MO da superfície dos aços API 5L X65E (a) e (c) e API 5L X65LMn (b) e (d) após o término dos ensaios de impedância em água destilada-deionizada saturada com  $\text{CO}_2$  na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Temperatura de 25°C (a) e (b) e 50°C (c) e (d).

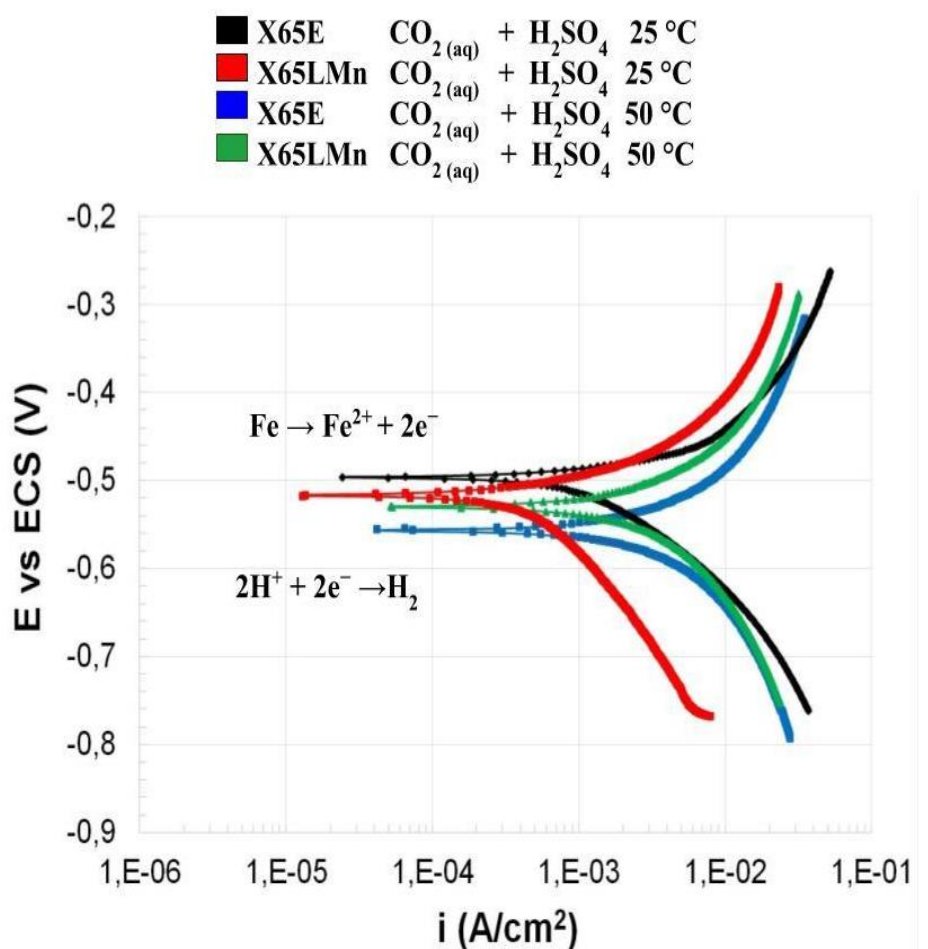


Fonte: a autora

### 5.8.2 ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM CO<sub>2</sub> NA PRESENÇA DE H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

A caracterização do comportamento eletroquímico dos dois aços na solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 1,0 ± 0,1) foi complementada com a realização de ensaios de polarização potenciodinâmica. Os ensaios foram iniciados após 15 minutos de estabilização do OCP, e os resultados estão apresentados na figura 5.24. Como descrito em materiais e métodos, as curvas foram obtidas no intervalo de potencial de - 250 mV vs. OCP a + 250 mV vs OCP a uma taxa de varredura de 1 mV/s no sentido anódico, por triplicata para cada condição.

Figura 5.24 - Curvas de polarização potenciodinâmica para os aços X65E e X65LMn após 15 minutos de imersão em água destilada-deionizada saturada com CO<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Temperaturas de 25°C e 50°C.



Fonte: a autora.



Os resultados apresentados na Figura 5.24 mostram que:

- O potencial de corrosão torna-se ligeiramente menos nobres (mais negativos) com o aumento da temperatura do meio (50°C);
- As curvas de polarização anódica dos dois materiais X65E e X65LMn apresentam maiores densidades de corrente com o aumento de temperatura (50°C), evidenciando que a oxidação do ferro é facilitada;
- As curvas de polarização catódica apresentam controle por ativação, com o ramo para o aço X65LMn apresentando-se mais polarizado.
- Para cada temperatura, as curvas de polarização apresentaram-se mais despolarizadas para o aço X65E, indicando maior facilidade para a ocorrência das reações anódica e catódica.

Como forma de comparar os comportamentos dos aços na solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> sem e com adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, foram determinadas as densidades de corrente anódica e catódica a, respectivamente, (E<sub>corr</sub> + 50 mV) e (E<sub>corr</sub> – 50 mV) (tabela 5.6). Este procedimento é útil para comparar a polarização das reações eletroquímicas para diferentes condições quando existe deslocamento do potencial de corrosão (ABREU et al., 2017). Os valores apresentados na Tabela mostram que, para cada eletrólito investigado, na maioria dos casos, as densidades de corrente anódica e catódica a uma sobretensão de 50 mV aumentam de aproximadamente 2 ordens de grandeza na solução com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, indicando grande aceleração dos processos interfaciais. Por outro lado, considerando apenas o comportamento na solução contendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verifica-se, para cada condição de ensaio, que tanto as curvas anódicas como as catódicas são mais despolarizadas para o aço X65E, resultando em maiores módulos de densidades de corrente considerando uma mesma sobretensão.

Tabela 5.6 – Densidades de corrente em  $E_{\text{corr}} \pm 50$  mV extraídas das curvas de polarização potenciodinâmica, para os aços X65E e X65LMn em solução aquosa saturada com  $\text{CO}_2$  sem e com a adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

		Ecorr + 50 mV		Ecorr - 50 mV	
		$\text{CO}_2$	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$
<b>X65E</b>	25° C	$2,95 \times 10^{-5}$	$7,26 \times 10^{-3}$	$-2,16 \times 10^{-5}$	$-2,55 \times 10^{-3}$
	50° C	$1,37 \times 10^{-4}$	$9,05 \times 10^{-3}$	$-6,86 \times 10^{-5}$	$-5,82 \times 10^{-3}$
<b>X65LMn</b>	25° C	$3,25 \times 10^{-5}$	$4,11 \times 10^{-3}$	$-2,16 \times 10^{-5}$	$-8,12 \times 10^{-4}$
	50° C	$2,97 \times 10^{-4}$	$5,80 \times 10^{-3}$	$-2,52 \times 10^{-5}$	$-4,94 \times 10^{-3}$

Fonte: a autora.

No estudo eletroquímico abordado até o momento, através de ensaios de EIS e de curvas de polarização potenciodinâmica o aço X65LMn mostrou resistência à corrosão ligeiramente superior ao aço X65E, tanto na presença como na ausência de contaminante. Embora os dois aços sejam ARBL e classificados como API X65, existem algumas diferenças entre suas composições químicas (tabela 4.2).

O aço X65LMn possui maiores teores de **Cr** (0,421%) e de **Ni** (0,137%) comparado ao aço X65E (**Cr** (0,03%) e **Ni** (0,06%)). Estes dois elementos são importantes na composição dos aços, aportando alguns benefícios: o Cr tem o papel fundamental de elevar a temperabilidade, aumentar a resistência à corrosão, e à tração, e aumentar a resistência à alta temperatura e ao desgaste, o Cr também evita a formação de linhas de segregação nos aços (MALCOLN, 2007). Por sua vez, o Ni aumenta a qualidade superficial dos aços, melhorando significativamente a capacidade de têmpera, possibilitando redução da velocidade de resfriamento, a adição deste elemento também aumenta a resistência à corrosão e à tração, assim como o limite de elasticidade (MALCOLN, 2007). Nos aços ARBL os níveis destes elementos são baixos em comparação aos aços inoxidáveis ou outras ligas, porém, mesmo em baixos teores, permitem melhorar a resistência à corrosão em relação às outras ligas de aço carbono.

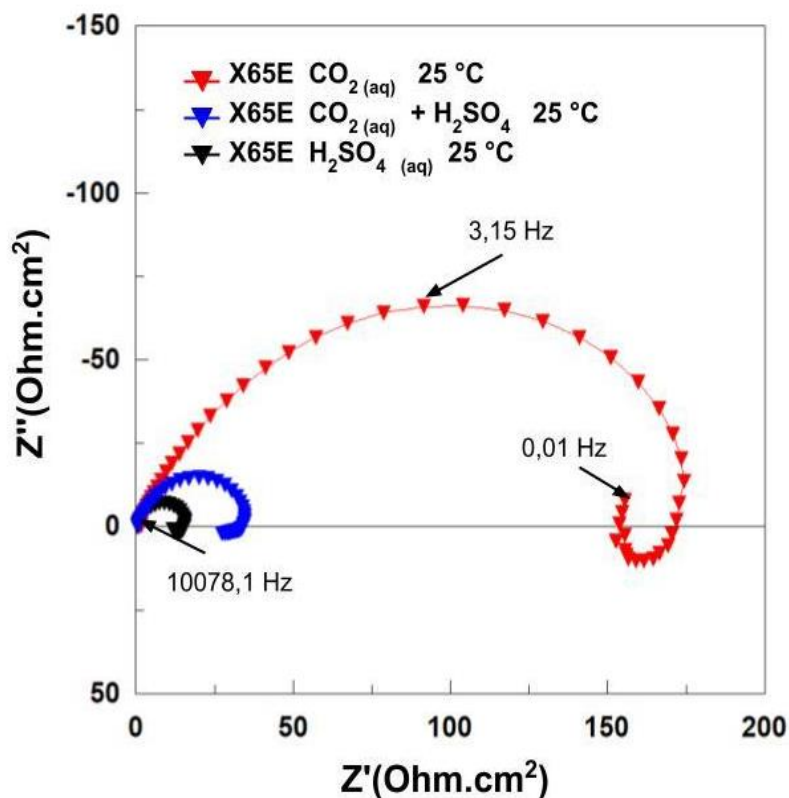
Na produção dos aços ARBL, também é adicionado Cu. Este elemento de liga tem a vantagem de aumentar a resistência, mantendo ainda a tenacidade, soldabilidade e

conformabilidade do aço (M.J. SOHRABI et al., 2019). Além do mais, é conhecido o efeito positivo exercido pelo Cu no aumento da resistência à corrosão. Os aços X65 estudados nesta tese têm teores diferentes de Cu: X65LMn (0,28%) e X65E (0,05%). Portanto, é possível que exista uma contribuição dos elementos Cr, Cu e Ni para o aumento da resistência à corrosão do aço X65LMn.

Outra diferença entre os dois aços que pode ser importante é a fração volumétrica da perlita: aproximadamente 15% para o aço X65E e 11% para o aço X65LMn. O aumento no teor de perlita pode favorecer a corrosão galvânica, que é afetada principalmente pela relação entre as áreas catódica e anódica (XUEHUI HAO et al., 2021). Clover et al. (2005) realizaram estudo sobre a influência da microestrutura na taxa de corrosão de vários aços carbono. Foi encontrado que aços com estrutura ferrita/perlita bandada podem apresentar desempenho ruim em termos de corrosão localizada. Zhang et. al. (2018), estudando a corrosão do aço carbono em soluções contendo  $\text{CO}_2$ , também associaram a incidência da corrosão localizada à distribuição da perlita na matriz, formando pares galvânicos. Comparando as informações extraídas da literatura com o comportamento observado para os dois aços, o X65E, ao apresentar maior fração de perlita, também pode exibir mais regiões ativas, favorecendo à corrosão.

A figura 5.25 apresenta a comparação entre as respostas de impedância do aço X65E em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  desaerada ( $\text{pH} = 1,0$ ), e em solução aquosa saturada com  $\text{CO}_2$  sem ( $\text{pH} = 3,2$ ) e com contaminação com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} = 1,0$ ), os ensaios foram realizados na temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Considerando que o parâmetro fixado foi a manutenção do  $\text{pH}$ , a saturação da solução ácida com  $\text{CO}_2$  resulta em um aumento da impedância, indicando que o  $\text{CO}_2$  contribui para a mitigação do efeito agressivo do  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A diminuição do  $\text{pH}$  explica o aumento da intensidade do processo corrosivo quando a solução saturada com  $\text{CO}_2$  foi contaminada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Resultados semelhantes foram obtidos para o aço X65LMn (diagramas não apresentados). Para este aço destaca-se que, assim como na solução saturada com  $\text{CO}_2$  sem e com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , também na solução desaerada de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} = 1,0$ ), o módulo da impedância foi superior ao do aço X65E.

Figura 5.25 – Diagramas de Nyquist para o aço X65E em solução ácida desaerada de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH = 1,0) e em solução aquosa saturada com  $\text{CO}_2$  sem (pH = 3,2) e com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH = 1,0). Ensaio realizado a 25°C.



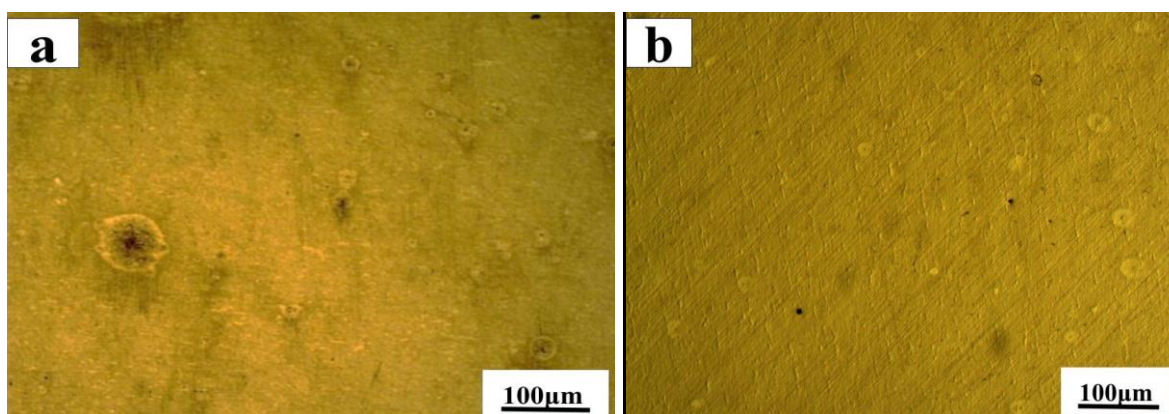
Fonte: a autora

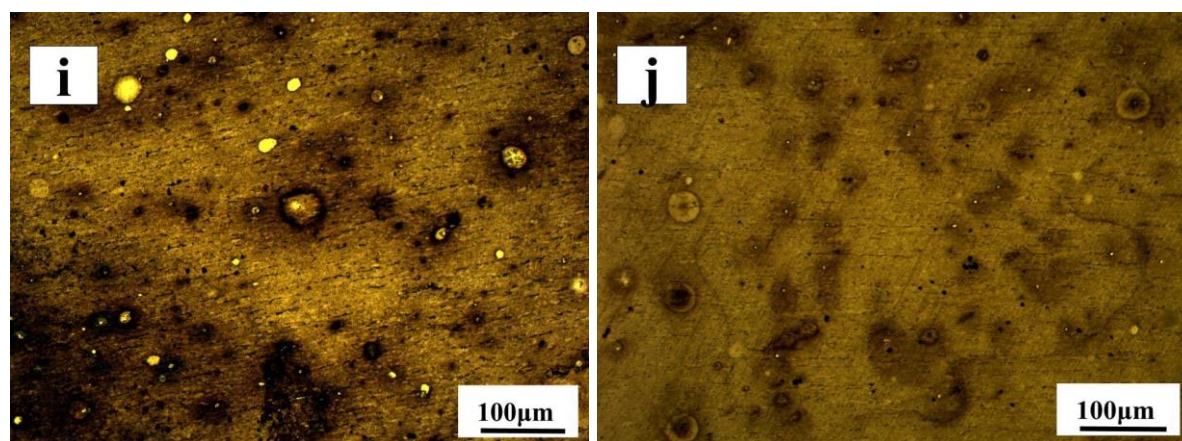
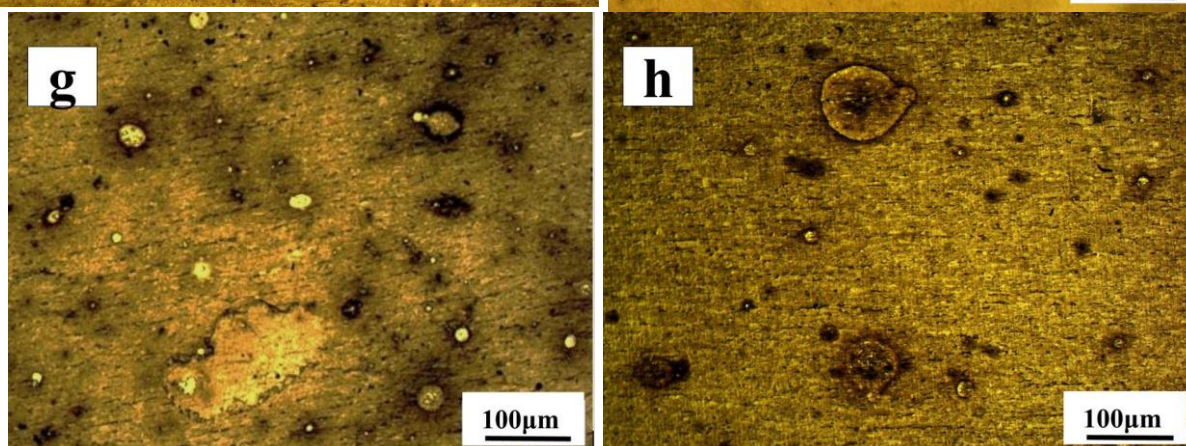
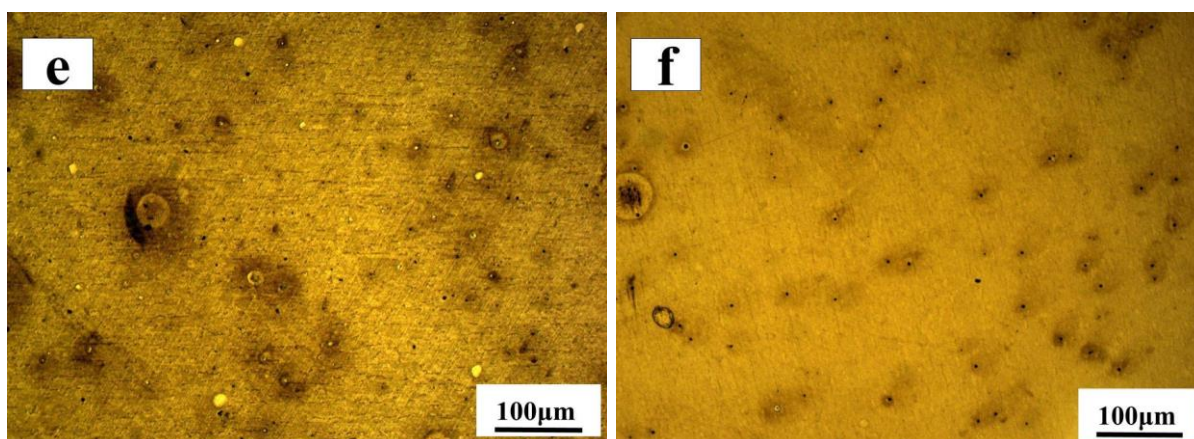
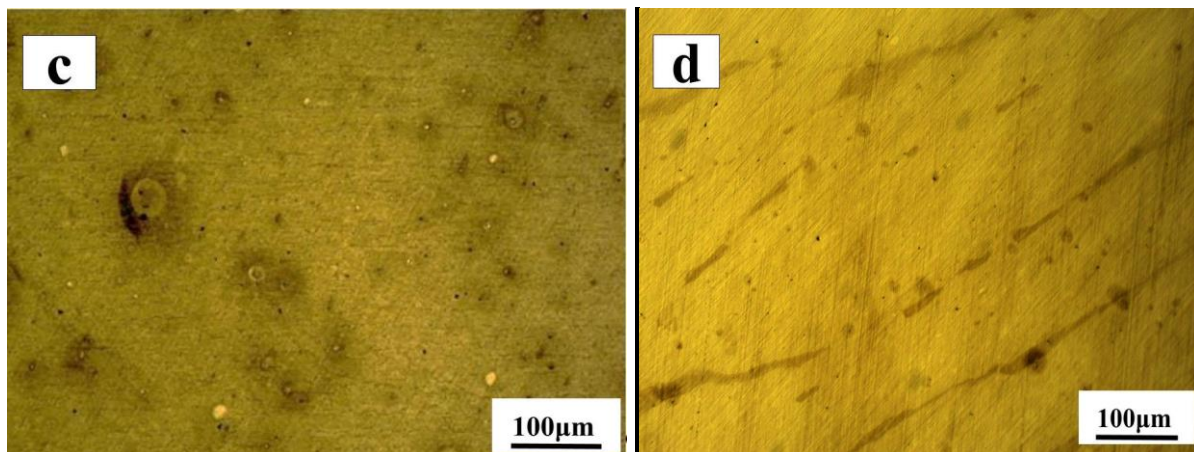
### 5.9 ENSAIOS DE IMERSÃO DE CURTA DURAÇÃO EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM $\text{CO}_2$ NA PRESENÇA DE $\text{H}_2\text{SO}_4$

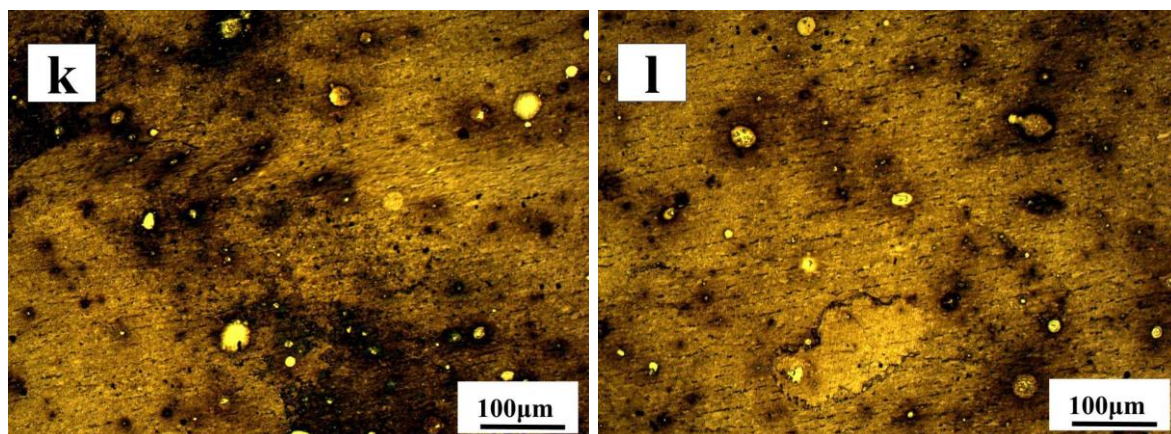
Visando avaliar a influência da microestrutura sobre o início da corrosão no meio aquoso saturado com  $\text{CO}_2$  com adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH = 1,0), ensaios de imersão de curta duração foram realizados. O protocolo adotado foi o mesmo empregado para a solução aquosa apenas saturada com  $\text{CO}_2$  (seção 5.5.1). Assim, foram utilizados corpos de prova polidos (1  $\mu\text{m}$ ) dos dois materiais, os quais foram expostos por 1, 5, 15, 30, 45 e 60 minutos ao meio agressivo à temperatura de 25° C. Sendo que o tempo mais longo adotado corresponde, aproximadamente, à duração de um ensaio de impedância (OCP+EIS). Após o término dos ensaios as amostras foram retiradas, lavadas com água destilada e álcool, secas e avaliadas por MO e MEV.

Na figura 5.26 são apresentadas as imagens obtidas por MO após diferentes períodos de imersão. Após apenas 1 minuto de ensaio (figuras 5.26 a-b) verifica-se a ocorrência de ataque localizado que se intensifica até 15 minutos (figuras 5.26 e-f). A partir de 30 minutos (figura 5.26 g-h), além da intensificação do ataque local, as amostras passam a apresentar corrosão generalizada, caracterizada por escurecimento da superfície (figuras 5.26 (i-j) e (k-l)). Para todos os tempos de imersão a intensidade do ataque foi superior para o aço X65E, particularmente no que concerne ao ataque localizado. Por sua vez, a comparação com as imagens apresentadas na figura 5.15 (imersão em solução aquosa apenas saturada com  $\text{CO}_2$ ), obtidas após os mesmos tempos de imersão, mostra ataque mais intenso na presença do contaminante, o que é coerente com os resultados dos ensaios eletroquímicos.

Figura 5.26 – Imagens por MO das superfícies dos aços API 5L X65E (a, c, e, g, i, k) e API 5L X65LMn (b, d, f, h, j, l) após ensaios de imersão em água destilada deionizada saturada com  $\text{CO}_2$  na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Tempos de imersão: 1 minuto (a-b), 5 minutos (c-d), 15 minutos (e-f), 30 minutos (g-h), 45 minutos (i-j) e 1 hora (k-l). Temperatura de 25° C.



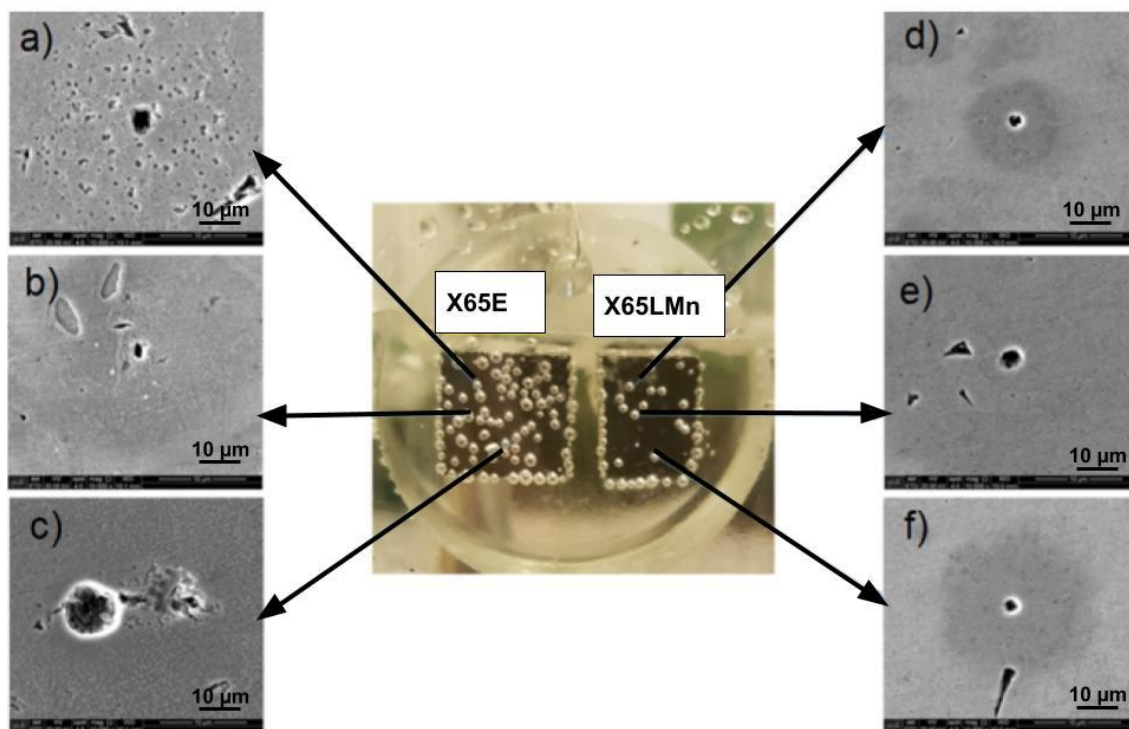




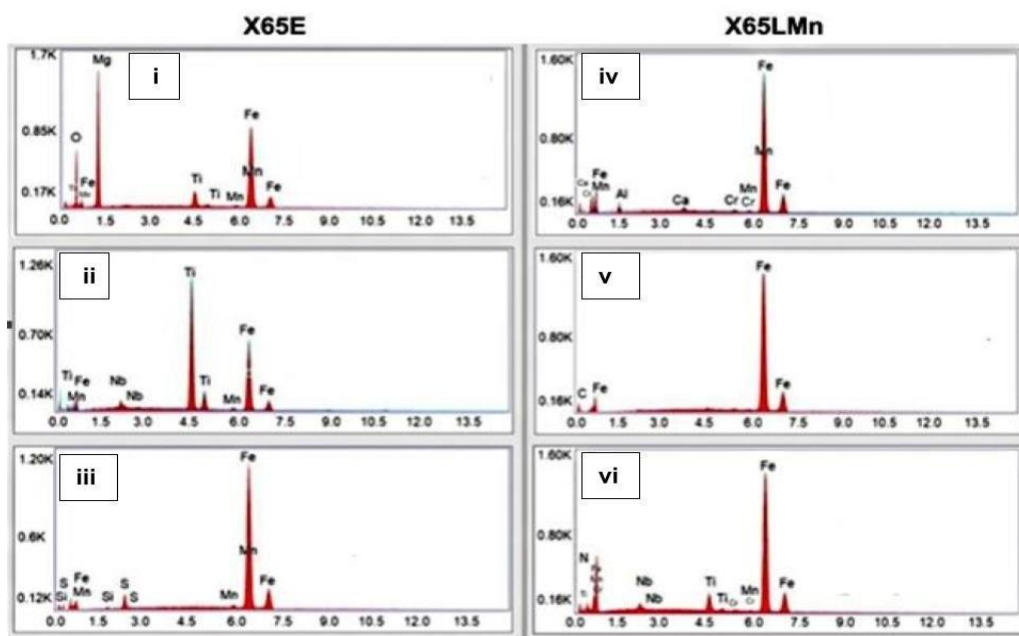
Fonte: a autora.

Na figura 5.27(a) é apresentada uma imagem da superfície dos aços X65E e X65LMn após 5 minutos de imersão em solução saturada com  $\text{CO}_2$  com adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $25^\circ\text{C}$  e  $\text{pH} = 1,0$ ), e micrografias por MEV de regiões selecionadas da superfície. A fotografia mostra maior intensidade na geração de hidrogênio na superfície do aço X65E, confirmando maior atividade eletroquímica superficial. As imagens por MEV evidenciam pontos de iniciação da corrosão localizada que foram analisados por EDS (figura 5.27(b)).

Figura 5.27 – (a) Superfícies durante o teste de imersão (figura central) e micrografias do aço API X65E (i, ii, iii) e API X65LMn (iv, v, vi) após 5 min de imersão em solução aquosa saturada com  $\text{CO}_2$  e contaminada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (25 ° C e pH = 1,0); b) EDS das regiões centrais das micrografias em a).



(a)



(b)

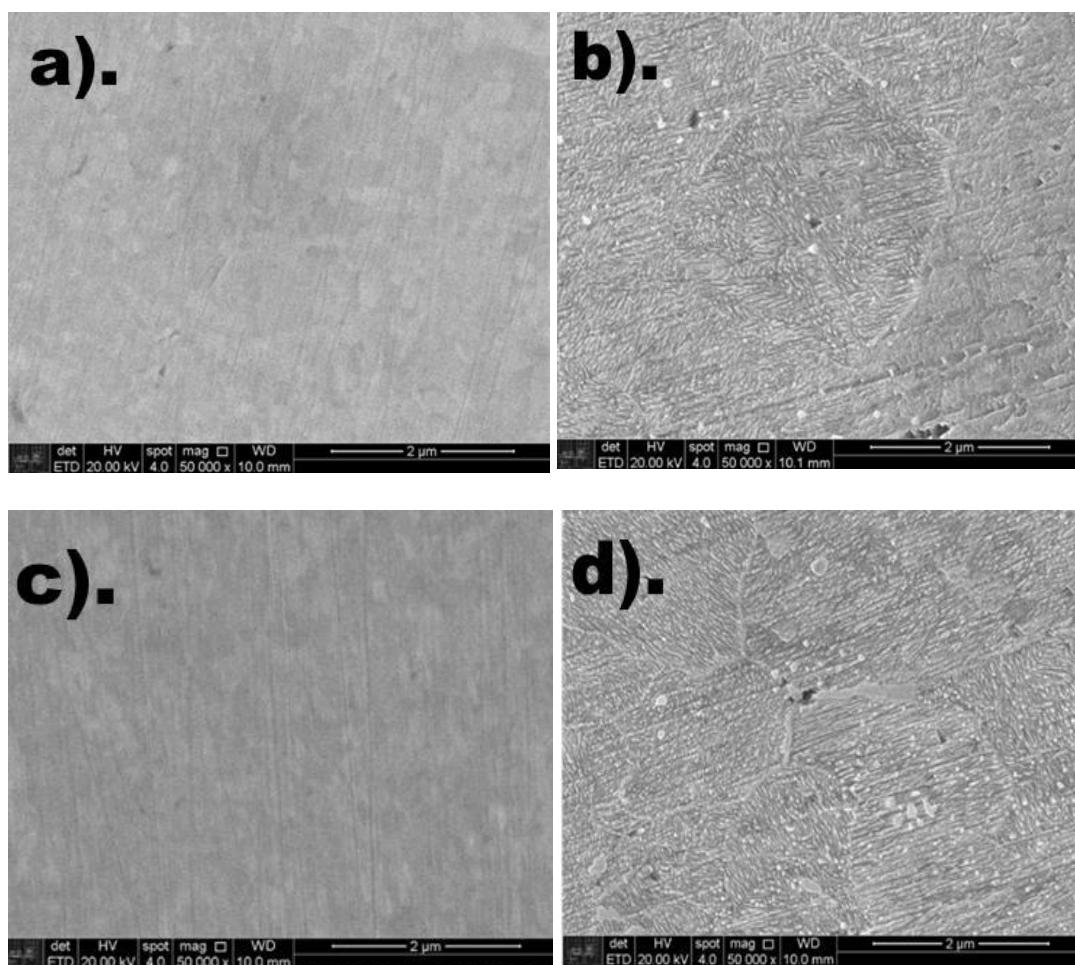
Fonte: a autora.



Os espectros EDS apresentados na figura 5.27(b) foram obtidos a partir da análise nas regiões centrais das micrografias da figura 5.27(a), que mostram a incidência de corrosão localizada. Os resultados mostram que o início da corrosão está, principalmente, associado às inclusões (apenas no espectro “v” este aspecto não foi detectado). Como mencionado no item 5.1, “*análises e classificação das inclusões*”, os dois aços apresentam inclusões ricas em Al, Ca, Ti e Nb, concordando com os espectros da figura 5.27(b). Sabe-se que Al e Ca são adicionados em aços ARBL para modificar a forma e diminuir a incidência das inclusões de MnS (GRAY et al., 2009) & (QUISPE- AVILÉS, 2017), que são deletérias à resistência à corrosão. A presença de Mn e S foi detectada apenas no espectro (iii) para o aço X65E, o que pode ser consequência do maior teor de Mn neste aço (tabela 4.2). Adicionalmente, apenas o aço X65E apresentou inclusões ricas em Mg (figura 5.27 (b), espectro i), que são extremamente agressivas para resistência à corrosão (GRAY et al., 2009); (JUN et al.2011).

A figura 5.28 apresenta imagens por MEV da superfície dos aços antes (a, c) e após (b, d) o período de imersão de cinco minutos. Para os dois materiais, as imagens com grande aumento (50k) mostram leve corrosão generalizada, associada a um ataque nos contornos de grão. Consequentemente, a dissolução das inclusões não é o único tipo de ataque observado durante o estágio inicial de imersão, e uma combinação de ataque generalizado e localizado pode ser esperada para os aços.

Figura 5.28 – Micrografias por MEV da superfície do aço X65E (a, b) e X65LMn (c, d) antes (a, c) e após (b, d) 5 minutos de imersão em solução aquosa saturada com  $\text{CO}_2$  com adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (25 ° C e pH = 1,0).



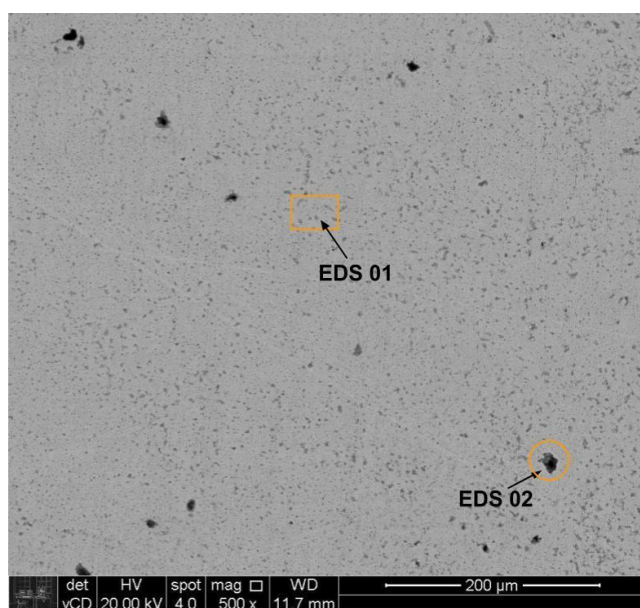
Fonte: a autora.

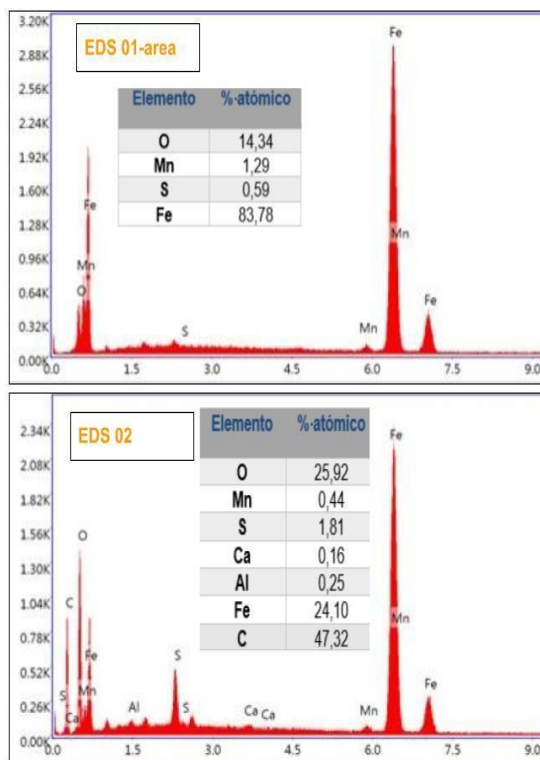
As figuras 5.29 e 5.30 apresentam, respectivamente, micrografias obtidas por MEV para as amostras dos aços X65E e X65LMn que permaneceram imersas durante 1 hora na solução aquosa saturada com  $\text{CO}_2$  na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Espectros por EDS adquiridos nas regiões indicadas pelas setas também são apresentados. Verifica-se que o aço X65LMn (figura 5.30(a)) apresenta ataque homogêneo na superfície, com algumas regiões com ataque localizado; porém, no aço X65E (figura 5.29(a)) o ataque localizado se desenvolve de forma mais intensa e em maior número de regiões. As análises por EDS das regiões mais escuras (EDS 2 nas duas figuras) mostraram a presença de inclusões. Para o aço X65LMn, a partir da composição elementar determinada, presume-se que esta seja um óxido misto de Ca com microligantes (Ti, Al, Cr), por sua vez, para o aço X65E, teores relativamente

elevados de S e C foram determinados, indicando proximidade eventual com uma ilha de cementita, já o S pode estar associado tanto a uma inclusão rica em enxofre como a produtos de corrosão associados ao eletrólito, porém, a presença de Mn dá suporte à primeira hipótese. Interessante, as análises em regiões livres de inclusões (matriz), EDS 1 nas duas figuras, mostraram a presença de S para o aço X65E (elemento exógeno proveniente da solução) e o enriquecimento em Cr para o aço X65LMn indicando um possível papel deste microligante no melhor desempenho deste aço em todos os meios investigados até o momento.

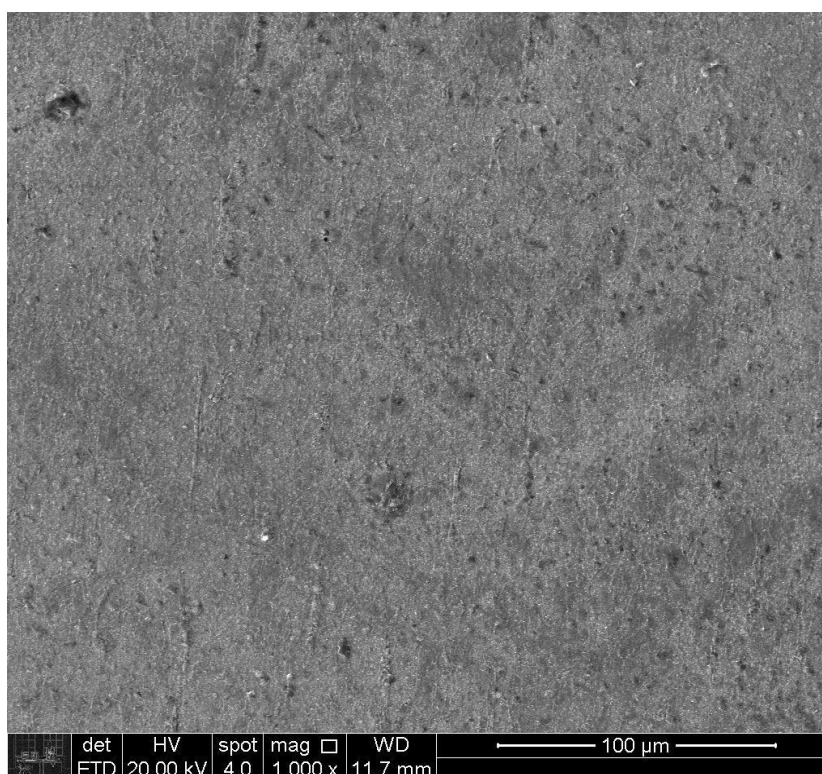
As imagens por elétrons secundários obtidas com maiores aumentos apresentadas nas figuras 5.29(b) e 5.30(b) indicam, respectivamente, o destacamento de inclusões para o aço X65E e a precipitação de produtos de corrosão nos pontos mais sensíveis para o aço X65LMn. Não houve identificação da formação de pites profundos, provavelmente porque o tempo de ensaio, 1 hora, não foi suficiente para seu desenvolvimento.

Figura 5.29 – (a) Micrografias por MEV (elétrons retroespalhados) e espectros EDS do aço API 5L X65E após 1 hora de imersão em água destilada deionizada saturada com CO<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (b) imagem por elétrons secundários com maior ampliação. Temperatura de 25° C.





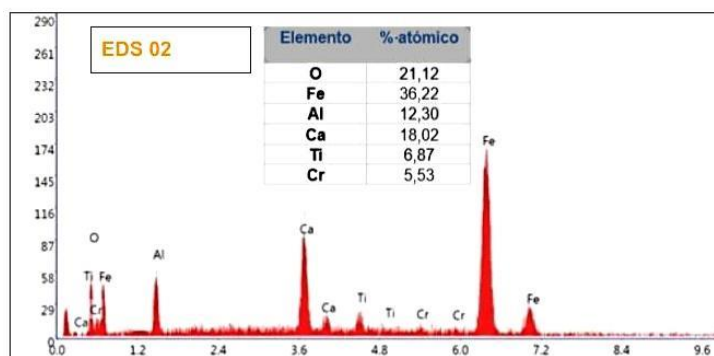
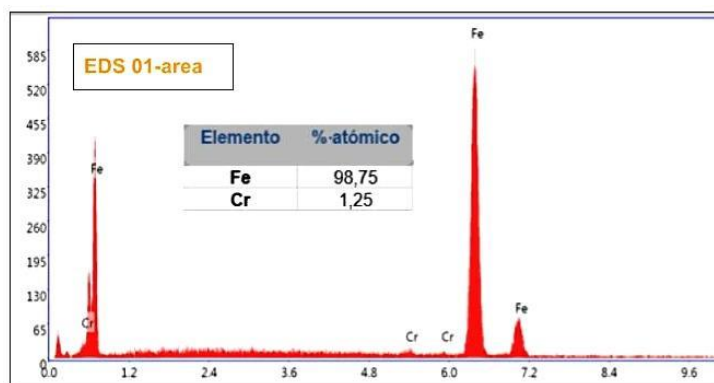
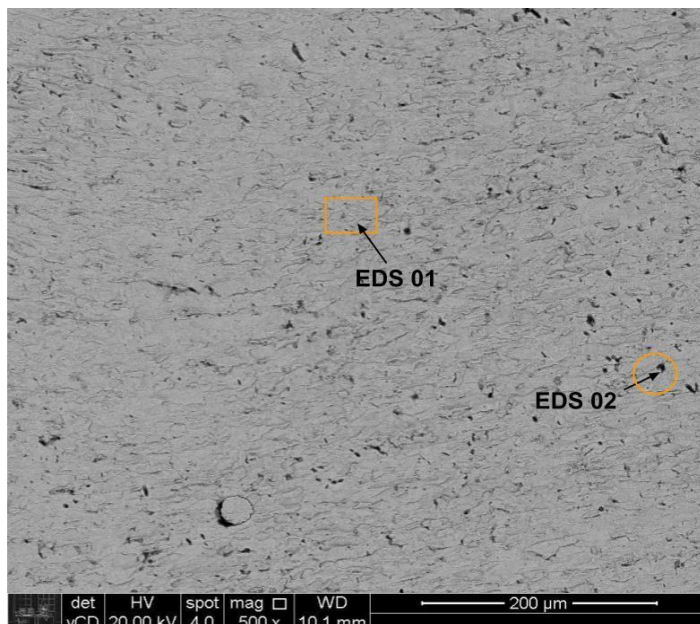
(a)



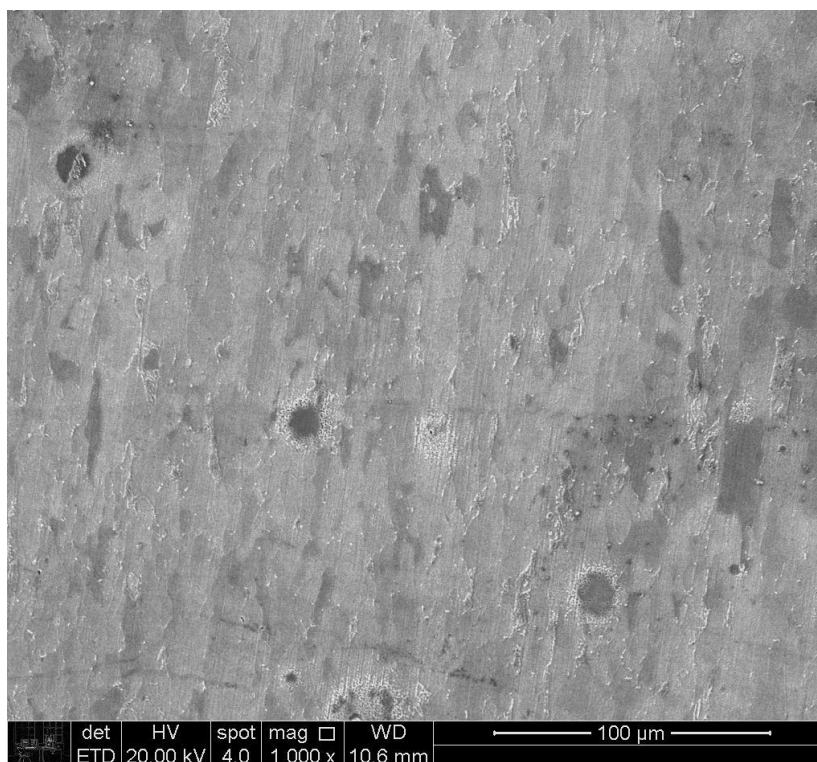
(b)

Fonte: a autora.

Figura 5.30 – (a) Micrografia por MEV (elétrons retroespalhados) e espectros EDS do aço API 5L X65LMn após 1 hora de imersão em água destilada deionizada saturada com CO<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (b) imagem por elétrons secundários com maior ampliação. Temperatura de 25° C.



(a)

**(b)**

Fonte: a autora.

Portanto, os resultados obtidos nesta seção demonstram que a presença de inclusões é um fator determinante para o desenvolvimento da corrosão localizada nos períodos iniciais de imersão. Mesmo levando-se em conta o tempo relativamente curto de ensaio, foi possível observar ataque mais intenso no aço X65E, provavelmente associado à natureza das inclusões, como determinado pelas análises por EDS. Observou-se também a incidência de corrosão generalizada durante os estágios iniciais, sendo o ataque ligeiramente mais pronunciado para o aço X65E. Análise por EDS da composição da matriz em regiões livres de inclusões indicou enriquecimento em Cr nas camadas superficiais do aço X65LMn, o que pode explicar o melhor comportamento deste aço, também verificado nos ensaios eletroquímicos.

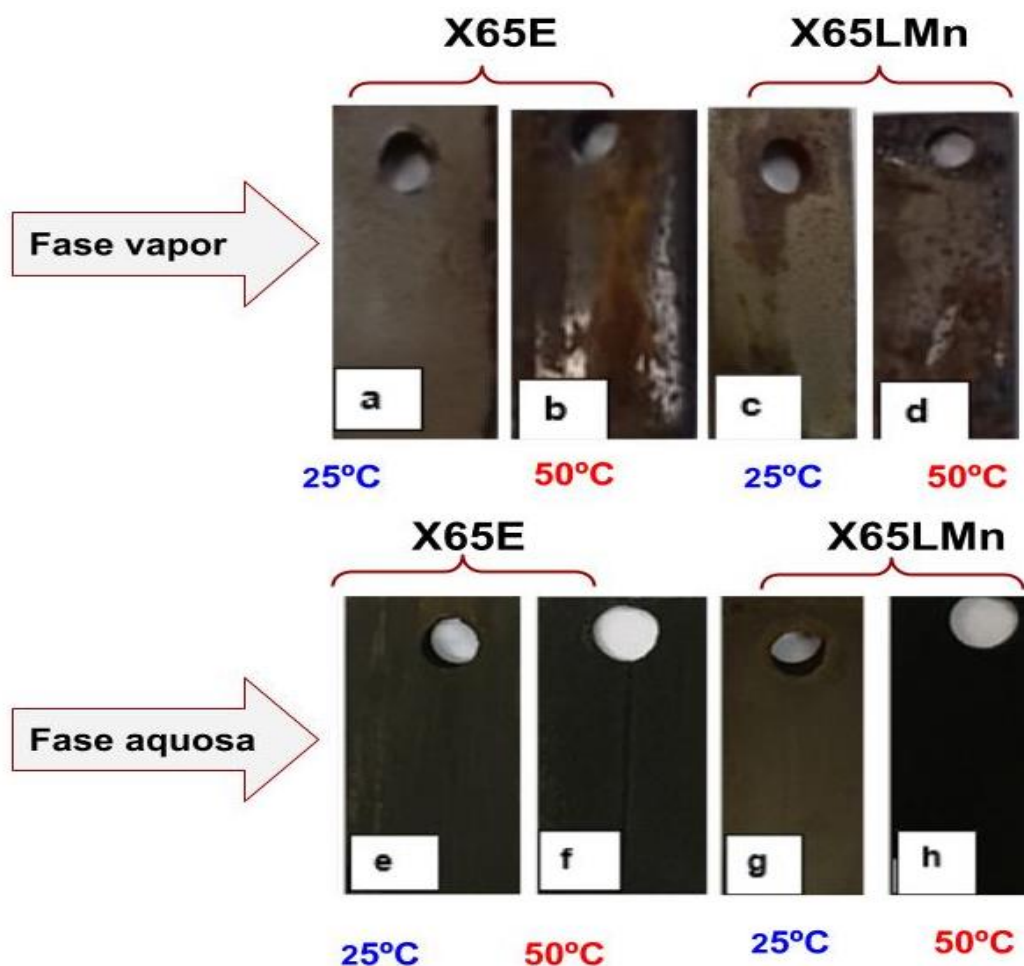
### 5.10 ENSAIOS DE PERDA DE MASSA EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM CO<sub>2</sub> NA PRESENÇA DE H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Ensaio de perda de massa foram realizados por exposição de corpos de prova durante 5 dias (120 h) à solução saturada com CO<sub>2</sub> na presença do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH ~1,1±0,1) nas temperaturas de 25°C e 50°C. O arranjo experimental foi similar ao adotado na ausência de contaminantes. Assim, um conjunto de amostras (lixadas até #600), após limpeza e pesagem, foi completamente imerso na solução, enquanto outro foi mantido suspenso no interior do recipiente selado, exposto à atmosfera em equilíbrio com a solução aquosa. Como descrito no item 4.2.7, para manter a saturação da solução aquosa durante os experimentos, CO<sub>2</sub> era borbulhado 2 vezes por dia durante 2 horas, e o pH foi monitorado e mantido estável com adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M (desaerado durante 2 horas). Após o término dos ensaios, as amostras foram retiradas, lavadas com água destilada, álcool e secas para documentação, quando necessário, um processo de decapagem foi aplicado.

A figura 5.31 apresenta fotografias de um conjunto de amostras, na qual é evidente que a intensidade do ataque foi maior para os corpos de prova que ficaram em condição de imersão completa (conjunto à direita). Por sua vez, como esperado, o ataque foi mais intenso ao aumentar a temperatura (comparar amostras duas a duas). Os resultados dos ensaios mostraram também que os produtos de corrosão apresentaram aderência variada para os dois aços.

Para as amostras expostas à fase vapor a 50°C, foi possível observar a presença de pites em algumas regiões da superfície, sendo mais intensos no aço X65E. Já as amostras totalmente imersas na solução apresentaram-se mais escuras, com produtos de corrosão distribuídos em toda a superfície, e que não foram tão facilmente destacáveis durante o procedimento de lavagem. Neste meio também foi possível observar que o aço X65LMn apresentou maior uniformidade na distribuição dos produtos de corrosão e maior aderência.

Figura 5. 31– Fotografias das superfícies das amostras dos aços API 5L X65E (a, b, e, f) e API 5L X65LMn (c, d, g, h) após ensaio de perda de massa em solução aquosa saturada com  $\text{CO}_2$  na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (a, b, c, d) – amostras expostas à fase vapor; (e, f, g, h) - amostras em imersão completa; (a, c, e, g) – ensaios realizados a 25°C; (b, d, f, h) – ensaios realizados a 50°C.



Fonte: a autora.

Após o término da documentação fotográfica, um conjunto de amostras foi separado para análises microestruturais (item 5.9.1) e as demais foram decapadas com N, N'dibutiltiourea (1 g de N, N'dibutiltiourea/100 ml de ácido clorídrico diluída em água destilada e deionizada na mesma proporção), lavadas (álcool e água), secas em jato de ar quente e pesadas (balança analítica com 0,0001 g de precisão) para determinação da taxa de corrosão. Os resultados, obtidos a partir de um conjunto de 4 amostras, estão apresentados na tabela 5.7 e na figura 5.32.

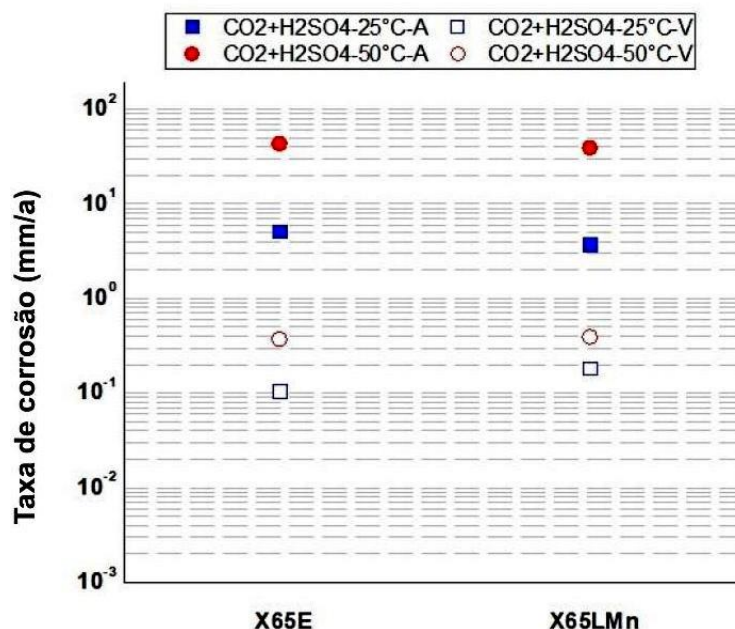


Tabela 5.7- Taxas de corrosão (mm/ano) para os aços X65E e X65LMn obtidas por ensaios de perda de massa por imersão total e por exposição à fase vapor em equilíbrio. Solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Temperaturas de 25°C e 50°C.

Taxa de corrosão a 25°: mm/ano		
Material	Fase Vapor	Fase Aquosa
X65E	0,1846 ±0,0425	5,1332 ±0,6963
X65LMn	0,1058±0,0201	2,3603±0,0133
Taxa de corrosão a 50° C: mm/ano		
	Fase vapor	Fase Aquosa
X65E	0,3934±0,1330	43,3247± 6,5740
X65LMn	0,3722±0,1970	39,1487± 0,4788

Fonte: a autora.

Figura 5.32 – Taxas de corrosão (mm/ano) para os aços API 5L X65E e API 5L X65LMn obtidas por ensaios de perda de massa por imersão total e por exposição à fase vapor em equilíbrio. Solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Temperaturas de 25°C e 50°C



Fonte: a autora.

Os resultados dos ensaios de perda de massa na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foram concordantes com os estudos eletroquímicos e mostraram:

- Aumento da perda de espessura com o aumento da temperatura independentemente do tipo de exposição: imersão total ou fase vapor;
- Para cada um dos aços em cada temperatura estudada, maiores perdas de espessura foram verificadas quando as amostras foram ensaiadas em condição de imersão total.

Outros aspectos a serem destacados com relação aos resultados dos ensaios de perda de massa, são que: apesar de muito próximas, as médias para as perdas de espessura para as amostras do aço X65E expostas à fase vapor foram ligeiramente inferiores nas duas temperaturas, porém, considerando os desvios associados aos ensaios, estatisticamente, os valores podem ser considerados como iguais (figura 5.39 - observe que na fase vapor as amostras do aço X65LMn apresentam-se mais manchadas de ataque que as do aço X65E); sob condição de imersão total o aumento na temperatura resultou em uma perda de espessura extremamente elevada.

Como destacado na revisão de literatura, a presença de contaminantes no fluxo de  $\text{CO}_2$  supercrítico pode gerar um eletrólito muito agressivo quando a água se encontra acima do seu limite de solubilidade. Na literatura, diversos autores reportam a velocidade de corrosão do aço carbono na presença de  $\text{SCCO}_2$  com água presente acima do limite de solubilidade e com contaminação de  $\text{SO}_2$ , situação que, potencialmente, pode levar à formação de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Por exemplo, Hua et al. (2017) reportaram perda de espessura de 0,65 mm/ano com adição de 100 ppm de  $\text{SO}_2$ , Sun et al. (2016) verificaram perda de espessura de 1,88 mm/ano em amostras ensaiadas por apenas um dia, com o valor sendo reduzido para 0,48 mm/ano para 5 dias de imersão. Estes valores são ligeiramente superiores àqueles apresentados na Tabela 5.9 para as amostras expostas à fase vapor. Esta discrepância pode ser atribuída ao fato de que a solubilidade do  $\text{CO}_2$  na água aumenta com a pressão (SIM et al., 2012). Por sua vez, Choi et al. (2010) reportam perda de espessura de 5,5

mm/ano para o aço quando  $\text{SO}_2$  é introduzido a uma pressão de 0,8 bar em  $\text{SCCO}_2$  saturado com água, confirmando o papel importante da pressão.

Poucos trabalhos estão disponíveis na literatura nos quais amostras de aço carbono são imersas diretamente em solução aquosa saturada com  $\text{CO}_2$  (sem estar na condição supercrítica) e na qual foi adicionado  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de modo a provocar acidificação do eletrólito a pHs semelhantes ao empregado no presente estudo. Sim et al. (SIM et al., 2012) reportam perda de espessura próxima a 30 mm/ano para aço carbono em solução de água de torneira da cidade de Melbourne, saturada com  $\text{CO}_2$  e acidificada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Este valor é muito superior àqueles reportados na Tabela 5.7 para os ensaios realizados à temperatura ambiente, porém se assemelha ao que foi determinado para um aço carbono A36 que apresentou velocidade média de perda de espessura próxima de 20 mm/ano (resultados de controle e não utilizados na presente tese), e é da mesma ordem de grandeza, porém inferior, aos obtidos para imersão total a  $50^\circ\text{C}$ .

Investigação realizada por Hoa et al. (2019), em aço carbono L360NB em meios saturados de  $\text{CO}_2$  na presença de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_2$  como contaminantes, foram propostos e resultaram em condensado contendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$  com pH variando de 0,5 a 2,5 e 278 K, 1 Bar. Foram realizados testes de perda de massa para avaliar o comportamento à corrosão e caracterização potenciodinâmica. As taxas de corrosão reportadas foram: meio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,6 mm/a) e  $\text{HNO}_3$  (0,8 mm/a) e mistura  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$  (1,2 mm/a). Dois fatores podem explicar esta discrepância: inicialmente a temperatura mais baixa empregada nos ensaios realizados por Hoa et al. (2019), uma vez que, como apresentado na Tabela 5.7, a temperatura exerce uma grande influência na perda de massa das amostras, o outro fator importante é o pH. Ensaios realizados por Sim et al. (2013) em soluções aquosas saturadas com  $\text{CO}_2$  na presença de diferentes contaminantes mostram uma redução importante na velocidade de corrosão em termos de perda de espessura quando o pH da solução é elevado de 1 para 2, o que corresponde, aproximadamente, à diferença entre os valores de pH do presente estudo (pH = 1,1) e aquele utilizado por Hoa et al. (2019) (pH = 2,13).

### 5.10.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE CORROSÃO APÓS ENSAIOS DE PERDA DE MASSA EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM CO<sub>2</sub> NA PRESENÇA DE H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

#### 5.10.1.1 CARACTERIZAÇÃO POR MEV

Amostras submetidas aos ensaios de perda de massa foram caracterizadas por MEV após lavagem com água destilada e secagem. Na figura 5.33 as micrografias estão apresentadas de forma comparativa da seguinte maneira:

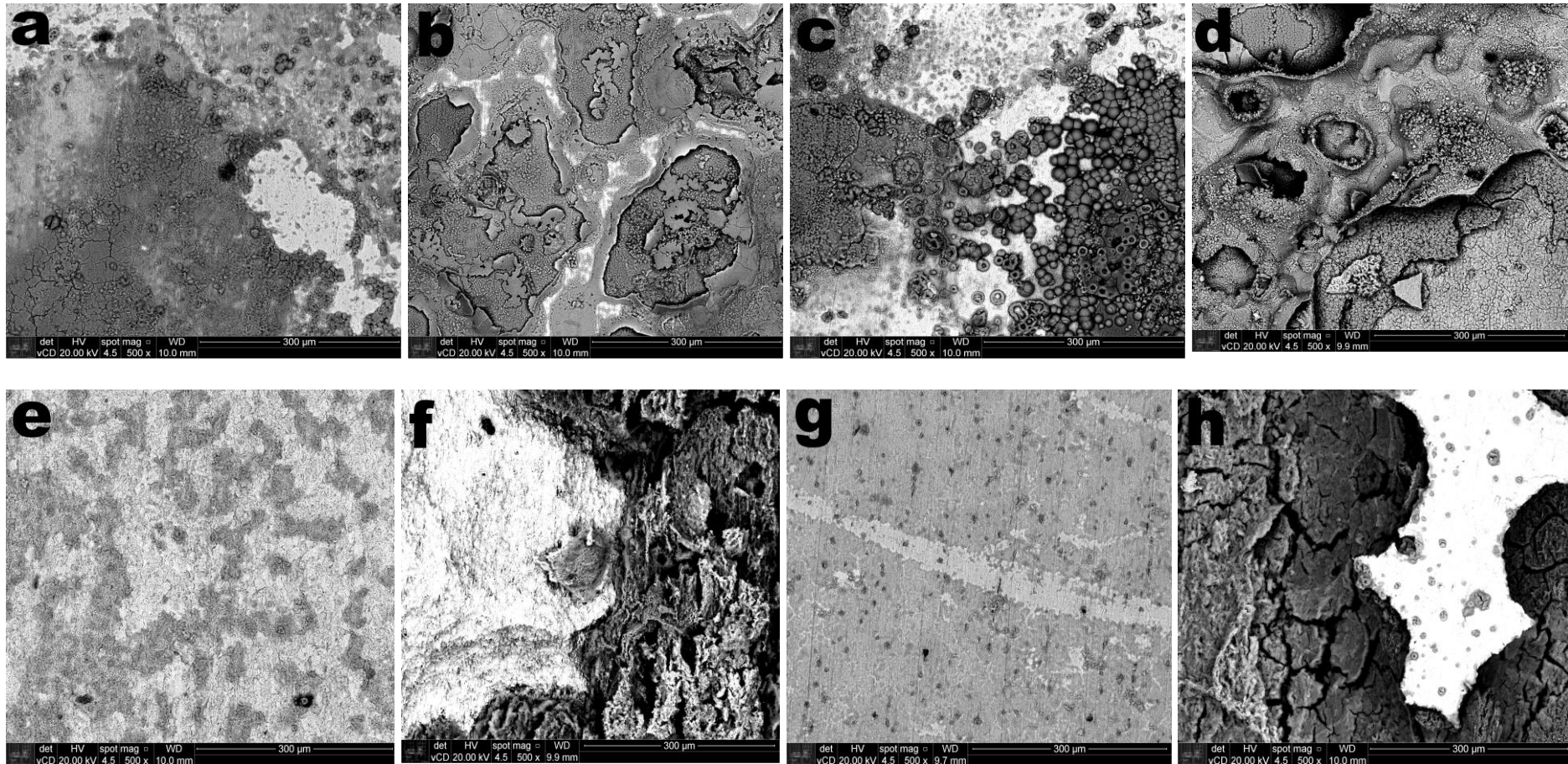
- **X65E: Fase vapor:** (a-25°C e b-50°C); **Fase aquosa:** (e-25°C e f-50°C).
- **X65LMn: Fase vapor:** (c-25°C e d-50°C); **Fase aquosa:** (g-25°C e h-50°C).

A análise da figura 5.33, mostra os seguintes aspectos. Ao comparar uma mesma condição de exposição (vapor ou imersão), porém a diferentes temperaturas: 25°C ou 50°C (amostras comparadas duas a duas), é notório que a intensidade da corrosão de ambos os aços aumenta com a temperatura, havendo a formação de produtos de corrosão mais volumosos. Em conformidade com a observação visual, o aspecto geral das superfícies analisadas também mostrou ataque mais intenso no aço X65E. Para todas as condições de exposição, os produtos de corrosão apresentaram-se porosos, o que confirma sua natureza não protetora, porém aparentam ser mais aderentes nas amostras expostas à fase vapor. As análises por EDS dos produtos de corrosão (não apresentadas) mostraram a presença apenas de Fe, S e O, provavelmente devido à formação de FeSO<sub>4</sub>.

Hoa et al. (2019) realizaram caracterização superficial por MEV com acompanhamentos de 1 e 7 dias de imersão em um aço carbono L360NB. As análises por EDS nas amostras expostas em meios contendo CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, apresentaram picos de Fe, O, S e Cr. Os autores mencionam que a presença dos contaminantes reduz a formação do FeCO<sub>3</sub>, que só foi encontrado nas superfícies expostas durante 1 dia de imersão, enquanto as amostras expostas durante 7 dias já não apresentaram este composto. As superfícies analisadas também mostraram corrosão localizada com presença de pites profundos. Farelles et al. (2012) também realizaram caracterização por SEM e EDS após ensaios de corrosão em amostras

expostas a  $\text{CO}_2$  em pressão supercrítica (8MPa) na presença de  $\text{SO}_2$  em diferentes concentrações (0,05; 0,1 e 1,0%) num período de 24h de imersão, os ensaios foram realizados a 25° e 50°C. O material avaliado era um aço API 5L X65. Os espectros de EDS das superfícies analisadas mostraram picos de C, Fe, S e O. Os autores também encontraram pites associados à corrosão localizada. Por sua vez, Xiang et al. (2013) realizaram ensaios de perda de massa para avaliar a taxa de corrosão do aço X70 em  $\text{CO}_2$  de alta pressão em sistema  $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O-O}_2$  para diferentes temperaturas (120h de imersão). As superfícies examinadas apresentaram formação de produtos de corrosão escamosos e regiões bem corroídas em baixas temperaturas, em elevadas temperaturas foram formadas camadas mais uniformes. Os espectros de EDS mostraram os elementos C, O, Si, S, Mn e Fe. Por DRX foi possível verificar que os produtos de corrosão eram compostos de  $\text{FeSO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  em baixas temperaturas, em temperaturas elevadas só foi encontrada pequena quantidade de  $\text{FeSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Figura 5. 33– Micrografias por MEV das superfícies dos aços API 5L X65E (a, b, e, f) e API 5L X65LMn (c, d, g, h) após ensaio de perda de massa durante 05 dias. Amostras expostas a fase vapor: a, b, c, d; amostras em imersão total: e, f, g, h. Temperatura de 25°C: a, c, e, g; temperatura de 50°C: b, d, f, h.

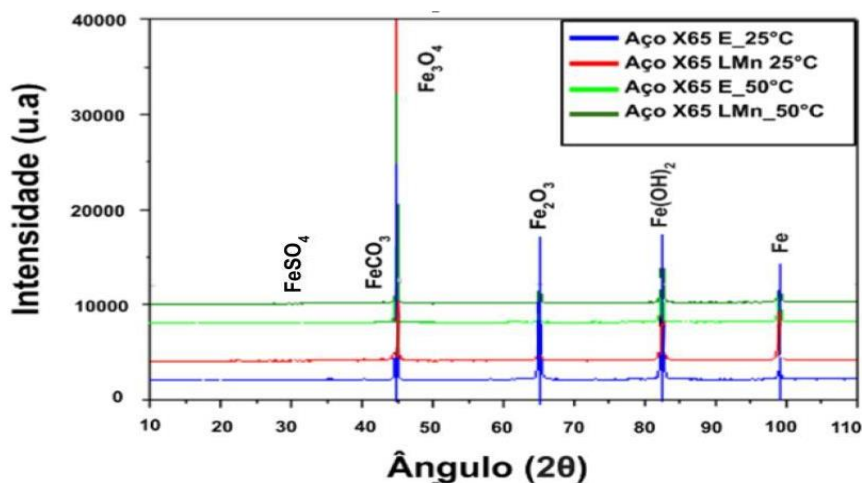


- a-b: X65E 25°C e 50°C; c- d: X65LMn 25°C e 50°C (fase Vapor).
- e- f: X65E 25°C e 50°C; g- h: X65LMn 25°C e 50°C (fase aquosa).
- Fonte: a autora.

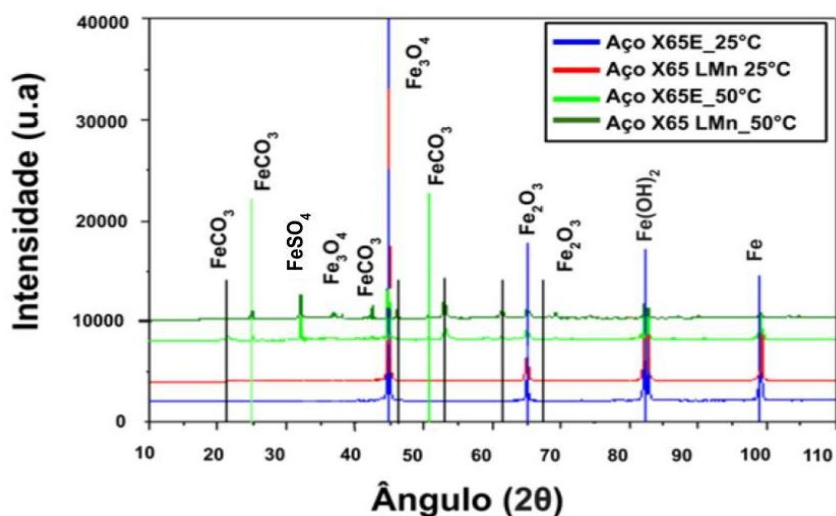
## 5.10.1.2 -CARACTERIZAÇÃO POR DRX

As superfícies das amostras submetidas aos ensaios de perda de massa também foram caracterizadas por DRX. Os picos foram indexados com auxílio do software “X’ Pert HighScore Plus 2.0- XRD Analysis”, e comparados com análises disponibilizadas na literatura. Os difratogramas obtidos estão apresentados na figura 5.34.

Figura 5.34- Espectros DRX: (a) fase aquosa e (b) fase vapor para os aços API5L X65E e API 5L X65LMn após imersão durante 5 dias em água destilada e deionizada e saturada com CO<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Temperaturas de 25°C e 50°C.



(a)



(b)

Fonte: a autora.

Com base nos resultados obtidos pode-se afirmar:

- Os produtos de corrosão formados correspondem aos seguintes compostos: carbonato de ferro ( $\text{FeCO}_3$ ), sulfato de ferro ( $\text{FeSO}_4$ ), óxido ferroso-férrico ou magnetita- ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hidróxido de Ferro (II) - ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ), Hematita- óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).
- Apenas na fase vapor houve presença de picos relevantes de carbonato e de sulfato de Ferro.
- Em concordância com a maior intensidade do processo corrosivo, os picos dos diferentes compostos foram mais intensos nas amostras expostas a  $50^\circ\text{C}$ , seja em fase aquosa ou fase vapor.

A literatura mostra que em soluções aquosas saturadas com  $\text{CO}_2$  forma-se  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ; este ácido se dissocia, e a precipitação de  $\text{FeCO}_3$  ocorre quando o produto de solubilidade é atingido (CHENG et al., 2019). Para muitos autores, a camada de  $\text{FeCO}_3$  tem efeito protetor contra a corrosão do aço, porém a formação de filmes aderentes e de natureza protetiva estaria associada a fatores tais como: pressão, temperatura e pH do meio, os quais podem causar mudanças e afetar a estabilidade do composto causando transições (HAN, 2009). Em baixas temperaturas ( $<90^\circ\text{C}$ ), o hidróxido de ferro ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ), chucanovita ( $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ) e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) seriam os compostos formados com maior facilidade (J. HAN, 2009). Outros autores asseguram que em pH baixos, mesmo na presença de  $\text{CO}_2$ , seriam mais facilmente formados óxidos de Fe: wurstita ( $\text{FeO}$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (TELLES et al., 2003).

ZENG et al. (2020) acompanharam a corrosão de aço em meios saturados com  $\text{CO}_2$  na presença de  $\text{SO}_2$ , os compostos encontrados por DRX foram: Fe,  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{FeOOH}$  e  $\text{FeSO}_4$ . Os autores mencionam que na presença do contaminante existe uma mínima proporção de  $\text{FeCO}_3$ , o que foi atribuído à baixa estabilidade desse composto em pHs reduzidos. Kratzig et al. (2020) realizaram acompanhamento com MEV e RAMAN das superfícies do aço X70 expostas a um meio saturado com  $\text{CO}_2$  na presença de  $\text{SO}_2$  após 6h a  $25^\circ\text{C}$  (pH 1,5). Foi verificada corrosão localizada, e



os compostos indexados nos espectros por RAMAN foram a rozenita ( $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) e hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Estes compostos formariam camadas globulares nanométricas irregulares e camadas porosas de cores escuras e amareladas e, aparentemente, não apresentariam natureza protetora. Os resultados das análises por DRX obtidos no presente trabalho mostraram a presença majoritária de óxidos de Fe não protetores. A precipitação de  $\text{FeCO}_3$  foi identificada com maior intensidade na fase vapor quando comparado com a fase aquosa nas amostras expostas a  $50^\circ\text{C}$ , ou seja, em superfícies expostas à condição de molhamento intermitente e em temperaturas mais elevadas, condições que favorecem a precipitação deste composto. Porém, as camadas formadas apresentaram aderência pobre, não contribuindo para a proteção contra a corrosão.

#### **5.11 INVESTIGAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM $\text{CO}_2$ SEM E COM A PRESENÇA DE $\text{H}_2\text{SO}_4$ REALIZADA EM MICROCELULA DE GOTA SÉSSIL**

Nas tecnologias  $\text{SCCO}_2$ , o  $\text{CO}_2$  é transportado no estado supercrítico. Estritamente falando, o  $\text{SCCO}_2$  não apresenta riscos para a corrosão das estruturas metálicas (CHOI et al., 2010), entretanto, a água em excesso presente no fluxo pode condensar originando um eletrólito ácido cuja agressividade aumenta na presença de contaminantes (item 3.5). A condensação do eletrólito ocorre em locais específicos da superfície, tem volume reduzido e sofre o efeito da temperatura, produzindo evaporação e concentração do eletrólito, além do mais, deve-se considerar que o eletrólito condensado se encontra em permanente contato com uma atmosfera saturada em  $\text{CO}_2$ . Assim, é importante o estudo da corrosão dos materiais em condições que simulem este eletrólito condensado em contato com a atmosfera rica em  $\text{CO}_2$  circundante.

Os resultados apresentados neste item utilizaram uma microcélula de gota séssil para simular o eletrólito condensado no interior das tubulações. Foram realizados ensaios em solução aquosa saturada com  $\text{CO}_2$  na ausência e na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nas temperaturas de  $25^\circ\text{C}$  e  $50^\circ\text{C}$ . As diferentes caracterizações foram realizadas após 15 minutos (superfície fresca) e após 24h (superfície envelhecida) de contato

da superfície com a gota, sempre na mesma região. Para reposicionamento da célula nos locais de interesse foi utilizado um dispositivo que permitia posicionar a amostra em locais precisos, sob a célula de gota. No caso dos ensaios de 24 h a região molhada, que corresponde à mesma região ensaiada após 15 minutos, ficava em contato com a atmosfera saturada com  $\text{CO}_2$  em condições de secagem natural até a realização do novo ensaio. Por motivo de simplificação serão adotados os termos: **superfície fresca para regiões expostas à gota por períodos curtos** e **superfície envelhecida para regiões expostas durante 24 horas**. Para a etapa de caracterização microestrutural as amostras foram polidas e expostas ao eletrólito por tempos equivalentes àqueles utilizados nos ensaios eletroquímicos.

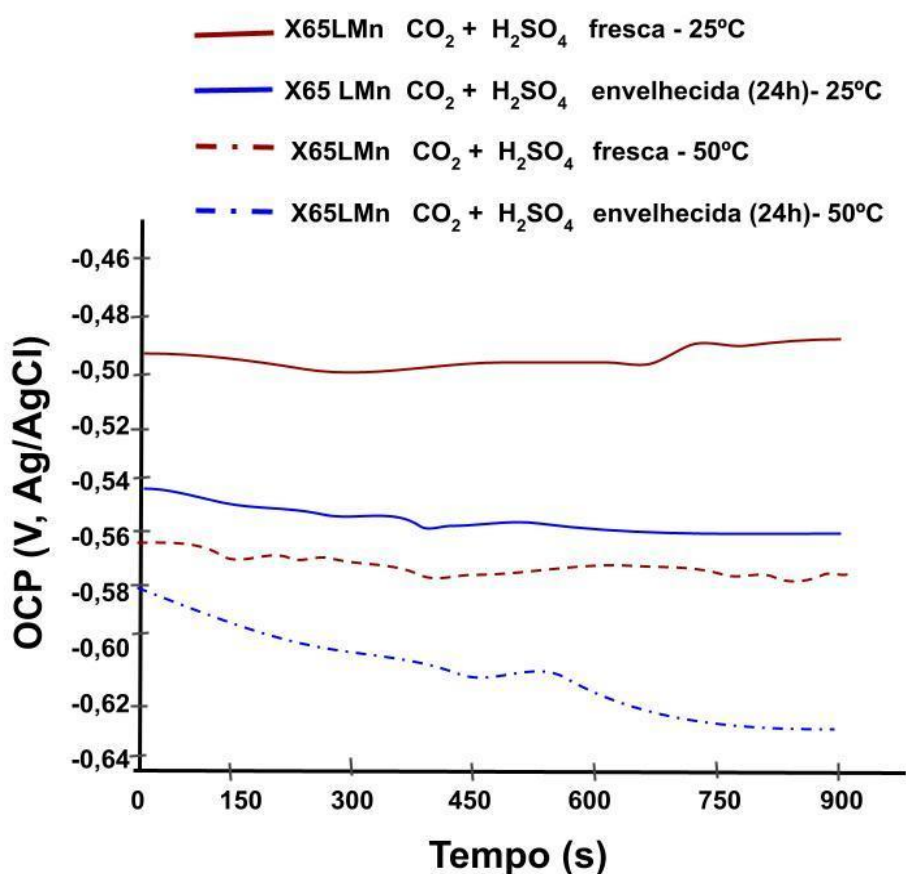
Os resultados desta etapa serão apresentados apenas para o aço X65LMn, que exibiu melhor desempenho, porém, os resultados dos ensaios para o aço X65E estão disponibilizados no anexo 1. Entretanto, quando pertinente, resultados selecionados obtidos com o aço X65E serão apresentados a título de comparação. Devido à alta resistividade do eletrólito e à área de exposição reduzida, os ensaios eletroquímicos foram realizados apenas na solução contendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Durante todo o período tanto a amostra como a região molhada ficaram em contato com atmosfera saturada em  $\text{CO}_2$ .

#### 5.11.1 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP) EM MICROCÉLULA DE GOTA SÉSSIL

Na figura 5.35 é apresentada a variação do OCP do aço X65LMn em água destilada-deionizada saturada com  $\text{CO}_2$  na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nas temperaturas de  $25^\circ\text{C}$  e  $50^\circ\text{C}$ , para a superfície fresca: apenas 15 minutos de exposição e durante os 15 minutos anteriores à complementação do período de 24h de molhamento, superfície envelhecida. Como mostra a figura, para todas as condições de exposição, os eletrodos apresentam OCP estável, indicando que atingiram estado estacionário. Na tabela 5.8 são resumidos os valores de OCP juntamente com os desvios associados às triplicatas, para efeito de comparação também estão sendo reapresentados os valores obtidos nos ensaios de imersão total para esse mesmo aço.

Considerando apenas os experimentos realizados com a microcélula de gota séssil, os resultados mostram que ocorre uma diminuição do OCP com o aumento do tempo de contato com a solução, e também com o aumento da temperatura. Comparando os resultados das duas montagens: célula convencional e gota séssil (tabela 5.8), verifica-se que os valores de OCP foram semelhantes, particularmente quando se compara com as amostras envelhecidas, o que indica que a nova montagem reproduz adequadamente a condição de exposição.

Figura 5.35- Variação do OCP para o aço X65LMn durante 15 minutos de exposição à solução aquosa saturada com  $\text{CO}_2$  na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nas temperaturas de  $25^\circ\text{C}$  e  $50^\circ\text{C}$ . Condições de exposição: superfície fresca (15 minutos de exposição) e superfície envelhecida (15 minutos anteriores ao período de 24h de molhamento). Ensaio realizado em microcélula de gota séssil.



Fonte: a autora.

Tabela 5.8 - Valores médios de OCP para o aço X65LMn após exposição à solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nas temperaturas de 25°C e 50°C. Condições de exposição: superfície fresca (15 minutos de exposição) e 24h de molhamento (superfície envelhecida). Ensaio realizado em microcélula de gota séssil. Para efeito de comparação, os valores de OCP obtidos após 30 minutos de imersão total em célula convencional também são apresentados.

Material	Meio avaliado	Célula convencional		Microcélula de gota séssil	
		Condição (30 minutos OCP)	OCP (V, ECS)	Condição (15 minutos de OCP)	OCP (V, Ag/ClAg)
Aço X65LMn	CO <sub>2</sub> (aq.) + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <b>25°C</b>	Imersão total	-0,537 ± 0,012	Superfície fresca	-0,496 ± 0,018
				Superfície envelhecida (24 h)	-0,546 ± 0,013
	CO <sub>2</sub> (aq.) + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <b>50°C</b>		-0,586 ± 0,011	Superfície fresca	-0,561 ± 0,010
				Superfície envelhecida (24 h).	-0,584 ± 0,007

Fonte: a autora.

De um modo geral, os valores obtidos nos ensaios com a microcélula de gota séssil são coerentes com os apresentados no item 5.5.1.1 “POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP)” (avaliados em célula convencional), e também com estudos disponíveis na literatura. Estudo realizado por Hoa (2019) sobre a corrosão do aço carbono em meio saturado com  $\text{CO}_2$  na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (500 ml  $\text{CO}_2$  (aq) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), pH1,9 e 25°C) mostrou potencial de - 540 mV vs. Ag/AgCl. Por sua vez, Keit (2003) avaliou a corrosão em solução aquosa saturada com  $\text{CO}_2$  (3%NaCl) para um aço X65 exposto a 22°C, 40°C e 60°C, os resultados mostraram queda do OCP com o aumento da temperatura: -599 mV (Ag/AgCl), -610 mV (Ag/AgCl) e -715 mV (Ag/AgCl), a 22°C, 40°C e 80°C, respectivamente (24 horas de exposição). Por ensaios de perda de massa Keit (2003) verificou maior taxa de corrosão para o aço exposto à condição de maior temperatura.

#### 5.11.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS) EM MICROCÉLULA DE GOTA SÉSSIL.

Na figura 5.36 ((a) e (b)) são apresentados os resultados dos ensaios de EIS para o aço X65LMn, realizados em microcélula de gota séssil em solução aquosa saturada com  $\text{CO}_2$  na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH = 1,0±0,1). Estão apresentados os diagramas obtidos para os ensaios realizados com superfície fresca (15 minutos de exposição ao eletrólito) e envelhecida (24 horas de exposição) nas temperaturas de 25°C e 50°C. Como já detalhado, diagramas com tempos de envelhecimento diferentes foram obtidos em um mesmo local, e a amostra foi mantida em atmosfera saturada com  $\text{CO}_2$  durante todo o período. Para os ensaios na condição “envelhecida”, o local ensaiado permaneceu umedecido pela solução utilizada no ensaio inicial (superfície fresca), de modo a simular um período de secagem após a condensação das gotas na superfície da tubulação de transporte de  $\text{CO}_2$ .

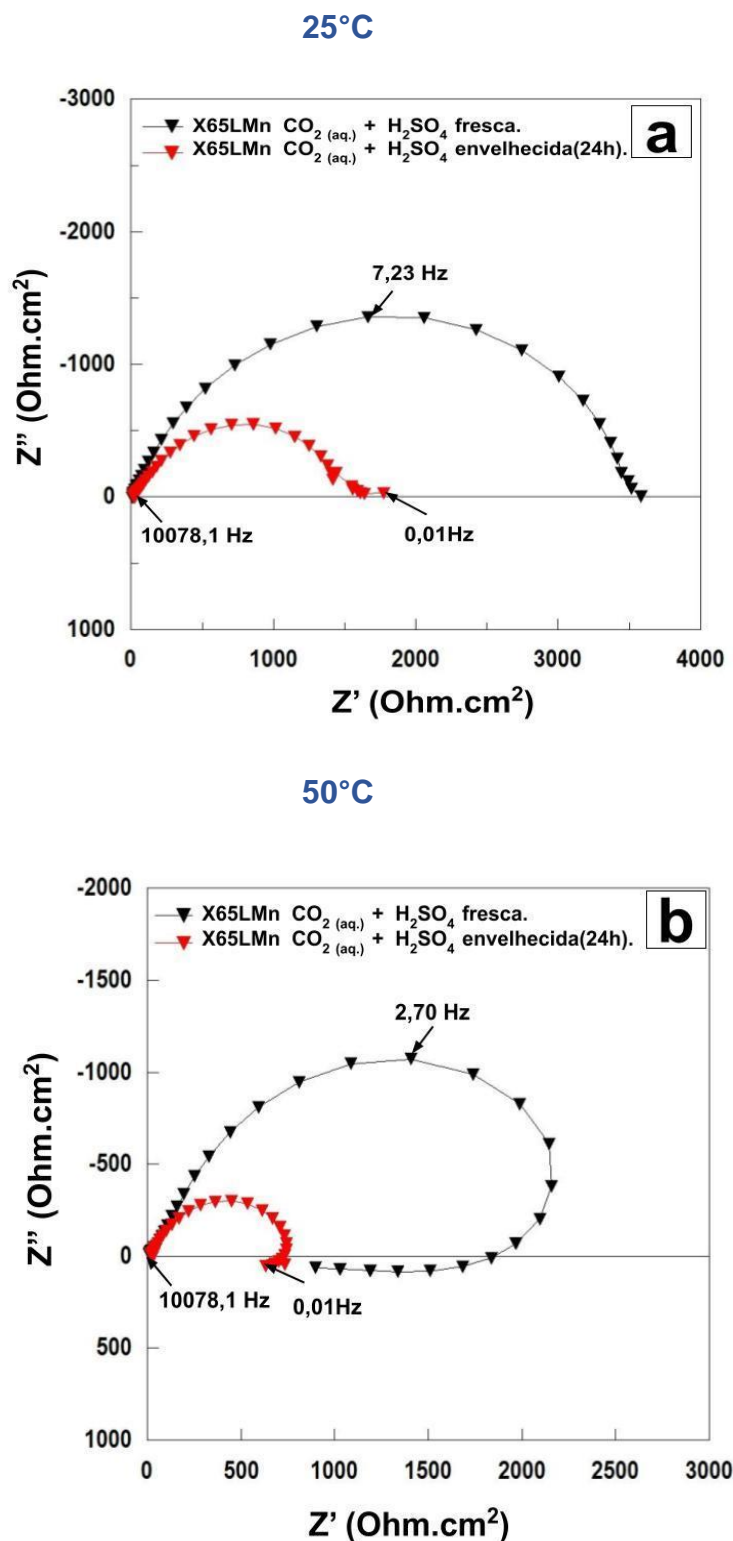
Os diagramas da figura 5.36 (a), obtidos a 25°C, são caracterizados por um único arco capacitivo achatado, enquanto os obtidos a 50°C, figura 5.36(b), exibem também um arco indutivo em BF. Entretanto, o aspecto altamente deformado do arco indutivo BF para o ensaio realizado a 50°C com a superfície fresca indica que o eletrodo não se encontrava em estado estacionário quando os pontos em baixas

frequências foram adquiridos. Considerando que para as duas temperaturas os diagramas foram adquiridos na mesma faixa de frequência, os resultados mostram cinética mais acelerada para os ensaios realizados a 50°C, já que as frequências características dos arcos capacitivos foram deslocadas para valores mais elevados nesta última temperatura.

Embora exibindo maiores valores de impedância, qualitativamente, os resultados apresentados na figura 5.36 foram semelhantes àqueles obtidos com a célula convencional (item 5.8.1). O aumento no módulo da impedância para os experimentos realizados com a microcélula de gota séssil pode ser atribuído à dificuldade em renovação do eletrólito durante à medida, levando ao aumento na concentração de íons na interface (SANTOS et al.,2021). Por sua vez, assim como nos ensaios realizados em célula convencional, o aumento da temperatura provocou diminuição no módulo de impedância.

Os resultados obtidos para o aço X65E apresentaram a mesma tendência e estão apresentados no anexo 1. A comparação dos diagramas da figura 5.36 com aqueles deste anexo mostra que, assim como nos ensaios com a célula convencional, os módulos de impedância para o aço X65E foram inferiores aos obtidos para o aço X65LMn em todas as condições avaliadas.

Figura 5.36- Diagramas de Nyquist para o aço X65LMn obtidos com a microcélula de gota séssil nas temperaturas de 25°C (a) e 50°C (b). Superfície fresca (após 15 minutos de contato com o eletrólito) e superfície envelhecida (24h com molhamento e secagem).



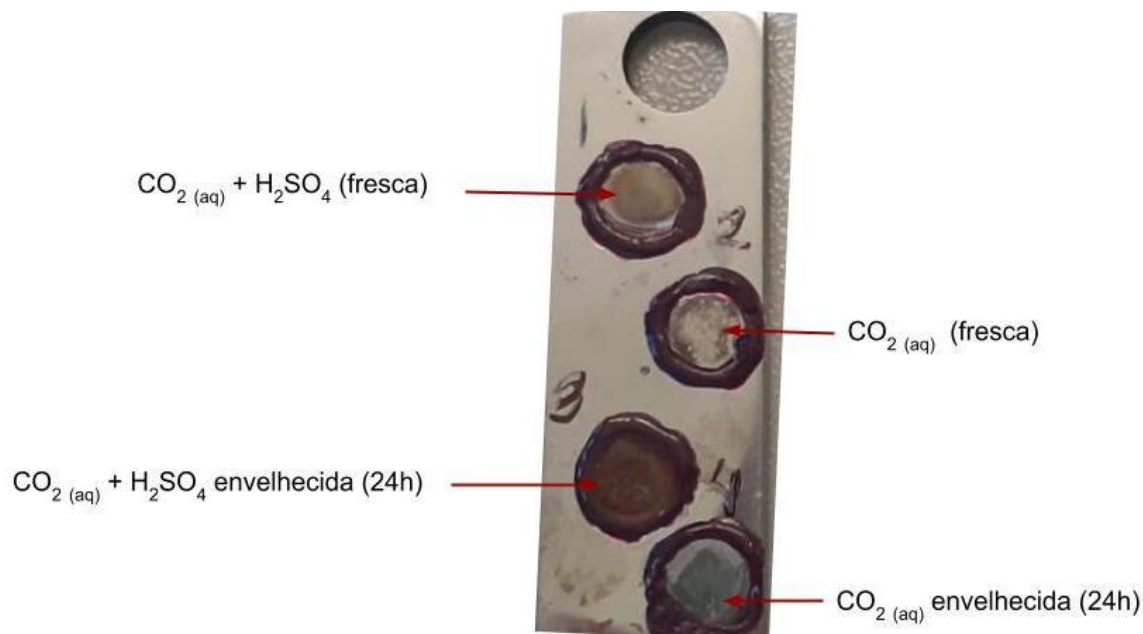
Fonte: a autora.

A análise das figuras 36(a) e (b) mostra ainda que, para as duas condições de temperatura investigadas, ocorreu queda no módulo de impedância quando o eletrodo permaneceu umedecido entre dois ensaios subsequentes (superfície envelhecida), muito embora, visivelmente, uma maior quantidade de produto de corrosão houvesse sido formada na amostra exposta por 24 horas, como pode ser observado na figura 5.37. Isso indica que as camadas de produtos de corrosão não apresentam características protetoras quando formadas na presença do contaminante  $H_2SO_4$ .

Na figura 5.37 é importante visualizar que as superfícies frescas (1-2) apresentam filme de produtos de corrosão bem finos, já as regiões expostas por 24h (superfícies envelhecidas) (figura 5.37 (3-4)) apresentam maiores quantidades de produtos de corrosão, indicando ação corrosiva continuada durante o período de secagem com exposição à atmosfera de  $CO_2$ . Na figura 5.37 é apresentada também uma comparação entre áreas expostas ao eletrólito apenas saturado com  $CO_2$  (aq.) (figura 5.37 (2-4)) e com adição de  $H_2SO_4$  (figura 5.37 (1-3)). Pode-se observar que as superfícies sem contaminante formam produtos de corrosão mais escuros, com coloração preta, e na presença do  $H_2SO_4$  os filmes formados são de coloração mais alaranjada. O aço X65E apresentou aspectos similares quanto à coloração e formação dos filmes de produtos de corrosão cujos resultados estão apresentados no anexo 1-



Figura 5.37- Fotografia da superfície do aço X65LMn após ensaios com microcélula de gota séssil na temperatura de 25°C. Superfície fresca (1-2) e superfície envelhecida/ 24h) (3-4). Na figura também são apresentadas regiões que entraram em contato apenas com o eletrólito saturado com CO<sub>2</sub>.



Fonte: a autora.

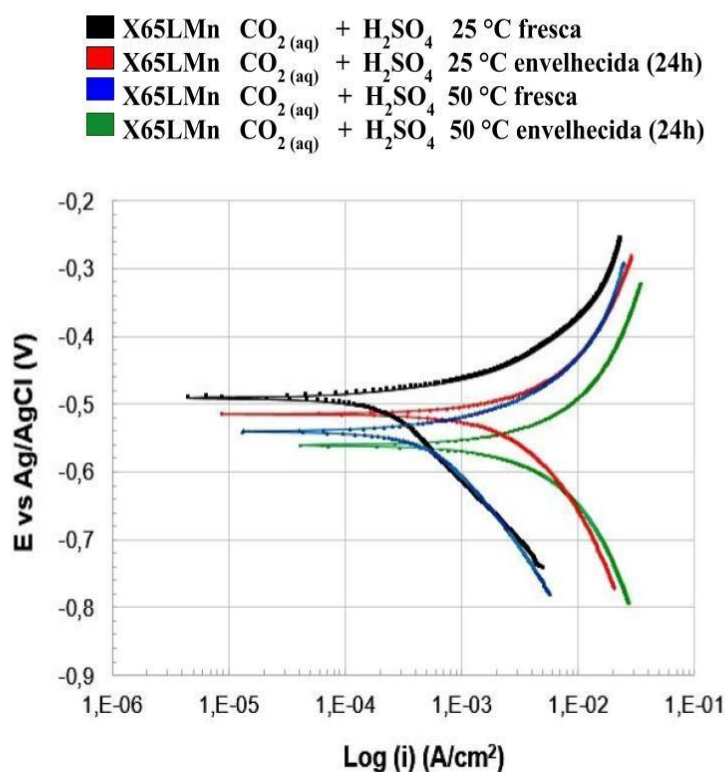
Na literatura, existem divergências quanto às propriedades protetoras dos produtos de corrosão formados em meios saturados com CO<sub>2</sub>, como também como estes produtos afetam a resistência à corrosão do aço na presença e ausência de contaminantes. Geralmente, os estudos de corrosão em meios contendo CO<sub>2</sub> são realizados por ensaios de perda de massa e de caracterização superficial (SUN et al., 2012), sendo reduzidos os trabalhos envolvendo técnicas eletroquímicas. Em ambientes apenas saturados com CO<sub>2</sub>, alguns autores associam o aumento da temperatura a uma maior facilidade para a formação de camadas de produtos de corrosão protetores. Estas podem reduzir a velocidade de corrosão, pois apresentam forte presença de carbonato de ferro (aspecto a ser discutido posteriormente no presente estudo). Porém, a formação deste produto é favorecida em fluxo de CO<sub>2</sub> puro, onde o pH da solução é mais elevado. Na presença de contaminantes que provocam redução do pH, as camadas formadas não são homogêneas, não oferecendo uma barreira protetora, além do mais a presença do ácido sulfúrico é fortemente associada ao desenvolvimento de corrosão localizada severa (HOA et al., 2019); (SUN et al., 2012).

MAHLOBO et al. (2017), por ensaios de perda de massa, verificaram que o aumento da concentração de  $\text{SO}_2$  em atmosfera de  $\text{CO}_2$  subcrítico (60 bar) aumenta a velocidade de corrosão do aço carbono. Os resultados mostraram que a taxa de corrosão aumentou gradualmente com a concentração de  $\text{SO}_2$ , aumentando também a incidência da corrosão por pites. Os autores reportam que a introdução de  $\text{SO}_2$  no ambiente subcrítico de  $\text{CO}_2$  forneceu íons sulfito que dificultam a formação de camadas protetoras, mesmo em superfícies metálicas passivas que contêm Cr e Ni (presentes como microligantes na composição do aço) e, no caso do aço carbono, formam produtos de corrosão de hidrato de sulfato de ferro, siderita e sulfato de ferro. Os estudos foram realizados com período de exposição de 336 horas, a  $25^\circ\text{C}$  e 60 bares de pressão. A formação desses produtos de corrosão pouco protetores identificados na literatura, pode justificar os resultados obtidos no presente estudo.

### 5.11.3 ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA EM MICROCÉLULA DE GOTA SÉSSIL

O estudo do comportamento eletroquímico com a microcélula de gota séssil foi complementado com a realização de ensaios de polarização potenciodinâmica. Na figura 5.38 são apresentadas as curvas obtidas a  $25^\circ\text{C}$  e  $50^\circ\text{C}$ , para o aço X65LMn em água destilada-deionizada saturada com  $\text{CO}_2$  com adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para os ensaios em superfície fresca e envelhecida (24h de exposição com secagem natural entre experimentos). Os ensaios foram realizados nas temperaturas de  $25^\circ\text{C}$  e de  $50^\circ\text{C}$  e após o registro do OCP por 15 minutos. Como descrito em materiais e métodos, as curvas foram obtidas no intervalo de potencial de - 250 mV vs. OCP a + 250 mV vs OCP a uma taxa de varredura de 1 mV/s no sentido anódico. Os ensaios foram realizados por triplicata para cada condição.

Figura 5.38 - Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço X65LMn em água destilada-deionizada desareada e com saturação de  $\text{CO}_2$  na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Temperaturas de  $25^\circ\text{C}$  e  $50^\circ\text{C}$ . Superfície fresca (15 minutos de exposição) e envelhecida (24h de exposição com secagem natural). Realizados em microcélula de gota séssil. Amostra em contato com atmosfera saturada com  $\text{CO}_2$  durante todo o período.



Fonte: a autora.

Os resultados apresentados na Figura 5.40 mostram que:

- O potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) torna-se menos nobres (potenciais mais negativos) com o aumento da temperatura ( $50^\circ\text{C}$ ). Este comportamento foi observado tanto em superfície fresca quanto na presença do filme de produtos de corrosão após 24 horas de exposição.
- As curvas de polarização anódica do aço X65LMn apresentaram-se despolarizadas com o aumento de temperatura ( $50^\circ\text{C}$ ). Esse comportamento foi observado tanto em superfície fresca quanto na presença do filme de produtos de corrosão após 24 horas de exposição.

- Quando comparadas as superfícies fresca e envelhecida (com precipitação de produtos de corrosão), as curvas foram despolarizadas para a condição envelhecida, concordando com a diminuição nos valores de módulo de impedância reportada anteriormente.

A tabela 5.8 apresenta os valores das densidades de corrente anódica ( $i_{an+50mV}$ ) e catódica ( $i_{cat-50mV}$ ) a, respectivamente, ( $E_{corr+50 mV}$ ) e ( $E_{corr-50 mV}$ ), extraídos das curvas de polarização. Como subsídio para comparação e discussão, são apresentados também os valores obtidos com a célula convencional para os dois aços e também para o aço X65E com a microcélula de gota séssil. O conjunto dos resultados apresentados mostra que:

- ✓ Considerando os resultados obtidos com a microcélula nas temperaturas de 25°C e 50°C constata-se um aumento de ( $i_{an+50mV}$ ) e ( $i_{cat-50mV}$ ) com a temperatura, independentemente do tipo de aço e da condição da superfície (fresca ou envelhecida). Essa resposta está de acordo com o comportamento observado com a célula convencional e também com a tendência determinada nos ensaios com EIS com a microcélula.
- ✓ Considerando a mesma temperatura e condição do eletrodo (fresco ou envelhecido), verifica-se uma despolarização tanto das reações anódicas como catódicas para o aço X65E, confirmando a maior suscetibilidade desse aço à corrosão já verificada nos ensaios com a célula convencional.
- ✓ Finalmente, ao comparar os valores para a célula convencional com aqueles obtidos com a microcélula de gota séssil em superfície envelhecida (condições tidas como semelhantes a partir dos valores de OCP, tabela 5.9), observa-se uma tendência geral para a polarização das reações anódicas e despolarização das reações catódicas.

Globalmente, as tendências observadas nos ensaios com a microcélula de gota séssil foram concordantes com aquelas obtidas com a célula tradicional, tanto no que diz respeito ao efeito da temperatura sobre a cinética das reações interfaciais como na identificação de uma maior suscetibilidade à corrosão do aço X65E quando comparado ao X65LMn. Por outro lado, ao comparar os valores obtidos com as duas

metodologias, verificou-se uma tendência geral de polarização das reações anódicas, despolarização da reação catódica e aumento no módulo de impedância para os testes realizados com a microcélula de gota séssil. A polarização da reação anódica pode estar associada ao volume restrito de eletrólito para esta montagem, o que tenderia a proporcionar uma saturação na interface, com o pequeno volume de água não sendo capaz de solubilizar os íons formados. Chong Sun et al. (2018) avaliaram o efeito do teor de água no comportamento à corrosão do aço X65 em ambiente supercrítico saturado com  $\text{CO}_2$  na presença de contaminantes  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-H}_2\text{S-SO}_2$ , para poder avaliar o efeito do  $\text{H}_2\text{O}$  ensaios de perda de massa foram realizados na presença de 200, 500, 1000, 1500, 2000 e 4333 ppmv, as condições dos ensaios foram a 10 MPa e  $50^\circ\text{C}$  e 72 horas de exposição. Os resultados mostraram que a taxa de corrosão aumentou acentuadamente com o aumento gradual do teor de água. Assim, quando o teor de água foi de 200 ppmv a taxa de corrosão foi de 0,0036 mm/a, aumentando para 1500 ppmv foi de 0,0224 mm/a e ao adicionar a quantidade limite de 4333 ppmv 0,5546 mm/a. O volume de eletrólito utilizado com a célula convencional (tipo balão) empregada no presente estudo foi de aproximadamente 500ml, para uma área do eletrodo exposta de  $1\text{cm}^2$ . Por sua vez, com a microcélula de gota séssil foi empregada uma seringa de 3ml de volume total, a qual tinha o êmbolo pressionado até formar uma gota sobre a região a ser analisada. Embora o dispositivo utilizado não permitisse controlar com exatidão o volume de eletrólito utilizado nos ensaios com a microcélula de gota séssil, certamente este foi inferior a 0,5 ml. Assim, mesmo considerando a redução na área exposta (“área aproximada de  $0,28\text{ cm}^2$ ”), a relação volume da solução/área exposta é muito superior na célula tradicional, garantindo maior quantidade de água livre para solubilizar os produtos de oxidação, e contribuindo para a maior intensidade dos processos anódicos. Como previamente mostrado, no potencial de circuito aberto a etapa controladora da reação de corrosão é a reação anódica (item 5.8.2 e figura 5.25), portanto, a maior polarização desta reação na microcélula de gota séssil explica o aumento da impedância verificado nesta montagem quando comparado à célula convencional. Por sua vez, a despolarização das reações catódicas pode ser atribuída à atmosfera saturada em  $\text{CO}_2$ , que exerce um efeito sobre a reação catódica devido à acidificação contínua do eletrólito.

Tabela 5.9 – Densidades de corrente anódica ( $i_{an+50mV}$ ) e catódica ( $i_{cat-50mV}$ ) extraídas das curvas de polarização potenciodinâmica, em, respectivamente, ( $E_{corr+50mV}$ ) e ( $E_{corr-50mV}$ ) para os aços X65E e X65LMn em solução aquosa saturada com  $CO_2$  com a adição de  $H_2SO_4$ . Ensaio realizado com a microcélula de gota séssil a 25°C e 50°C. Como referência também são apresentados os valores obtidos com a célula convencional na mesma solução.

Material	Temperatura	$i_{an} (A/cm^2) (E_{corr} + 50 mV)$			$i_{cat} (A/cm^2) (E_{corr} - 50 mV)$		
		$CO_2 + H_2SO_4$ (célula convencional)	$CO_2 + H_2SO_4$ (célula de gota séssil) Superfície fresca	$CO_2 + H_2SO_4$ (célula de gota séssil) Superfície envelhecida	$CO_2 + H_2SO_4$ (célula convencional)	$CO_2 + H_2SO_4$ (célula de gota séssil) Superfície fresca	$CO_2 + H_2SO_4$ (célula de gota séssil) Superfície envelhecida
X65E	25° C	$7,26 \times 10^{-3}$	$6,30 \times 10^{-3}$	$6,20 \times 10^{-3}$	$-2,55 \times 10^{-3}$	$-3,03 \times 10^{-3}$	$-5,88 \times 10^{-3}$
	50° C	$9,05 \times 10^{-3}$	$9,94 \times 10^{-3}$	$9,99 \times 10^{-3}$	$-5,82 \times 10^{-3}$	$-6,94 \times 10^{-3}$	$-6,98 \times 10^{-3}$
X65LMn	25° C	$4,11 \times 10^{-3}$	$3,91 \times 10^{-4}$	$3,42 \times 10^{-3}$	$-8,12 \times 10^{-4}$	$-2,56 \times 10^{-3}$	$-5,65 \times 10^{-3}$
	50° C	$5,80 \times 10^{-3}$	$4,32 \times 10^{-3}$	$6,90 \times 10^{-3}$	$-4,94 \times 10^{-3}$	$-3,64 \times 10^{-3}$	$-6,17 \times 10^{-3}$

Fonte: a autora

#### 5.11.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE CORROSÃO APÓS OS ENSAIOS COM A MICROCELULA DE GOTA SÉSSIL

Para a caracterização dos produtos de corrosão formados na superfície do aço X65LMn exposto à microcélula de gota séssil foram utilizados corpos de prova polidos (1  $\mu\text{m}$  com pasta de diamante). Estes foram expostos por 1h e por 24h, com período de molhamento e secagem, à solução aquosa saturada com  $\text{CO}_2$  na presença e ausência de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . As exposições foram realizadas utilizando a mesma montagem empregada para os ensaios com a microcélula de gota séssil nas temperaturas de  $25^\circ\text{C}$  e  $50^\circ\text{C}$ , e as amostras permaneceram em contato com a atmosfera saturada com  $\text{CO}_2$  durante todo o período de exposição. Após o término dos ensaios as amostras foram retiradas, lavadas com água destilada e álcool, secas e caracterizadas.

##### 5.11.4.1 CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL POR MO E MEV

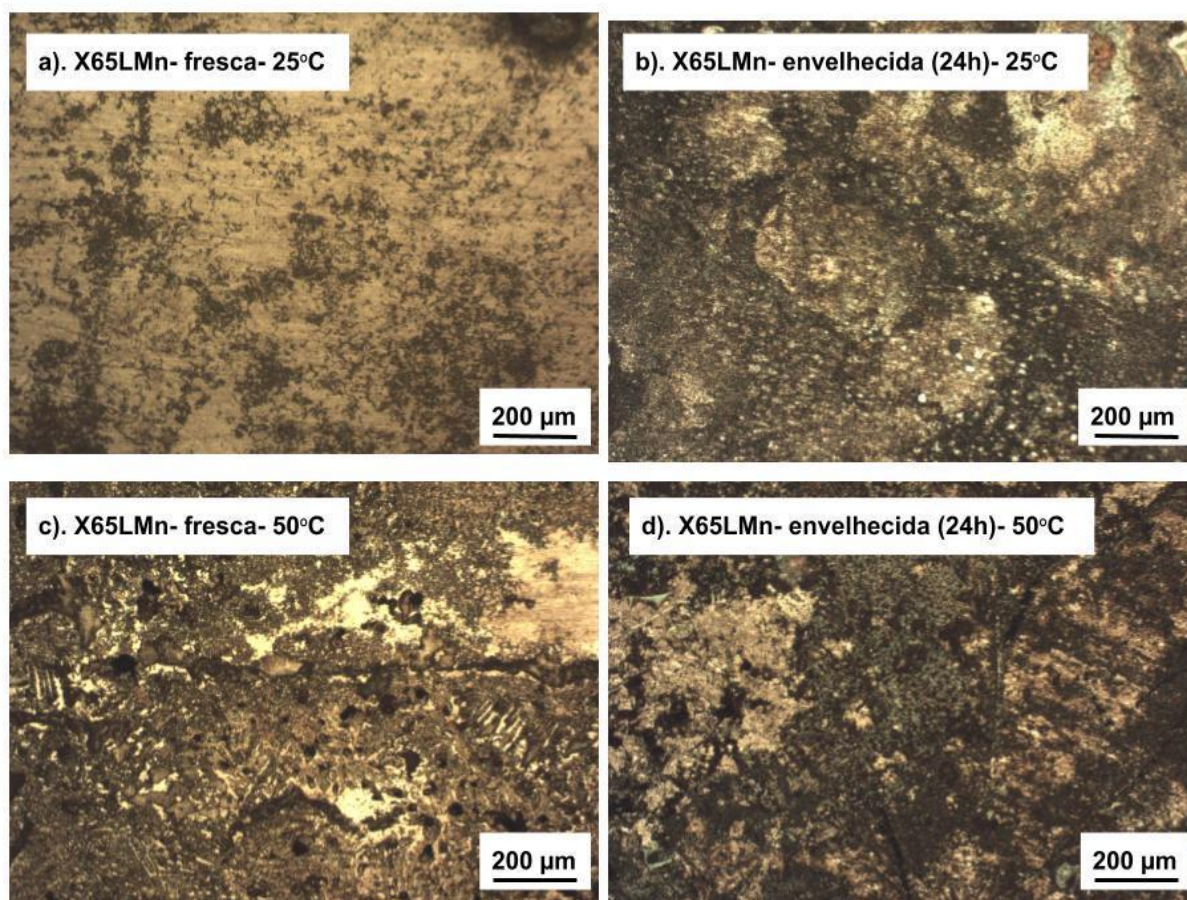
###### 5.11.4.1.1 Solução aquosa saturada com $\text{CO}_2$

As figuras 5.39 e 5.40 exibem, respectivamente, imagens obtidas por MO e MEV para a superfície fresca (1h, para simular o tempo aproximado de um ensaio de impedância considerando o tempo necessário para estabilização do OCP) e envelhecida (24h no tempo total, com período de simulação de secagem após exposição inicial durante 1 hora) do aço X65LMn após exposição à solução de água destilada e deionizada saturada com  $\text{CO}_2$  nas temperaturas de  $25^\circ\text{C}$  (figura 5.39 (a-b) e 5.40 (a-b)) e  $50^\circ\text{C}$  (figura 5.39 (c-d) e 5.40 (c-d)).

As imagens mostram baixa intensidade de ataque para a condição de exposição a  $25^\circ\text{C}$ , muito embora a MO da amostra envelhecida (figura 5.39 (b)) apresente leve escurecimento. A elevação da temperatura do ensaio para  $50^\circ\text{C}$  provocou aumento da intensidade do ataque, resultando na precipitação de produtos de corrosão (figuras 5.39 (c-d) e 5.40(c-d)), porém em pequena quantidade, como melhor evidenciado nas imagens por MEV da figura 5.40. No

geral as superfícies das amostras mantiveram aspecto brilhante, e o ataque não foi intenso.

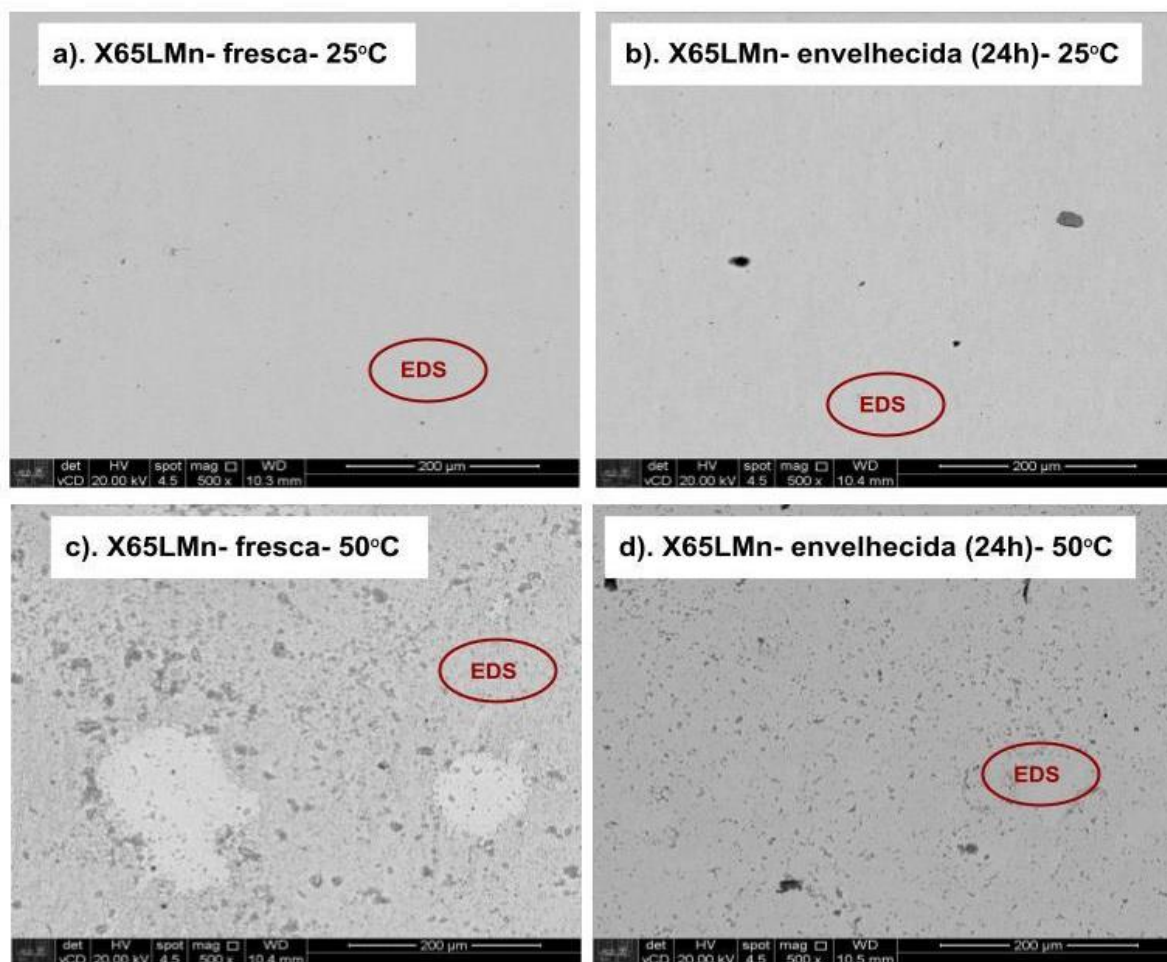
Figura 5.39 – Imagens por MO da superfície do aço X65LMn após 1h de contato (superfície fresca) (a) e (c) e 24h de contato com período de secagem intermitente (superfície envelhecida) (b) e (d) com solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub>. Ensaios realizados em microcélula de gota séssil nas temperaturas de 25°C (a) e (b) e 50°C (c) e (d).



Fonte: a autora.



Figura 5.40 – Micrografias por MEV da superfície do aço X65LMn após 1h de contato (superfície fresca) (a) e (c) e 24h de contato com período de secagem intermitente (superfície envelhecida) (b) e (d) com solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub>. Ensaios realizados em microcélula de gota séssil nas temperaturas de 25°C (a) e (b) e 50°C (c) e (d).

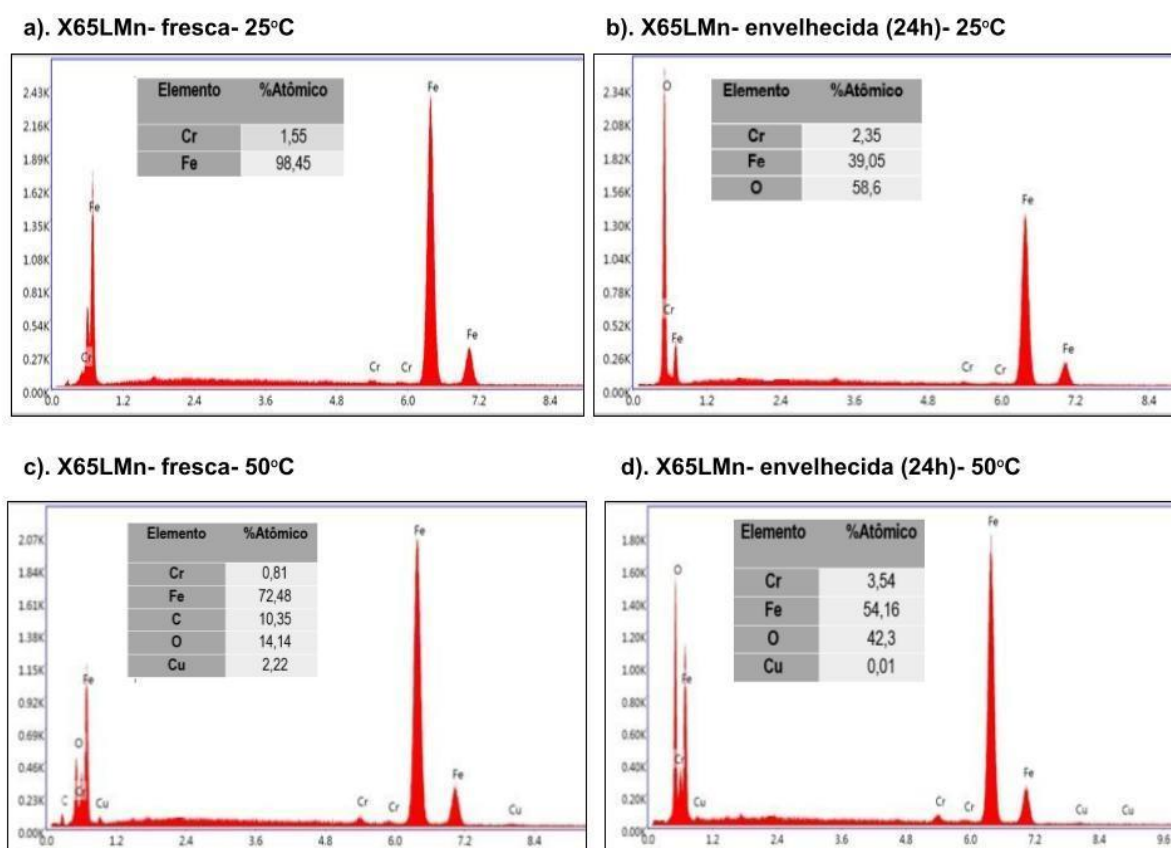


Fonte: a autora.

Análises por EDS foram realizadas nas regiões delimitadas nas micrografias da figura 5.40, cujos espectros estão apresentados na figura 5.41. Os espectros para as amostras ensaiadas a 25°C (figura 5.41 (a) e (b)) apresentaram a presença de Fe e Cr, indicando enriquecimento superficial nesse último elemento. Resultado semelhante foi obtido para os ensaios realizados com a célula convencional, e que foi descrito como uma das possíveis razões para o aço X65LMn apresentar maior resistência à corrosão quando comparado ao aço X65E (item 5.5.2). Para a amostra ensaiada durante 24h houve também um pico intenso de O, indicando a formação de produtos de corrosão. Para os

ensaios realizados a 50°C, os espectros mostraram em superfície fresca a presença dos elementos: Cr, Fe e O já na superfície exposta por 24h os espectros apresentaram Cr, Fe, Cu e O. A presença de oxigênio indica a formação de produtos de corrosão na superfície. Apenas na amostra fresca ensaiada a 50°C foi detectada a presença de C, o que poderia ser associado à formação de carbonato.

Figura 5.41 – Espectros EDS para o aço X65LMn após 1h de contato (superfície fresca) (a) e (c) e 24h de contato com período de secagem intermitente (superfície envelhecida) (b) e (d) com solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub>. Ensaios realizados em célula de gota séssil nas temperaturas de 25°C (a) e (b) e 50°C (c) e (d).



Fonte: a autora.

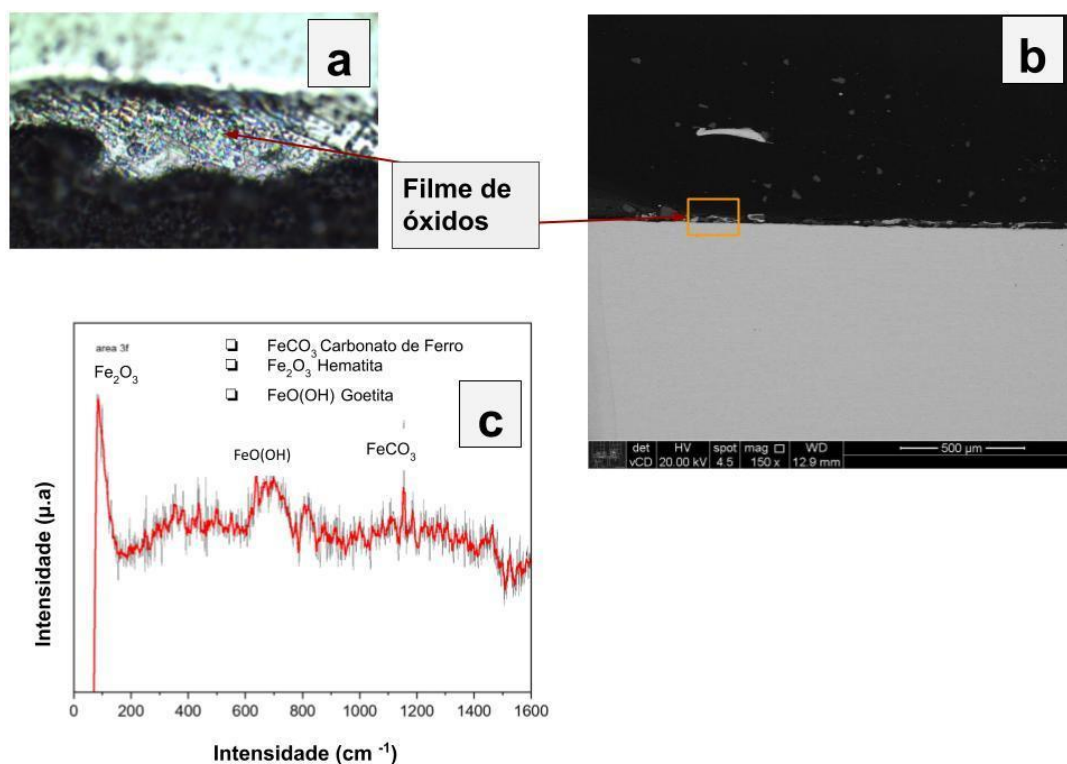
Para o conjunto de amostras cujos resultados estão sendo apresentados neste item, apenas aquela envelhecida a 50°C apresentou a formação de uma camada mais espessa de produtos de corrosão, cuja composição pôde ser

explorada utilizando outras técnicas. Na figura 5.42 são apresentadas micrografias por microscópio confocal Raman (a) e por MEV (b) da seção transversal dessa amostra. A micrografia por MEV mostra a formação de um filme fino e descontínuo (figura 5.42 (b)), na qual está identificada a região analisada por microscopia Raman (figura 5.42(a)). O espectro Raman (figura 5.44(c)) mostrou predominantemente a presença de hematita e de picos não muito definidos e que foram atribuídos ao carbonato de ferro e à goetita.

A goetita é um oxi-hidróxido de Fe caracterizado por apresentar forma de agulha, e, de acordo com Barradas (2020) é o produto de corrosão do Fe capaz de produzir camadas protetoras em aços patináveis. Por outro lado, o carbonato de ferro tem sido reportado na literatura como um produto de corrosão desejável, posto que forma filmes aderentes que oferecem uma barreira protetora ao aço carbono. Porém, a formação deste composto é favorecida em temperaturas elevadas e em pHs próximos à neutralidade, como atestam diversos trabalhos da literatura. Nazari et al. (2010) avaliaram o efeito da temperatura (55°C-85°C) e do pH in situ sobre a composição e morfologia dos produtos de corrosão do aço X70 na presença de CO<sub>2</sub>. Os autores reportaram a formação de uma camada de carbonato de ferro (FeCO<sub>3</sub>) cuja compacidade e capacidade protetora aumentou com a temperatura, apresentando condições ótimas de proteção quando formada a 85°C e pH = 6,5 (NAZARI et al., 2010). Resultados semelhantes foram reportados por Rizzo et al. (2020) para o aço carbono 1Cr. Por meio de ensaios eletroquímicos e caracterização por tomografia de Raios-X, os autores identificaram que a camada de FeCO<sub>3</sub> apresentou-se mais uniforme e protetora quando formada a 80°C quando comparada à camada formada a 40°C (RIZZO et al. 2020). Os autores reportaram também que a camada formada a 40°C apresentou-se porosa, favorecendo o desenvolvimento de corrosão localizada, enquanto a amostra exposta a 80°C apresentou corrosão uniforme (RIZZO et al. 2020). Destaca-se que nos dois estudos o tempo de exposição foi mais longo que o adotado no presente estudo, 72h por Nazari et al. (2010) e 18 dias por Rizzo et al. (2020).

Os resultados obtidos no presente estudo indicam a formação lenta de produtos de corrosão classificados como protetores, muito provavelmente pela temperatura de exposição ser inferior àquela associada à condição otimizada de precipitação. Para o aço X65E, a caracterização por Raman também apresentou picos de carbonato de ferro, goetita e hematita, que foram, no entanto, menos intensos que os apresentados pelo aço X65LMn, o que é consequência da formação de um filme de produtos de corrosão menos uniforme (resultados apresentados no anexo 1).

Figura 5.42 – Micrografias da seção transversal do filme formado na superfície do aço API 5L X65LMn após ensaio durante 24h com a microcélula de gota sésil em água destilada deionizada saturada com  $\text{CO}_2$  a  $50^\circ\text{C}$ : (a) Micrografia em microscópio confocal Raman; (b) Micrografia MEV do filme de produtos de corrosão com identificação da região analisada; (c) Espectro Raman com identificação dos picos.



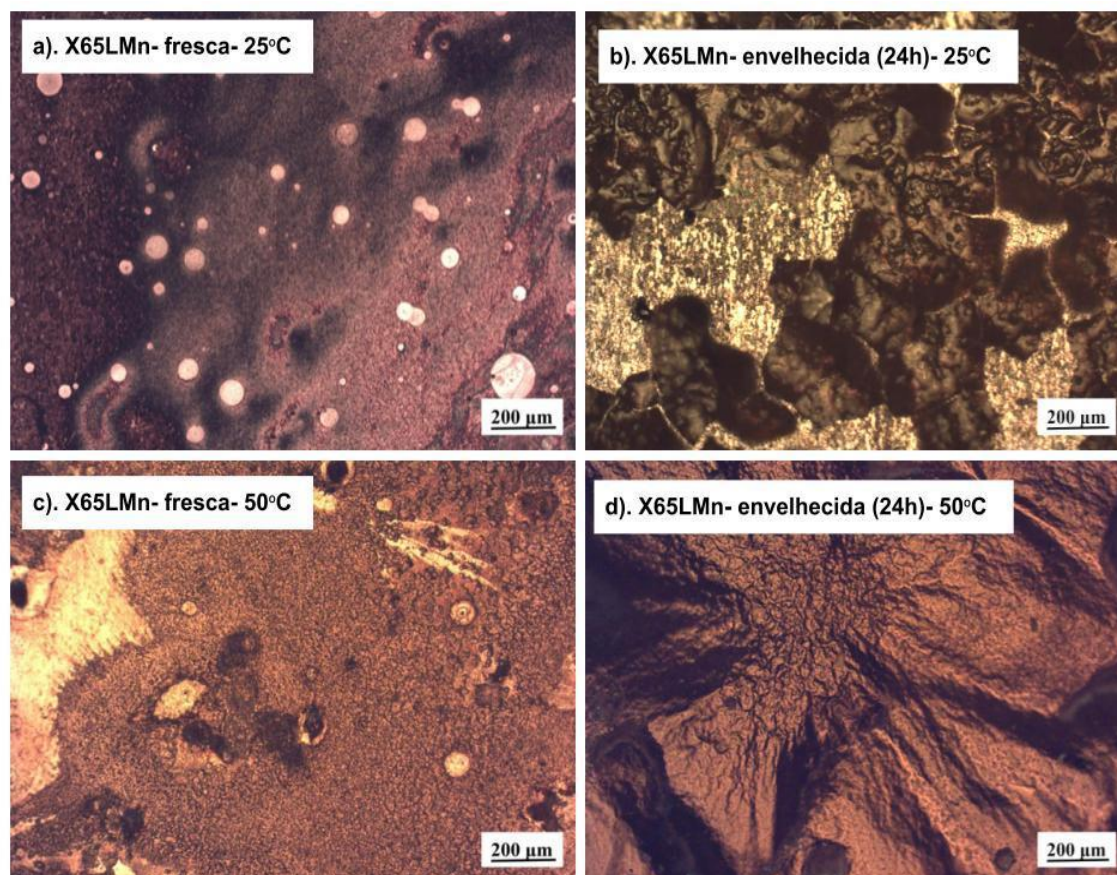
Fonte: a autora.

#### 5.11.4.1.2 Solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> com adição de ácido sulfúrico (pH = 1,0)

Na figura 5.43 são apresentadas as imagens por MO da superfície do aço X65LMn após 1 h de exposição (superfície fresca), e após 24h de exposição com simulação de processo de secagem (superfície envelhecida) à solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> com adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. São apresentadas imagens de ensaios realizados a 25°C (figuras 5.43 (a-b)) e 50°C (figuras 5.43 (c-d)). A micrografia da superfície fresca exposta a 25°C mostra a ocorrência de ataque localizado incipiente (figura 5.43(a)). Porém, para as demais condições, uma camada escura e espessa de produtos de corrosão foi formada, mostrando corrosão generalizada da superfície, que foi mais intensa para os ensaios realizados a 50°C, e que se intensifica após o período das 24h de exposição (superfícies envelhecidas). A comparação entre as figuras 5.39 (sem contaminante) e 5.43 (com ácido sulfúrico) mostra grande intensificação do processo corrosivo quando o contaminante foi adicionado à solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub>.

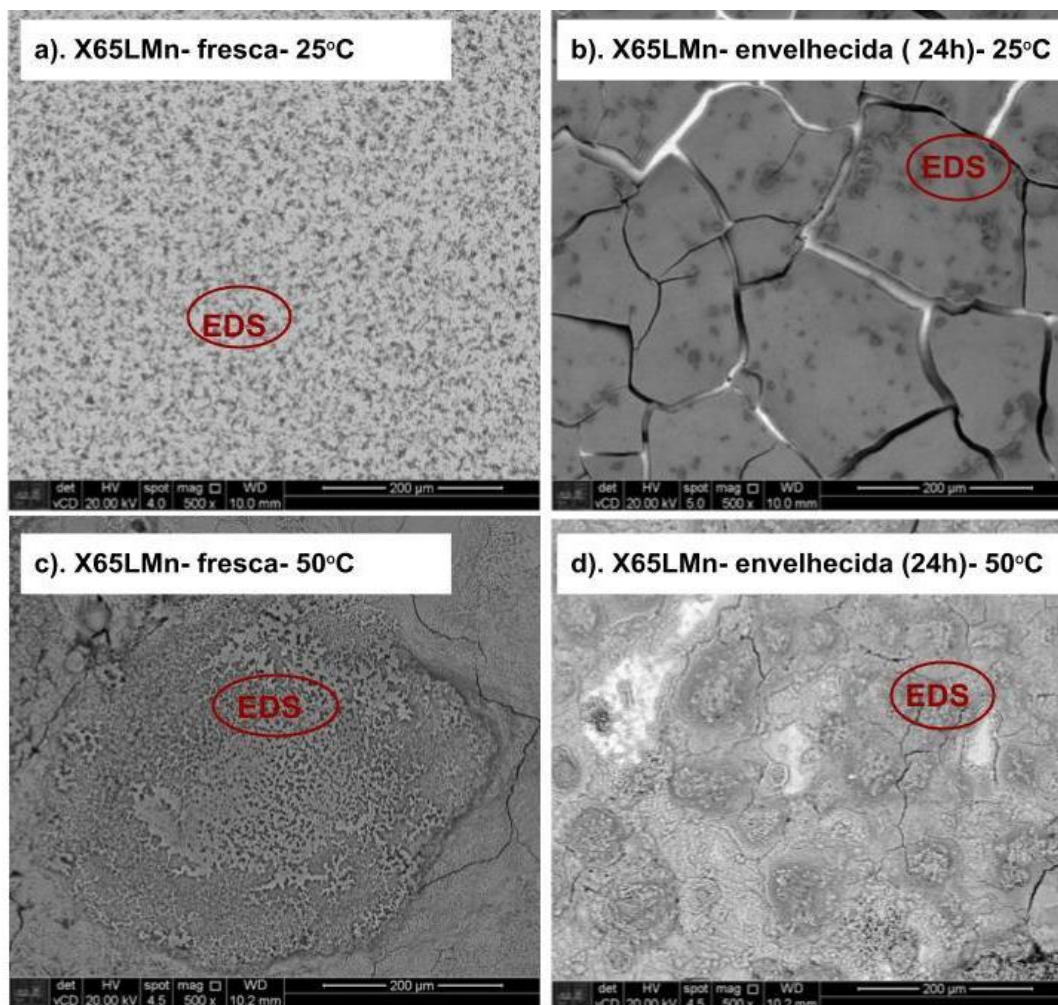
A figura 5.44 exibe as micrografias por MEV das mesmas amostras apresentadas na figura 5.45. As imagens mostram que as camadas de produto de corrosão formadas nas superfícies envelhecidas (figuras 5.44 (b) e (d)) apresentam rachaduras com aparência de lama seca, indicando características pouco protetoras. As análises por EDS apresentadas na figura 5.45, além de Fe e O, mostraram que os produtos de corrosão são ricos em S, o qual não foi detectado apenas na amostra exposta durante 1h a 25°C, quando o processo corrosivo ainda era incipiente.

Figura 5.43 – Imagens por MO da superfície do aço X65LMn após 1h de contato (superfície fresca) (a) e (c) e 24h de contato com período de secagem intermitente (superfície envelhecida) (b) e (d) com solução aquosa saturada com  $\text{CO}_2$  com adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH =1). Ensaios realizados em microcélula de gota séssil nas temperaturas de 25°C (a) e (b) e 50°C (c) e (d).



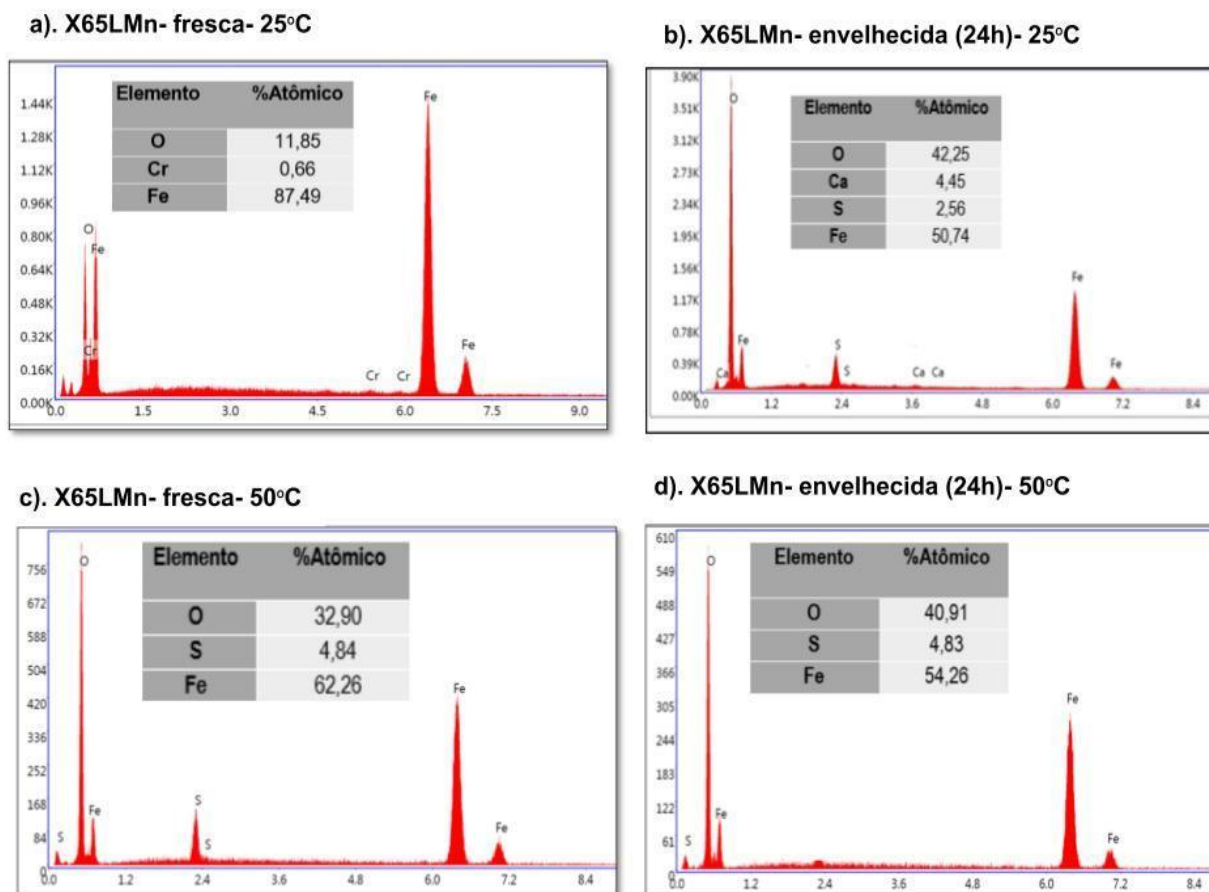
Fonte: a autora.

Figura 5.44 – Micrografias MEV da superfície do aço X65LMn após 1h de contato (superfície fresca) (a) e (c) e 24h de contato com período de secagem intermitente (superfície envelhecida) (b) e (d) com solução aquosa saturada com  $\text{CO}_2$  com adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH =1). Ensaios realizados em microcélula de gota séssil nas temperaturas de 25°C (a) e (b) e 50°C (c) e (d)



Fonte: a autora.

Figura 5.45 – Espectros EDS para o aço X65LMn após 1h de contato (superfície fresca) (a) e (c) e 24h de contato com período de secagem intermitente (superfície envelhecida) (b) e (d) com solução aquosa saturada com  $\text{CO}_2$  na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH = 1,0). Ensaios realizados em microcélula de gota sésil nas temperaturas de 25°C (a) e (b) e 50°C (c) e (d).



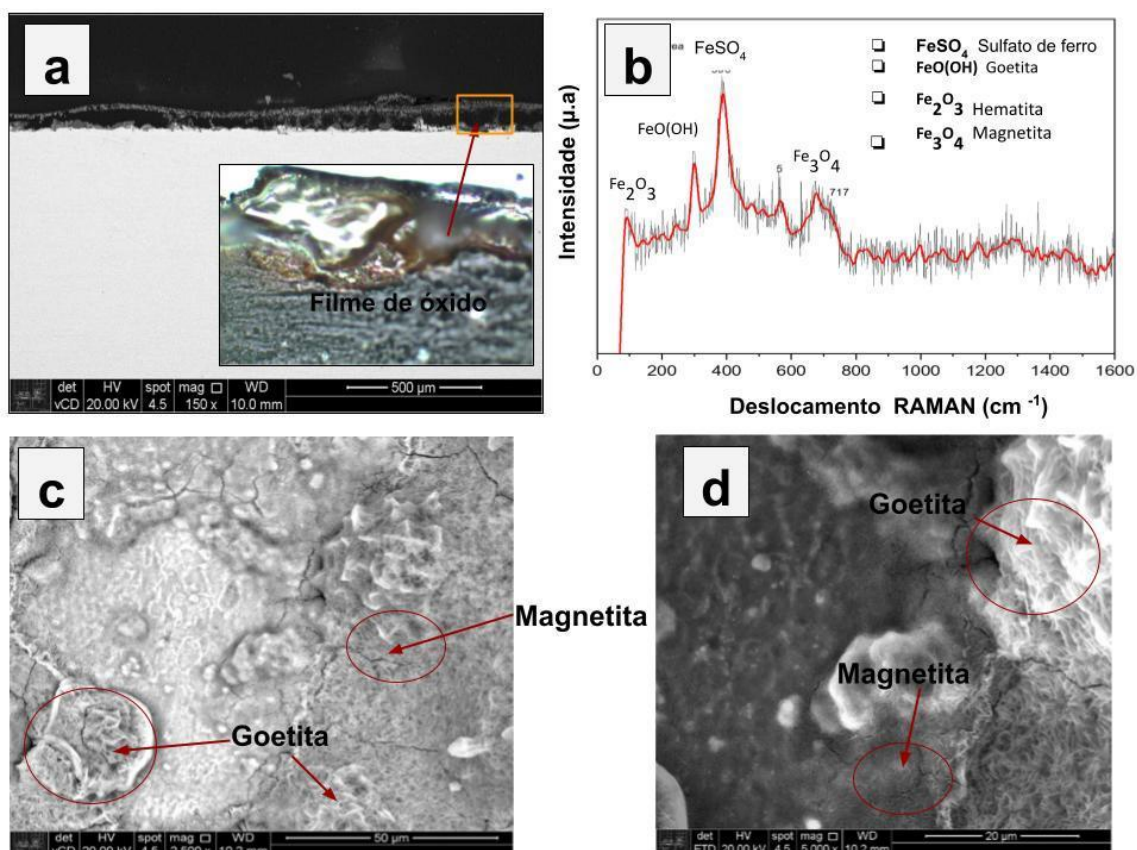
Fonte: a autora.

A espectroscopia Raman foi utilizada para a identificação dos produtos de corrosão formados durante a exposição do aço X65LMn à solução aquosa saturada com  $\text{CO}_2$  com adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  utilizando a microcélula de gota sésil. São apresentados os resultados obtidos a 50°C para a amostra envelhecida (24h de exposição com secagem intermitente), que formou uma camada mais espessa de produtos de corrosão. Micrografias (MO e MEV) e caracterização por espectroscopia Raman da seção transversal desta amostra estão apresentados na figura 5.48.



A micrografia por MEV na figura 5.46(a) mostra a formação de uma camada espessa (com aproximadamente 70  $\mu\text{m}$  de espessura) e uniforme de produtos de corrosão. A inserção por MO nesta mesma figura mostra a região analisada por espectroscopia Raman, cujo espectro está apresentado na figura 5.48(b), e no qual foram identificados os seguintes compostos:  $\text{FeSO}_4$  (sulfato de ferro),  $\text{FeOH(OH)}$  (goetita),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematita) e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita). Finalmente, nas micrografias das figuras 5.46(c) e (d) são apresentados detalhes de regiões associadas à magnetita e a goetita.

Figura 5.46 – Micrografias por MO e MEV da seção transversal do filme de produtos de corrosão formado sobre a superfície do aço X65LMn após ensaio durante 24h (superfície envelhecida) em água destilada deionizada saturada com  $\text{CO}_2$  na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (a); espectro Raman com indexação dos picos (b); micrografias por MEV de regiões com a presença de goetita e magnetita (c) e (d). Ensaios realizados com a microcélula de gota a sésil a  $50^\circ\text{C}$ .



Fonte: a autora.

A investigação da natureza dos filmes de produtos de corrosão é importante, pois, dependendo das condições, pode-se formar camadas com propriedades protetoras, diminuindo a intensidade do processo corrosivo (CORNEL & SCHWERMANN; 2003). Porém, a estabilidade e propriedades dos produtos de corrosão podem ser afetadas por variações no período de exposição, pH do meio, temperatura, variações da pressão, dentre outras variáveis (CORNEL & SCHWERMANN, 2003). Um dos contaminantes mais comuns no fluxo de  $\text{SCCO}_2$  é o  $\text{SO}_2$ , que leva à formação de ácido sulfúrico, formando produtos de corrosão pouco protetores (YEVTUSHENKO et al., 2015). Os aços ARBL podem ser suscetíveis às intempéries em geral, e à corrosão localizada em eletrólitos ácidos, por isso, é importante o controle das impurezas e da umidade no fluxo de  $\text{CO}_2$  para evitar a corrosão dentro dos dutos de transporte (YEVTUSHENKO et al., 2015).

Zenga & Li (2020) estudaram a influência do  $\text{SO}_2$  na corrosão e na suscetibilidade à corrosão sob tensão de dutos de transporte de  $\text{CO}_2$  supercrítico, em aço ARBL X65 a  $45^\circ\text{C}$ , 10MPa, 120h em presença de  $\text{O}_2$  e variação da concentração  $\text{SO}_2$  (0 e 100ppm) na ausência e presença de fluxo (100 rpm). Na ausência de  $\text{SO}_2$  foram formados produtos de corrosão de coloração marrom claro e na presença do  $\text{SO}_2$  os produtos formados foram de cor vermelha escura e as superfícies apresentaram corrosão severa. Os resultados obtidos por análises por MEV- EDS e a identificação por DRX indicam que na ausência do  $\text{SO}_2$  foram formados óxidos e carbonato de ferro, já na presença de  $\text{SO}_2$  foram encontrados oxihidróxido de ferro ( $\text{FeOOH}$ ), carbonato de ferro ( $\text{FeCO}_3$ ) e sulfato de ferro ( $\text{FeSO}_4$ ). A adição de 100 ppm de  $\text{SO}_2$  resultou em um aumento de mais de 10 vezes nas taxas de corrosão, e maior ataque superficial. Por sua vez, Farelas et al. (2013) estudaram o comportamento de corrosão do aço carbono API 5L X65 sob  $\text{CO}_2$  supercrítico na presença de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{SO}_2$  (0,1%) expostos por período de 24 h na fase supercrítica de  $\text{CO}_2/\text{SO}_2$  na presença de 650 ppmv de água e 8 MPa de pressão. Na ausência de  $\text{SO}_2$  e na presença de água, quando esta foi mantida abaixo do seu limite de solubilidade na solução supercrítica de  $\text{CO}_2$ , não foi observado ataque por corrosão; no entanto, na presença de  $\text{SO}_2$  aumentou a

taxa de corrosão e foram formados produtos de corrosão compostos por  $\text{FeSO}_3$  e  $\text{FeSO}_4$ , além do mais as superfícies apresentaram corrosão localizada. Os resultados também mostraram que mesmo pequenas quantidades de  $\text{SO}_2$  são potencialmente prejudiciais em fase líquida de  $\text{CO}_2$  ainda que na presença limitada de água livre.

Kratzig et al (2020) estudaram os estágios iniciais da corrosão em aço de dutos X70 sob atmosfera contendo  $\text{CO}_2$  a baixa temperatura, os ensaios foram realizados em presença de 70 ppmv  $\text{SO}_2$  e variação na concentração de  $\text{H}_2\text{O}$ . Para a amostra exposta a 50 ppmv  $\text{H}_2\text{O}$  na atmosfera de gás e após 6 h de exposição e  $25^\circ\text{C}$  não houve efeitos significativos de corrosão na superfície. Porém, quando o teor de água foi incrementado a 250 ppmv foi observado aumento no ataque superficial, finalmente o aumento para 10000 ppmv resultou em uma camada de produtos de corrosão quase fechada sobre a superfície, apresentando ataque localizado, sendo que a espessura da camada formada foi de  $0,2\ \mu\text{m}$ . Os produtos formados apresentavam forma globular, e foram analisados por DRX mostrando a presença de sulfatos hidratados como a Rozenita ( $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), Lausenita  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e formação da Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), tendo em consideração que o pH do meio foi de 1,5. Nos meios avaliados não foram identificados carbonado de ferro.

Em conclusão os resultados alcançados com a microcélula de gota séssil desenvolvida no LPE mostraram-se promissores para avaliação da corrosão dos aços em contato com atmosfera saturada em  $\text{CO}_2$ . Na ausência de contaminante, além de confirmar a baixa agressividade da solução aos aços API, os resultados da caracterização por microscopia Raman mostraram que a formação de  $\text{FeCO}_3$  é favorecida pelo aumento da temperatura. Por outro lado, na presença do contaminante, os resultados dos ensaios eletroquímicos mostraram aumento da resistência à corrosão com relação aos ensaios realizados usando células convencionais, provavelmente devido à saturação da solução, o que favorece à precipitação dos produtos de corrosão. Entretanto, os produtos de corrosão não apresentam propriedades protetoras e o processo de corrosão é intensificado para maiores tempos de exposição.

## 5.12 ENSAIOS DE PERDA DE MASSA EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM CO<sub>2</sub> EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS

Ensaio de perda de massa em condições supercríticas na ausência de contaminantes foram realizados por exposição de corpos de prova durante 72h (3 dias) e 168h (7 dias) em autoclave contendo água destilada e CO<sub>2</sub> supercrítico à temperatura de  $(50,0 \pm 2,0)$  °C e com pressão de  $(8,0 \pm 0,4)$  MPa. O conjunto de amostras (oito para cada material) foi lixado até #600. Após limpeza e pesagem, as amostras foram presas a um suporte metálico por meio de parafusos isolados para introdução na autoclave, que já se encontrava preenchida com 3 litros de água desaerada, sequencialmente, com N<sub>2</sub> e com CO<sub>2</sub>, conforme descrito no procedimento experimental (item 4.3.3).

Como apresentado na figura 5.47, para cada material, metade das amostras foi exposta à fase vapor em equilíbrio com a fase aquosa (CO<sub>2</sub> supercrítico saturado com água), enquanto a outra metade permaneceu sob condição de imersão total na fase aquosa saturada com o CO<sub>2</sub> supercrítico. Destaca-se que o início do experimento corresponde ao momento em que a autoclave atingiu a temperatura e pressão pré-estabelecidas para o ensaio.

Após o término dos ensaios, as amostras foram retiradas, limpas com água destilada, álcool etílico e secas. Uma amostra de cada material e condição foi separada para a caracterização superficial, já as demais foram destinadas para a determinação da perda de massa, sendo, então, decaçadas com N, N'dibutiltioureia (1 g de N, N'dibutiltioureia/100 ml de ácido clorídrico diluída em água destilada e deionizada na mesma proporção), lavadas (álcool e água), secas em jato de ar quente e pesadas novamente (balança analítica com 0,0001 g de precisão) para determinação da taxa de corrosão.

### 5.12.1 DETERMINAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM CO<sub>2</sub> EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS

As taxas de corrosão (mm/ano), para os dois períodos de teste, determinadas a partir dos ensaios de perda de massa estão apresentadas na tabela 5.10 e na figura 5.47. Os resultados mostraram que:

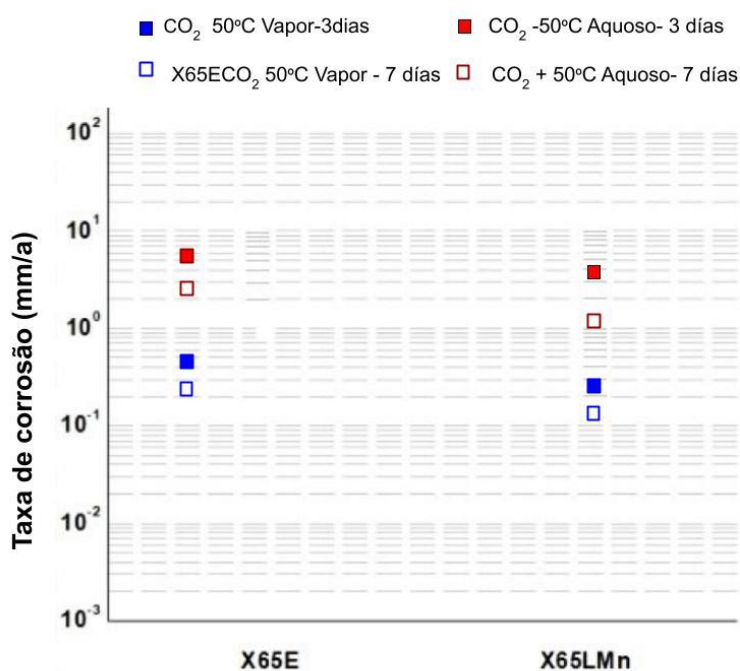
- Em concordância com os resultados anteriores, as taxas de corrosão das amostras ensaiadas em condições supercríticas, tanto expostas à fase vapor como à fase aquosa, foram maiores para o aço X65E quando comparadas ao aço X65LMn.
- As taxas de corrosão para as amostras expostas à fase vapor nos períodos de 3 e 7 dias foram, no mínimo, uma ordem de grandeza inferiores às determinadas para as amostras ensaiadas em fase aquosa.
- Houve queda na taxa de corrosão entre os ensaios realizados durante 3 e 7 dias, o que é um resultado esperado para ensaios de perda de massa, principalmente quando ocorre a formação de produtos de corrosão protetores (SUN et al.,2010).
- Ao comparar os resultados com aqueles obtidos em meio saturado com CO<sub>2</sub> na mesma faixa de temperatura 50°C, porém a pressão atmosférica, os resultados apresentaram maior taxa de corrosão na condição supercrítica para as amostras expostas tanto à fase vapor como à solução aquosa (Tabela 5.5). Isso indica maior agressividade em condições supercríticas, o que está de acordo com outros resultados obtidos na literatura (WEI et al., 2018), sendo este aspecto mais importante para as amostras expostas à fase aquosa. De acordo com Tang et al. (2017), o aumento da velocidade de corrosão com a pressão estaria relacionado ao aumento da concentração de ácido carbônico H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, o que geraria aceleração da reação catódica.

Tabela 5.10 - Taxas de corrosão (mm/ano) para os aços API 5L X65E e API 5L X65LMn obtidas por ensaios de perda de massa por imersão total em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> supercrítico e por exposição à fase supercrítica saturada com água em equilíbrio. Ensaios realizados em autoclave a (50,0±2,0) °C e (8,0±0,4) MPa. Tempos de exposição: 3 e 7 dias.

Tempo de exposição 3 dias		
	Fase vapor	Fase Aquosa
<b>X65E</b>	0,361 ± 0,040	3,434 ± 0,03
<b>X65LMn</b>	0,233 ± 0,073	2,940 ± 0,05
Tempo de exposição 7 dias		
<b>X65E</b>	0,124 ± 0,03	2,566 ± 0,07
<b>X65LMn</b>	0,111 ± 0,04	1,490 ± 0,03

Fonte: a autora.

Figura 5.47 – Taxas de corrosão (mm/ano) para os aços API 5L X65E e API 5L X65LMn obtidas por ensaios de perda de massa por imersão total em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> supercrítico e por exposição à fase supercrítica saturada com água em equilíbrio. Ensaios realizados em autoclave a (50,0±2,0) °C e (8,0±0,4) MPa. Tempos de exposição: 3 e 7 dias.



Fonte: a autora.

Com relação aos ensaios de perda de massa realizados em autoclave, é lícito supor que o CO<sub>2</sub> supercrítico em equilíbrio com a solução aquosa no interior da autoclave se encontra saturado em água. A partir de modelo termodinâmico proposto por Spycher et al. (2003), Hua et al. (2015) determinaram que o teor de água necessário para alcançar a saturação em CO<sub>2</sub> supercrítico a 35°C e 80 bar (8,0 MPa) era de 3437 ppm. Assim, para garantir a saturação em água do CO<sub>2</sub> supercrítico nestas condições de trabalho, Hua et al. (2015) adicionaram 34.000 ppm (34g/L) de água a uma autoclave de 1,0 litro. Por sua vez, a 50°C, a saturação em água do CO<sub>2</sub> supercrítico ocorre com 3.400 ppm (Hua et al., 2014). Levando-se em conta estes aspectos, o volume de três litros de água destilada colocado no interior da autoclave para a realização dos experimentos de perda de massa encontra-se largamente acima do necessário para saturar a fase densa (CO<sub>2</sub> supercrítico) em equilíbrio com a fase aquosa saturada em CO<sub>2</sub>, permitindo assumir condição de saturação para a fase vapor.

Considerando as taxas de corrosão médias determinadas a partir do ensaio realizado durante 72 horas para as amostras expostas à fase vapor, 0,361 e 0,233 mm/ano para o aço X65E e X65LMn, respectivamente, e levando-se em conta que a taxa de corrosão diminui com o aumento do tempo de ensaio, verifica-se que estes valores se encontram dentro da mesma ordem de grandeza do estimado por Choi, Nesíc e Young (2010), 0,4 mm/ano, para um aço API 5L exposto a CO<sub>2</sub> supercrítico saturado com água durante 24h sob as mesmas condições de temperatura e pressão utilizadas no presente trabalho, assim como do valor reportado por Tang, Guo e Zhang (2017), de 0,25 mm/ano, para um aço X65 mantido durante 96h a 50°C e 8,0 MPa; entretanto, os valores obtidos no presente estudo foram bem superiores aos 0,024 mm/ano reportados por Hua et al. (2014) após 48h de ensaio nas mesmas condições de temperatura e pressão. Em outro estudo desenvolvido por Choi e Nesíc (2011) à temperatura de 50°C e a 80 bar (8,0 MPa), porém, com tempo de ensaio de 24 horas, a taxa de corrosão determinada foi de aproximadamente 0,3 mm/ano. Em termos absoluto, este valor é semelhante ao determinado no presente estudo, porém, considerando que a duração do ensaio foi de apenas 24h, e que a velocidade de corrosão tende a diminuir com

o tempo, podemos considerar que a taxa de corrosão do trabalho de Choi e Nesic (2011) tenderá a ser inferior.

Nos ensaios realizados durante 7 dias (168h), as taxas de corrosão das amostras expostas à fase vapor foram de 0,124 e 0,111 mm/ano para os aços X65E e X65LMn, respectivamente. Estes valores são próximos ao reportado por Sim et al. (2014), 0,08 mm/ano, para testes realizados com aço carbono durante 7 dias a 80 bar (8,0 MPa) e 40°C; porém, são bem superiores ao valor de 0,03 mm/ano determinado por Hua et al. (2015) para um aço X65 ensaiado durante o mesmo período e à mesma pressão, porém a uma temperatura de 35°C. Destaca-se ainda que, para esta condição de ensaio, as taxas de corrosão foram apenas ligeiramente superiores ao limite de 0,1 mm/ano sugerido por Hua et al. (2015) como um limiar seguro para o emprego de aços ARBL em transporte de SCCO<sub>2</sub>. Além do mais, levando-se em conta a tendência de queda da taxa de corrosão com o aumento do tempo de imersão, é provável que este limiar seja atingido para ensaios realizados por períodos mais longos.

Como se pode verificar, houve certa discrepância entre as taxas de corrosão obtidas no presente estudo e aquelas relatadas na literatura. Como já destacado anteriormente, não existe padronização para a preparação das amostras nem para as condições de teste para a avaliação da corrosão em SCCO<sub>2</sub>. Portanto, diferenças nestes parâmetros (por exemplo: volume da autoclave, metodologia adotada para saturação em água do CO<sub>2</sub> supercrítico, pressão e temperatura do ensaio, etc) podem ter um papel relevante nos resultados obtidos. A título de exemplo destas influências citam-se os resultados de dois trabalhos desenvolvidos por Choi e colaboradores, e já referenciados anteriormente. Nos dois trabalhos os corpos de prova foram expostos à fase supercrítica saturada com água, a 80 bar, 50°C durante 24h e utilizando uma autoclave com volume de 1 litro. Em um dos trabalhos (CHOI, S. NESÍC e YOUNG (2010)) a taxa de corrosão foi de 0,4 mm/ano, enquanto no outro (CHOI et al. (2011)) determinou-se uma taxa de corrosão de 0,3 mm/ano, que, embora próximas, apresentam diferença relevante, principalmente



levando-se em conta que os experimentos foram desenvolvidos por um mesmo grupo de pesquisa. O escrutínio das condições experimentais revela que em Choi et al. (2010) a saturação do CO<sub>2</sub> supercrítico foi atingida adicionando-se 10 g de água deionizada à autoclave, enquanto em Choi et al. (2011) foram adicionados 400 ml de água à autoclave. Este fator, associado à dispersão normalmente encontrada em ensaios de corrosão, podem explicar esta discrepância.

Nos ensaios de imersão total as taxas de corrosão médias determinadas para o aço X65E foram de 3,434 mm/ano e 2,566 mm/ano para 3 e 7 dias de teste, respectivamente, enquanto para o aço X65LMn os valores médios foram de 2,940 mm/ano e 1,490 mm/ano. A Tabela 5.11 apresenta uma compilação de taxas de corrosão obtidas para aços carbono imersos em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> supercrítico. As condições de ensaio não são homogêneas, mas verifica-se uma grande dispersão nas taxas de corrosão reportadas. Considerando os resultados obtidos com tempos de imersão semelhantes aos utilizados no presente estudo, exceto pelos valores de Li et al. (2023), taxa de corrosão de 1,67 mm/ano para um aço X80 ensaiado durante 48h a 35°C e 8,0 MPa, as taxas de corrosão disponibilizadas na literatura foram bem superiores às determinadas no presente estudo. Neste sentido, destacamos os resultados publicados por Choi et al. (2011), que ensaiaram o mesmo tipo de aço nas mesmas condições de pressão e temperatura do presente estudo, porém com tempos de imersão inferiores, cujas taxas de corrosão foram bem superiores.

Tabela 5.11 – Compilação de resultados da literatura para a corrosão de aço carbono imerso em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> supercrítico.

Material	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Tempo de ensaio (h)	Taxa de corrosão (mm/ano)	Fonte	Particularidade
X65	50	8,0	24	18-20	(1) ● Choi et al. (2011).	
X65	50	8,0	24	19,2	(2) ● Y.S. et al. (2010).	
X65	50	9,5	168	5,0	(3) ● Zhang et al. (2012).	
X65	80	9,5	168	7,26	(3) ● Zhang et al. (2012).	
PS*	60	8,3	96	2,2-3,5	(4) ● Cui et al. (2006).	SPW**
PS*	90	8,3	144	1,5-2,0	(4) ● Cui et al. (2006).	SPW**
X80	35	8,0	48	1,67	(5) ● Li et al. (2023).	
X65	50	8,0	500	0,0957	(6) ● Teeter et al. (2019).	
X70	80	10,0	48	11,6	(7) ● Wei et al. (2017)	

\* - PS – aços para tubulação (3 materiais foram testados). Faixa da taxa de corrosão incluindo os três materiais

\*\* - SPW – água de produção simulada. CaCl<sub>2</sub> 15 g/l; NaHCO<sub>3</sub> 1,1 g/l; pH = 4 a 6

Cui et al. (2006), estudando três aços diferentes, reportaram taxas de corrosão semelhantes às obtidas no presente estudo, porém, os autores usaram como eletrólito água de produção simulada ( $\text{CaCl}_2$  15 g/l;  $\text{NaHCO}_3$  1,1 g/l; pH = 4 a 6), que, levando-se em conta o pH, deve ser menos agressiva que o eletrólito utilizado no presente estudo. Por outro lado, em estudo realizado com tempo de imersão longo, 500 dias, Teeter et al. (2019) obtiveram taxa de corrosão (0,0957 mm/ano) muito próxima ao limiar de corrosão aceitável, 0,1 mm/ano, indicando que a precipitação de produtos de corrosão protetores pode mitigar de modo bastante importante o processo corrosivo.

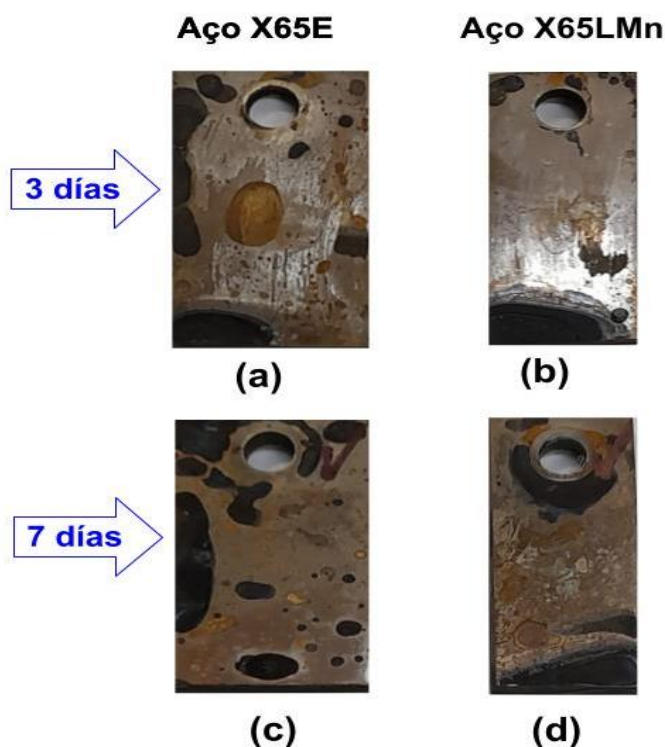
#### 5.12.1.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE CORROSÃO APÓS ENSAIOS DE PERDA DE MASSA EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM $\text{CO}_2$ EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS (ENSAIOS EM AUTOCLAVE)

##### 5.12.1.1.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

Nas figuras 5.48 (fase vapor) e 5.49 (imersão total) são apresentadas fotografias do conjunto das superfícies dos aços X65E e X65LMn ensaiados em autoclave e destinadas à caracterização superficial. Como pode-se observar na figura 5.48, as amostras expostas à fase vapor apresentaram escurecimento da superfície em algumas regiões, geralmente mais próximas das bordas, sendo que a área ocupada por essas regiões aumenta com o tempo de ensaio. As amostras expostas durante 3 dias (figura 5.49 (a) e (b)) permaneceram relativamente brilhantes na região central, que se apresentou mais opaca (escurecida) nas amostras expostas por 7 dias (figura 5.48(c) e (d)). Para esta condição de exposição, o ataque corrosivo depende da condensação do eletrólito na superfície das amostras, a qual não acontece de forma homogênea no decorrer do ensaio, Hua et al (2015) associaram as áreas escuras de amostras de aço expostas a  $\text{CO}_2$  supercrítico saturado com água a regiões com maior intensidade de condensação, e destacaram que, para amostras exibindo tais características, velocidades de corrosão determinadas a partir de ensaios de perda de massa não podem ser consideradas como representativas.

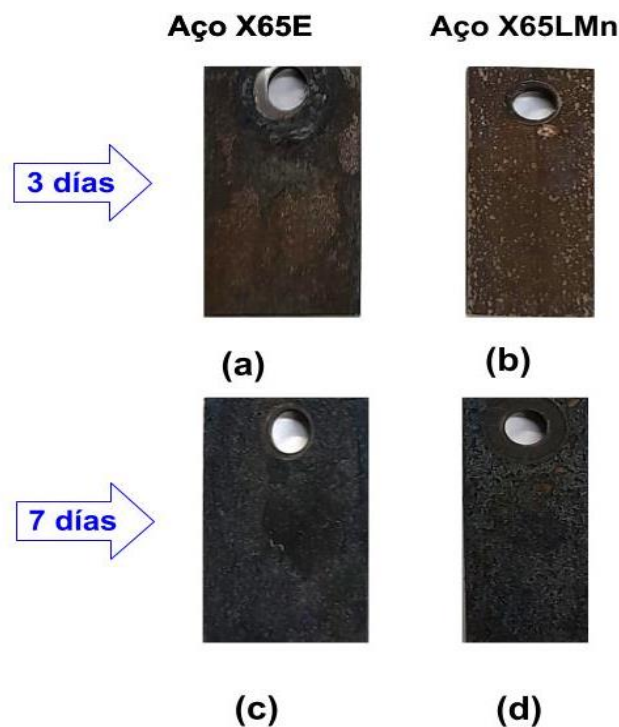
Por outro lado, as amostras que permaneceram completamente imersas na fase aquosa (figura 5.49) apresentaram-se cobertas por uma camada escura de produtos de corrosão, que se desenvolveu uniformemente e que apresentava boa aderência à superfície, entretanto, para as amostras ensaiadas por 3 dias, ainda é possível observar regiões onde as camadas não são uniformes, apresentando coloração marrom escuro. Com o aumento do tempo de imersão a superfície tornou-se mais compacta e escura, não sendo mais possível detectar as regiões com tonalidades em marrom, indicando a formação de uma camada de produtos de corrosão mais compacta. No caso do aço X65E os produtos de corrosão formados na superfície foram mais volumosos e foram rapidamente removidos durante o procedimento da lavagem, já para o aço X65LMn os produtos de corrosão mostraram-se bem aderentes e foram formados homoganeamente sobre a superfície do aço.

Figura 5. 48 – Fotografias das superfícies das amostras dos aços API 5L X65E (a, c) e API 5L X65LMn (b, d) após exposição durante 3 dias (72h) (a, b) e 7 dias (168h) (c, d) a CO<sub>2</sub> supercrítico saturado com água. Ensaio de perda de massa realizados em autoclave a (50,0±2,0) °C e (8,0±0,4) MPa. Fase Vapor.



Fonte: a autora,

Figura 5.49– Fotografias das superfícies das amostras dos aços API 5L X65E (a, c) e API 5L X65LMn (b, d) após imersão durante 3 dias (72h) (a, b) e 7 dias (168h) (c, d) a uma solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> supercrítico. Ensaio de perda de massa realizados em autoclave a (50,0±2,0) °C e (8,0±0,4) MPa. Fase aquosa.



Fonte: a autora.

#### 5.12.1.1.2 CARACTERIZAÇÃO POR MEV

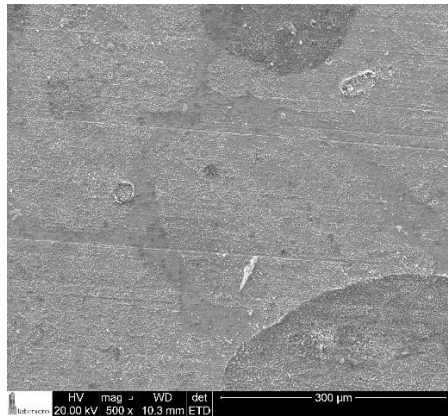
Micrografias selecionadas das amostras expostas sob condição de imersão total (fase aquosa saturada com CO<sub>2</sub>) e à fase vapor em equilíbrio (CO<sub>2</sub> saturado com água) em autoclave em condições supercríticas são apresentadas nas figuras 5.50 (3 dias) e 5.51 (7 dias). Duas magnitudes de aumento foram selecionadas para cada tempo de exposição: 500x e (1500x ou 2500x), que serão denominadas no texto, respectivamente: baixo aumento e alto aumento.

Para as amostras expostas durante 3 dias ao CO<sub>2</sub> supercrítico saturado com água (fase vapor), sob menor aumento, figuras 5.50 (a) e (b), verifica-se que a superfície se encontra recoberta por uma camada de produtos de corrosão com

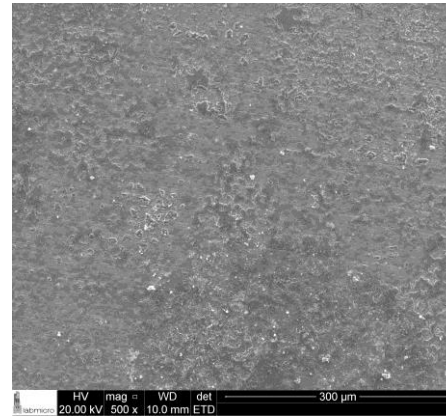
aparência amorfa. Investigando a camada sob maiores aumentos, figuras 5.50 (e) e (f), existem indicações de que esta é mais espessa e compacta sobre o aço X65LMn (verifique que as marcas de polimento são mais dificilmente reveladas na figura 5.50(f)), o que indica uma configuração mais protetora. Ainda sob maiores aumentos, para o aço X65E (figura 5.50(e)), verifica-se a formação de pequenos cristais quase circulares com dimensões submicrométricas, cujos detalhes estão apresentados na inserção da figura e que apresentam morfologia semelhante à reportada por Hua et al. (2014). Ainda na inserção, também se verifica a formação de uma região “defeituosa” em cujo interior são observados alguns cristais em forma acicular/ripas, que, quando em conjunto, levam a uma estrutura denominada na literatura como “ninho de pássaro”, e que pode ser associada à precipitação de  $\gamma$ -FeOOH (lepidocrocita) (FONNA et al. (2021)). Com o aumento do tempo de ensaio (figuras 5.51(a) e (e)), verifica-se o aumento da cobertura da superfície do aço X65E com a camada de produtos de corrosão (torna-se mais espessa) e o aumento das dimensões e quantidade dos cristais circulares. As “regiões defeituosas” persistem, apresentando as mesmas características já destacadas para as amostras ensaiadas durante 3 dias.

Como comentado no parágrafo anterior, sobre a superfície das amostras do aço X65 LMn expostas ao CO<sub>2</sub> supercrítico saturado com água (fase vapor) durante 03 dias formou-se uma camada de produtos de corrosão amorfa e quase contínua (figura 5.50(b)), a qual se tornou mais compacta e homogênea com o aumento do tempo de ensaio para 7 dias (figura 5.51(b)). Micrografias obtidas com maiores magnificações (figuras 5.50(f) e 5.51(f)) mostram a presença de regiões que se assemelham a flores de lótus, também presentes na figura 5.51 (e) (aço X65E), que são mais abundantes e melhores definidas para a amostra ensaiada por 7 dias (figura 5.51(f)). Ainda nesta última figura, podem ser observados cristais circulares semelhantes àqueles presentes na amostra do aço X65E ensaiada por 7 dias (figura 5.51(e)), os quais, no entanto, são mais numerosos, melhores definidos e com menores dimensões, indicando uma cinética de nucleação e crescimento mais controlada. A análise detalhada da figura 5.51(e) indica que as estruturas com formas de flores de lótus podem ser as precursoras dos pequenos cristais visíveis na superfície das amostras.

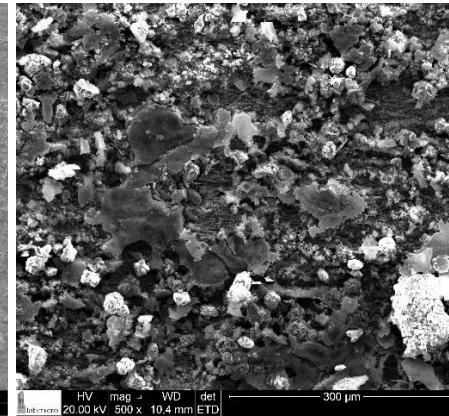
Figura 5.50 – Micrografias por MEV dos aços API 5L X65E (a, c, e, g) e API 5L X65LMn (b, d, f, h) após ensaio em autoclave durante 03 dias. Amostras expostas a CO<sub>2</sub> supercrítico saturado com água (fase gasosa) (a, b, e, f); amostras imersas em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> supercrítico (c, d, g, h). T = (50,0±2,0)°C e P = (8,0±0,4) MPa.



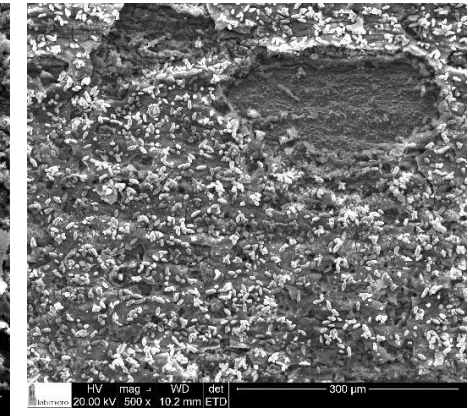
(a) X65E (500x vapor)



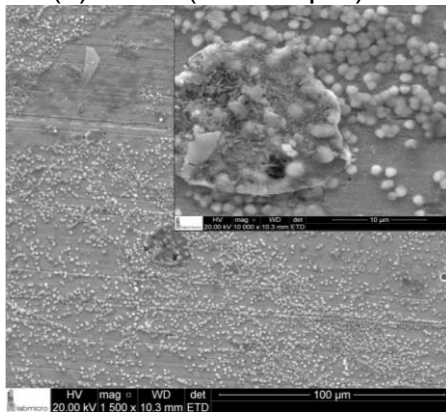
(b) X65LMn (500x vapor)



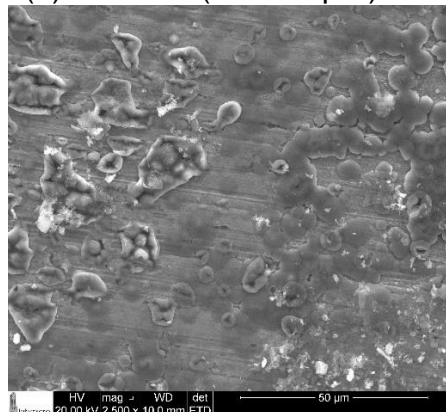
(c) X65E (500x líquido)



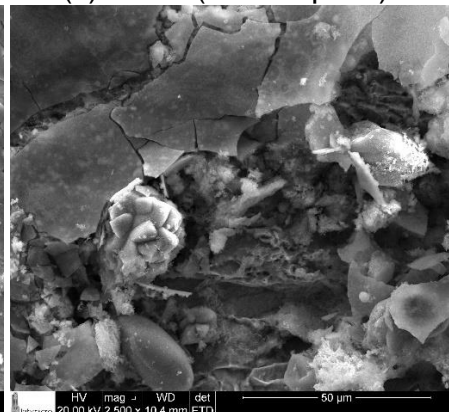
(d) X65LMn (500x líquido)



(e) X65E (2500x vapor)



(f) X65LMn (2500x vapor)



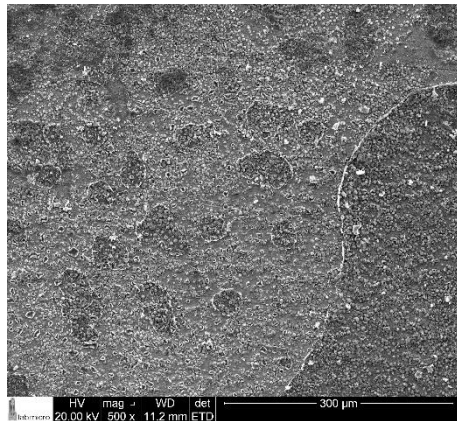
(g) X65E (2500x líquido)



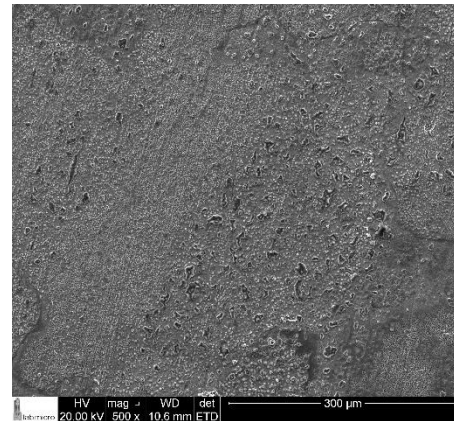
(h) X65LMn (2500x líquido)

Fonte: a autora.

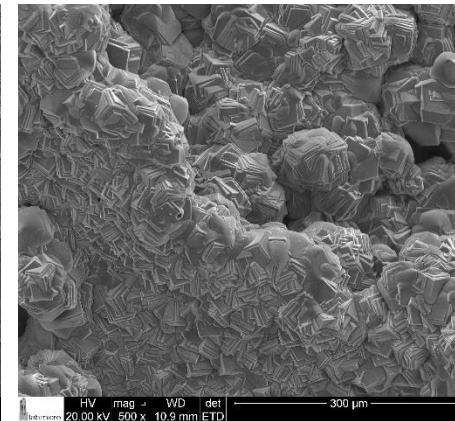
Figura 5.51 – Micrografias por MEV dos aços API 5L X65E (a, c, e, g) e API 5L X65LMn (b, d, f, h) após ensaio em autoclave durante 07 dias. Amostras expostas a CO<sub>2</sub> supercrítico saturado com água (fase gasosa) (a, b, e, f); amostras imersas em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> supercrítico (c, d, g, h). T = (50,0±2,0) °C e P = (8,0±0,4) MPa. Em (g, h) a ampliação é de 1500X.



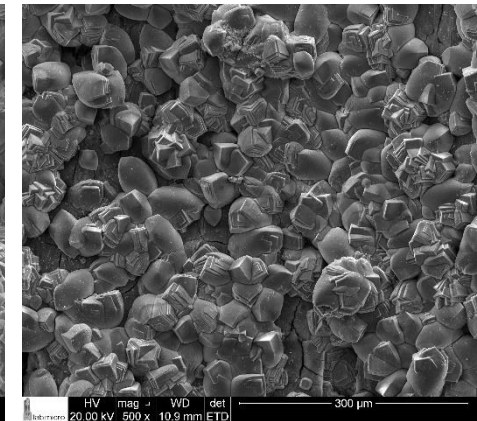
(a) X65E (500x vapor)



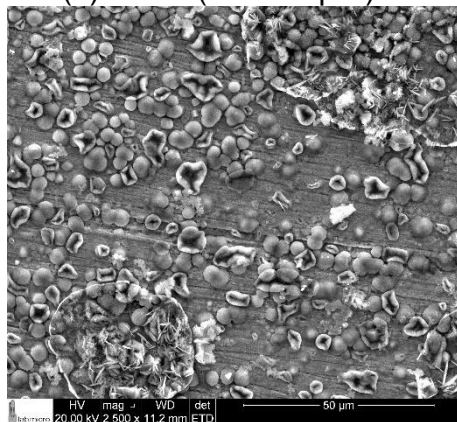
(b) X65LMn (500x vapor)



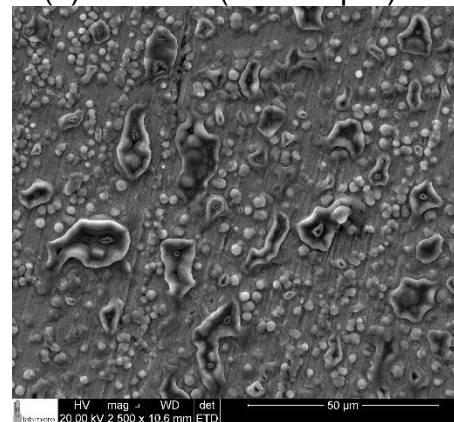
(c) X65E (500x líquido)



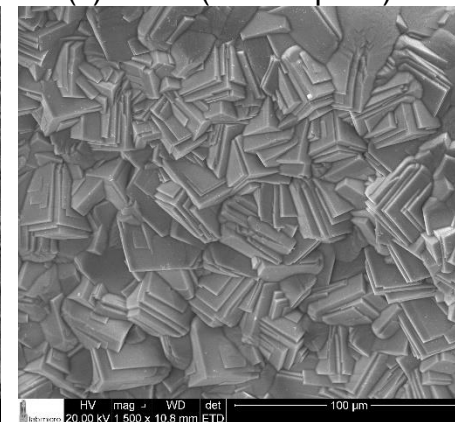
(d) X65LMn (500x líquido)



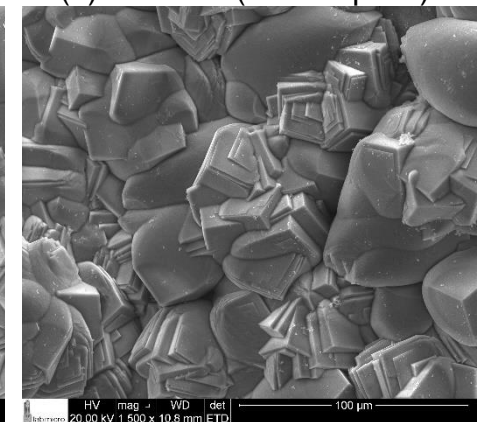
(e) X65E (2500x vapor)



(f) X65LMn (2500x vapor)



(g) X65E (1500x líquido)



(h) X65LMn (1500x líquido)

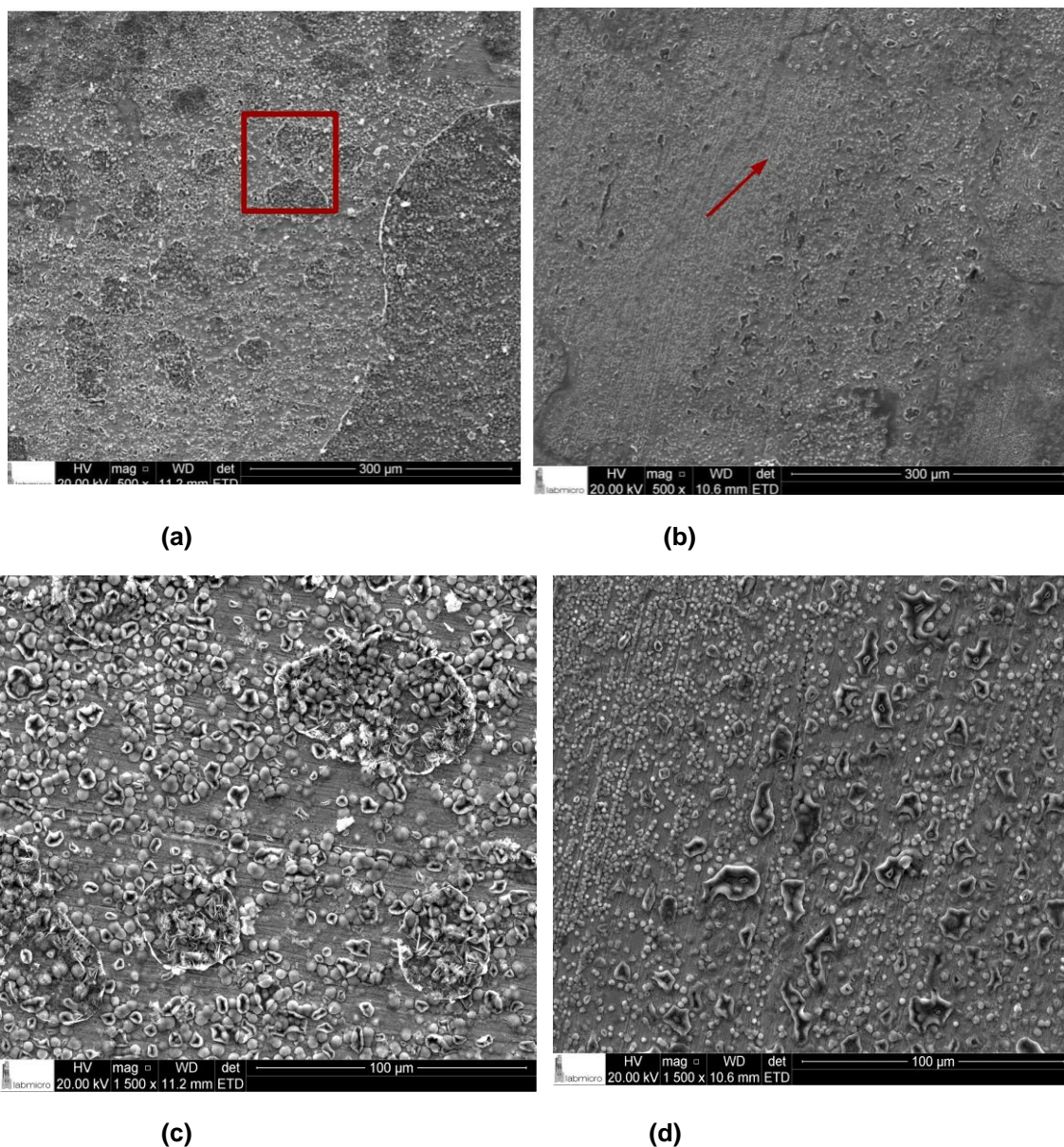
Fonte: a autora



Como já destacado anteriormente, as amostras expostas ao CO<sub>2</sub> supercrítico saturado com água (fase vapor) apresentaram regiões com diferentes graus de escurecimento, as quais, de acordo com Hua et al. (2015), estão relacionadas a diferentes intensidades do processo corrosivo. Para evidenciar este aspecto, são apresentadas as micrografias nas figuras 5.51(a) e (b) para amostras do aço X65E e X65LMn, respectivamente, e que foram expostas durante 7 dias à fase vapor. Na figura 5.51(a) (X65E) observa-se claramente uma linha curva branca que atravessa diagonalmente a amostra na região inferior direita. Abaixo desta linha, observa-se uma região mais homogênea, que é basicamente caracterizada pelos precipitados arredondados que se encontram evidenciados na figura 5.52(e). Por outro lado, acima desta diagonal, existem diversas regiões delimitadas por círculos brancos irregulares, cujas análises mais detalhadas (figura 5.52(c)) revelam características similares às da inserção na figura 5.52(e), já comentadas anteriormente.

Globalmente, a separação entre as duas regiões foi menos evidente para o aço X65LMn. Na figura 5.52(b) está apresentada uma micrografia onde as duas regiões coexistem. A região indicada pela seta corresponde àquela onde a corrosão foi menos intensa, enquanto as regiões apresentando pequenas estruturas irregulares e mais escuras são aquelas que apresentaram maior intensidade do processo corrosivo. A micrografia da figura 5.53(d) apresenta a interface entre estas duas regiões. À esquerda da micrografia, onde o processo corrosivo é menos intenso, existe uma grande precipitação dos microcristais arredondados, que, praticamente, cobrem toda a superfície, e que parecem ter como ponto inicial para nucleação as marcas do processo de lixamento, em concordância com o sugerido por Hua et al. (2014). A análise da região mais corroída, à direita da micrografia, revela que as estruturas escurecidas correspondem ao que anteriormente foi denominado como “flor de lótus”, e que as dimensões e densidade de área dos cristais arredondados são, respectivamente, maiores e menor que na região menos corroída; porém, independentemente da região, o crescimento dos cristais arredondados parece ocorrer de forma mais homogênea para o aço X65LMn que para o aço X65E (figura 5.52(c)).

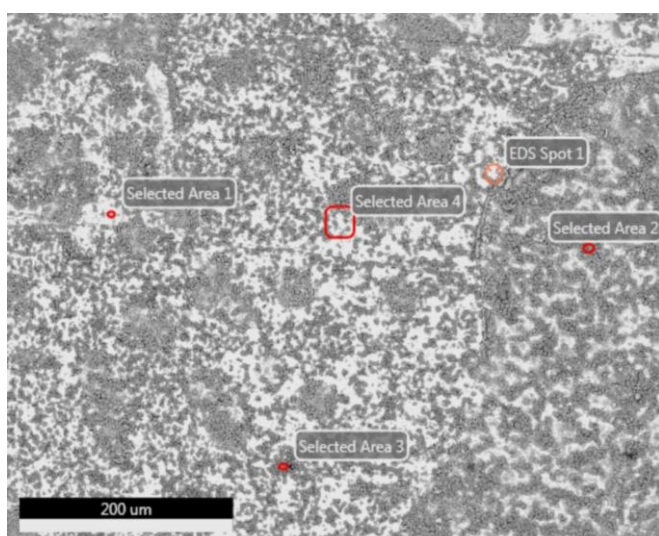
Figura 5.52 – Micrografias evidenciando 02 regiões com intensidades e morfologias de ataques diferentes para os aços (a) X65E e (b) X65LMn. (c) Detalhe da região delimitada pelo quadro em (a). (d) Interface entre as regiões menos (à esquerda) e mais (à direita) corroída para a amostra X65LMn. Ensaio em autoclave durante 07 dias. Amostra exposta a CO<sub>2</sub> supercrítico saturado com água. T = (50,0±2,0) °C e P = (8,0±0,4) MPa. Em (b) a seta indica a região menos corroída.



Fonte: a autora.

A figura 5.53 apresenta uma micrografia do aço X65E exposto durante 7 dias ao CO<sub>2</sub> supercrítico saturado com água acompanhado dos resultados das análises EDS realizadas nos locais indicados. A figura 5.54 traz as mesmas informações para o aço X65LMn, porém para uma amostra exposta durante 3 dias. Nos dois casos a composição elementar é apresentada em percentagem atômica. Para os dois aços, os principais elementos detectados nas análises por EDS foram Fe, C e O, que são os componentes da siderita (FeCO<sub>3</sub>). Para o aço X65LMn, em diversos locais analisados, a razão atômica Fe/C foi muito próxima de 1, indicando a formação deste composto, que, de acordo com a literatura tem ação protetora contra a corrosão (QAFOKU et al., 2012); (RIZZO et al., 2020); (LIU et al., 2019). Por outro lado, mesmo considerando um tempo mais longo de teste para o aço X65E (7 dias), tal estequiometria não foi verificada indicando uma cinética mais lenta para a formação da siderita. Estes resultados estão de acordo com as análises por MEV, que mostraram a formação de uma camada de produtos de corrosão mais compacta para o aço X65LMn, e também com os ensaios de perda de massa previamente discutidos.

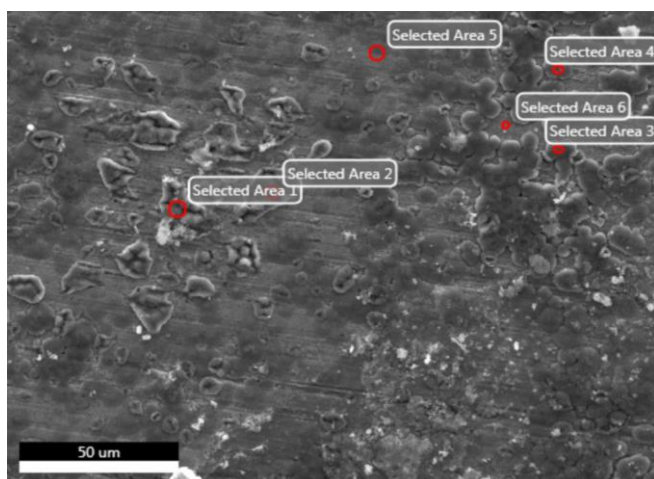
Figura 5.53 – Micrografia por MEV do aço X65E após 7 dias de exposição ao CO<sub>2</sub> supercrítico saturado com água e tabela com análise elementar por EDS nos pontos indicados (at%). T = (50,0±2,0)°C e P = (8,0±0,4) MPa.



% atômico	Área 01	Área 02	Ponto 1	Área 03	Área 04
<b>C</b>	18,45	14,89	12,91	18,51	17,15
<b>O</b>	29,42	55,16	24,05	39,05	43,73
<b>Fe</b>	51,35	29,49	61,96	41,61	38,46
Mn	0,78	0,46	1,08	0,83	0,65

Fonte: a autora.

Figura 5.54 – Micrografia por MEV do aço X65LMn após 3 dias de exposição ao CO<sub>2</sub> supercrítico saturado com água e tabela com análise elementar por EDS nos pontos indicados (at%). T = (50,0±2,0)°C e P = (8,0±0,4) MPa.



% atômico	Área 01	Área 02	Área 03	Área 04	Área 05	Área 06
<b>C</b>	23,08	20,44	20,18	22,07	18,04	13,62
<b>O</b>	52,64	47,02	56,73	53,18	25,98	12,71
<b>Fe</b>	24,06	31,95	22,90	24,76	55,28	73,20
Mn	---	0,23	---	---	0,42	---
Ni	---	---	---	---	0,28	---
Cr	---	0,36	0,20	---	---	0,47

Fonte: a autora.

Micrografias das amostras dos dois aços imersos na solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> supercrítico durante 3 dias estão apresentadas nas figuras 5.50(c), (d), (g), (h)). Para o aço X65E, sob baixo aumento (figura 5.50(c)), a superfície

encontra-se recoberta por uma camada irregular de produtos de corrosão onde se destaca a presença de pequenas partículas de óxidos, muitas delas com aspecto de “pétalas” sob esta magnificação. Aumentando a ampliação (figura 5.50(g)) verifica-se o detalhe de uma das partículas, onde observa-se que as “pétalas” são relativamente espessas, e que estão circundadas por produtos de corrosão com aparência amorfa. No que concerne ao aço X65LMn, sob baixo aumento, uma grande quantidade de partículas brancas e ovais recobre a camada espessa de produtos de corrosão (figura 5.50(d)), a micrografia também evidencia a presença de uma região defeituosa (sem cobertura da camada amorfa). Análises por EDS feitas nas duas regiões (não apresentadas) mostraram forte enriquecimento em Cu e Cr na região recoberta por produtos de corrosão. Como já destacado na revisão de literatura, tais elementos contribuem para o aumento da resistência à corrosão (DAN et al., 2020); (SOWARDS et al., 2017), e, em aços patináveis, contribuem para aumentar a estabilidade da camada de produtos de corrosão (OCAMPO, 2005); (TRAVASSOS, 2020); (KAPITANOVICA et al., 2022).

Após 7 dias de imersão, independentemente do tipo de aço e também do aumento empregado nas micrografias, as superfícies das amostras se apresentam recobertas por precipitados cristalinos constituídos, basicamente, por plaquetas, que, sob baixo aumento, se organizam em estruturas que se assemelham a uma “couve-flor” (figura 5.51(c)), e por precipitados ovais e compacto que, claramente, parecem ter sido originados a partir dos pequenos precipitados presentes na superfície das amostras ensaiadas por apenas 3 dias (comparar a figura 5.51(d) com a figura 5.50(d)). Os precipitados cristalinos e compactos apresentados nas micrografias discutidas neste parágrafo são muito semelhantes aos reportados por Hua, Barker e Neville (2015), enquanto precipitados em plaquetas são facilmente identificáveis nos resultados de Hua et al. (2015), ambos os trabalhos desenvolvidos para aço X65 exposto ao CO<sub>2</sub> supercrítico saturado com água. Sendo este tipo de precipitado associado à siderita. A análise por EDS das diferentes regiões mostrou o Fe, C e O como

principais elementos e enriquecimento em Cr das camadas superficiais para o aço X65LMn.

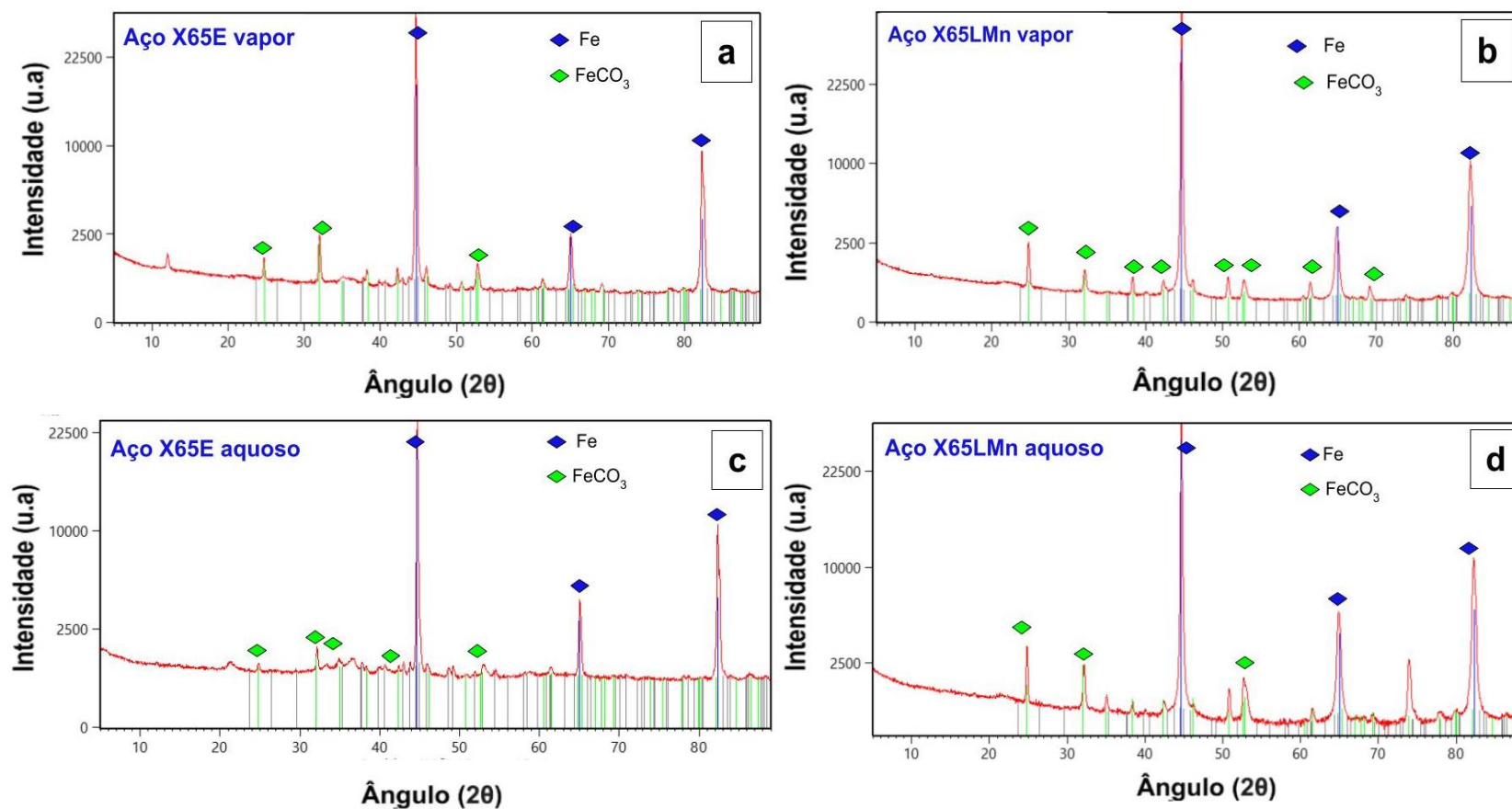
#### 5.12.1.1.3 CARACTERIZAÇÃO COM DRX

Como complementação da caracterização dos produtos de corrosão, as amostras ensaiadas durante 3 e 7 dias em CO<sub>2</sub> supercrítico ((50±2)°C e (8,0±0,4) MPa) na ausência de contaminante foram analisadas por DRX. Na figura 5.55 são apresentados difratogramas representativos para as amostras ensaiadas durante 3 dias e na figura 5.56 para os experimentos realizados durante 7 dias. Para ambas as condições são apresentados resultados obtidos para amostras expostas à fase vapor (CO<sub>2</sub> supercrítico saturado com água) e fase aquosa saturada com CO<sub>2</sub> supercrítico.

Como pode-se observar na figura 5.55 (3 dias de imersão) todos os difratogramas mostram a presença de ferro e siderita (FeCO<sub>3</sub>). Os picos de FeCO<sub>3</sub> são ligeiramente mais intensos para o aço X65LMn quando comparado com o aço X65E, tanto para a amostra exposta à fase vapor como à fase aquosa, lembrando que o aço X65LMn apresentou menor taxa de corrosão, o que pode ser consequência do favorecimento da formação de siderita.

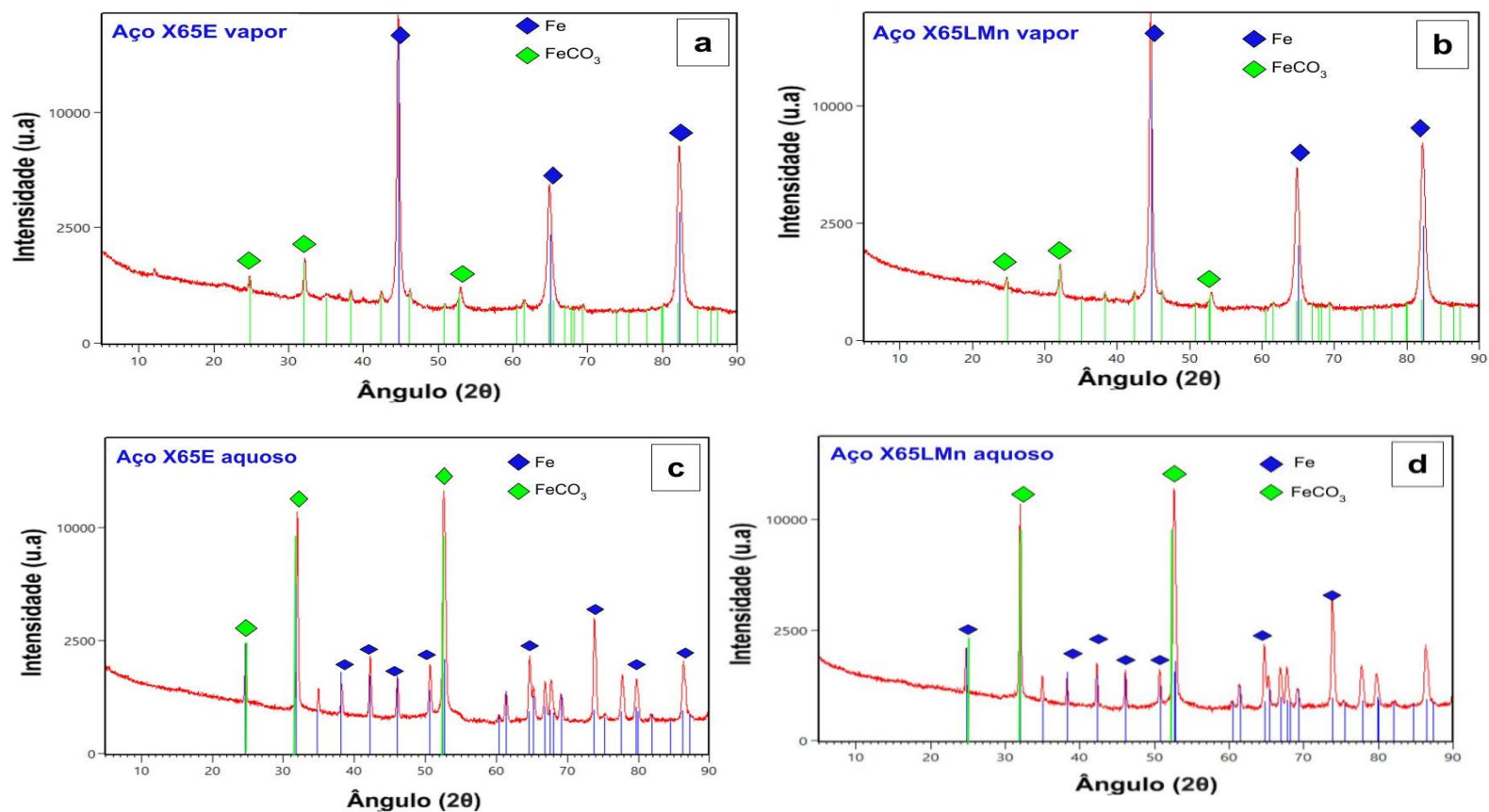
Assim como para as amostras ensaiadas durante 3 dias, também os difratogramas para o ensaio de 7 dias (figura 5.56), indicam a presença de FeCO<sub>3</sub> e do ferro para todas as amostras. Porém, os picos de siderita são predominantes nas amostras expostas à fase aquosa, o que é consequência da presença de uma camada espessa de produtos de corrosão, como documentado nas análises por MEV. Também comparando os resultados para os dois aços, o X65LMn apresenta picos de siderita mais intensos. Além do mais, considerando as amostras expostas à fase aquosa, verifica-se claro aumento na intensidade dos picos de siderita com o aumento do tempo de exposição, o que é consequência da formação da camada compacta identificada nas análises for MEV, justificando, assim, a queda na taxa de corrosão.

Figura 5.55. – Difratogramas (DRX) para o aço X65E (a-c) e X65LMn (b-d) após ensaio em CO<sub>2</sub> supercrítico na ausência de contaminante. (a-b) Amostras expostas à fase vapor (CO<sub>2</sub> supercrítico saturado com água); (c-d) amostras expostas à solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub>. Temperatura: (50±2)° C e Pressão: (8,0±0,4)MPa. Tempo de ensaio 3 dias.



Fonte: a autora.

Figura 5.56 - Difratoformas (DRX) para o aço X65E (a-c) e X65LMn (b-d) após ensaio em CO<sub>2</sub> supercrítico na ausência de contaminante. (a-b) Amostras expostas à fase vapor (CO<sub>2</sub> supercrítico saturado com água); (c-d) amostras expostas à solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub>. Temperatura: (50 ° ±2) C e Pressão: (8,0±0,4) MPa. Tempo de ensaio 7 dias.



Fonte: a autora.

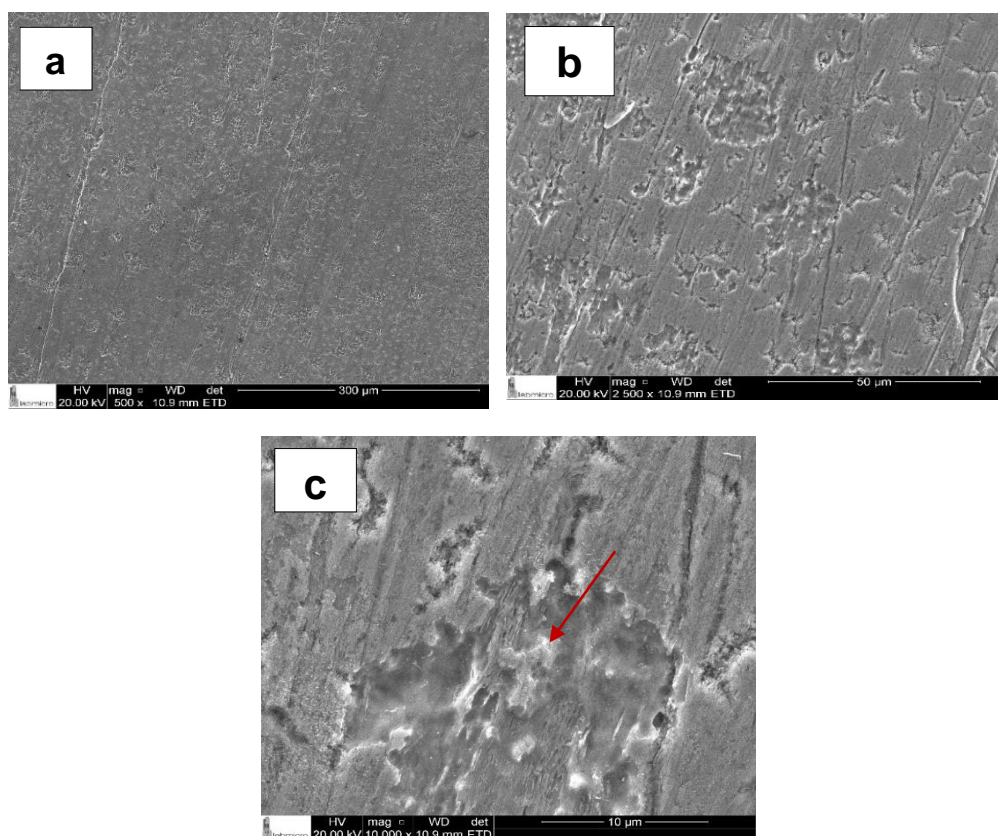


Estudos mostram que em meios com a presença de CO<sub>2</sub>, como instalações para captura de carbono, pode ocorrer a formação de produtos de corrosão que mitigam a corrosão generalizada e podem reduzir o impacto da corrosão localizada (KINDI et al., 2021). Além do efeito do aumento da temperatura, já previamente comentado (CHENG et al, 2020), outras características físico-químicas da solução e a microestrutura dos materiais pode afetar a formação da siderita. Kindi et al. (2021) acompanharam o crescimento da siderita em função do tempo de exposição em meios saturados com CO<sub>2</sub> (pH 6.80 ± 0.05, T = 80 ± 3 °C). Os difratogramas mostraram que o crescimento é diretamente proporcional ao tempo de exposição e que a presença do O<sub>2</sub> pode prejudicar a formação da siderita. Cabrini et al. (2016) estudaram o efeito da microestrutura do aço carbono ARBL na morfologia e escala de proteção da camada de siderita formada em água saturada por CO<sub>2</sub> supercrítico (80 bar, 60°C, pH 3, 150 horas (6,25 dias) de exposição). Os resultados obtidos foram altamente concordantes com os do presente estudo; além da óbvia redução da taxa de corrosão com o aumento do tempo de exposição devido à precipitação da camada de siderita, a taxa de corrosão reportada para diferentes aços variou entre 1-2,5 mm/ano para tempo de exposição bem semelhante ao aqui empregado (2,6 mm/ano e 1,5 mm/ano para os aços X65E e X65LMn, respectivamente, para 7 dias de ensaio). Através de análise da seção transversal das camadas de produtos de corrosão, Cabrini et al. (2016) verificaram que a corrosão seguia caminhos preferenciais nas ilhas de perlita; nestas regiões, a camada de produtos de corrosão apresentava descontinuidades e tinha tendência a se destacar. Assim, considerando as informações da literatura no contexto dos resultados obtidos no presente estudo, foram identificados picos mais intensos para a siderita nas amostras expostas por 7 dias, quando as camadas de produtos de corrosão ficaram aderidas à superfície dos aços X65, sendo a principal causa da menor taxa de corrosão em maiores tempos de exposição. Além do mais, o aço X65LMn apresentou produtos de corrosão mais aderentes e uniformes que o aço X65E, o que pode estar relacionado à menor fração da perlita na matriz do aço X65LMn.

### 5.12.1.2 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS APÓS REMOÇÃO DA CAMADA DE PRODUTOS DE CORROSÃO

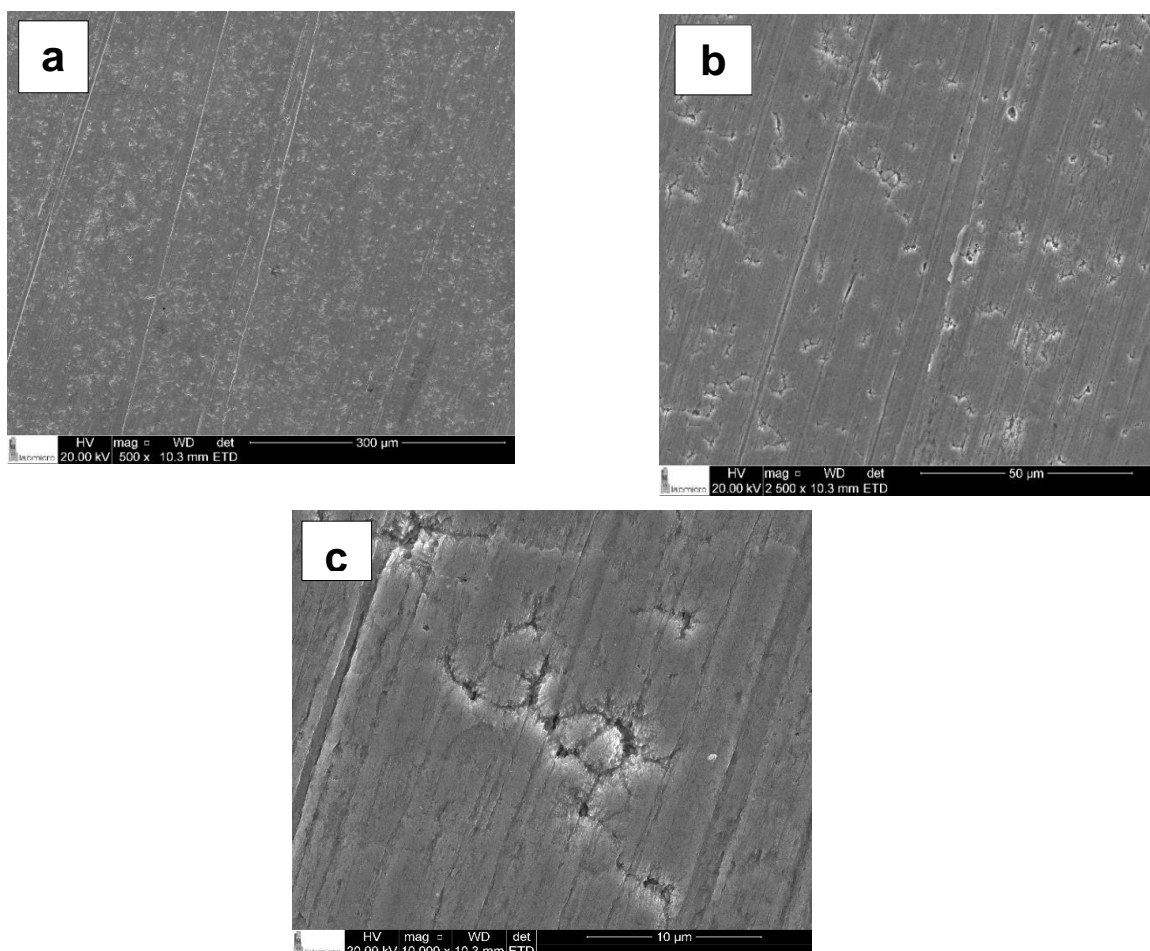
**Amostras expostas à fase vapor:** Amostras expostas ao CO<sub>2</sub> supercrítico saturado com água (fase vapor) durante 07 dias, após o procedimento de decapagem, foram analisadas por SEM. As figuras 5.57 e 5.58 apresentam, respectivamente, as micrografias para os aços X65E e X65LMn. As imagens sob baixa magnificação 500X (figuras 5.57(a) e 5.58(a)) revelam a presença de pequenas regiões de ataque distribuídas de modo uniforme sobre toda a superfície da amostra, cuja densidade é maior para o aço X65LMn. Ainda se referindo a estas micrografias, para os dois materiais, verifica-se claramente a presença de marcas de lixamento nas superfícies, o que é consequência da baixa taxa de corrosão, já comentada anteriormente.

Figura 5.57 – Micrografias com diferentes magnificações: (a) 500x; (b) 2.500x; c) 10.000x do aço X65E após procedimento de decapagem. Amostra exposta durante 7 dias a CO<sub>2</sub> supercrítico saturado com água (fase vapor). Ensaio em autoclave T = (50,0±2,0) °C e P = (8,0±0,4) MPa.



Fonte: a autora.

Figura 5.58 – Micrografias com diferentes ampliações: (a) 500x; (b) 2.500x; c) 10.000x do aço X65LMn após procedimento de decapagem. Amostra exposta durante 7 dias a CO<sub>2</sub> supercrítico saturado com água (fase vapor). Ensaio em autoclave. T = (50,0±2,0) °C e P = (8,0±0,4) MPa.



Fonte: a autora.

Observando as superfícies com maiores ampliações (figuras 5.58(b) e 5.59(b)), verifica-se que o padrão de ataque é diferente para os dois tipos de aço. Para o aço X65E (figura 5.58(b)) verifica-se a presença de diversas cavidades rasas e rugosas associadas a um ataque em forma de trincheiras que, por sua geometria, se assemelha a uma corrosão intergranular. Para o aço X65LMn (figura 5.59(b)) apenas o ataque em forma de trincheira está presente, ainda que em menor intensidade, porém, em maior frequência. Destaca-se, no entanto, que, para nenhum dos aços, o ataque se desenvolveu em rede contínua de modo a caracterizar corrosão intergranular, porém, as micrografias evidenciam que as trincheiras são proporcionalmente mais longas para o aço X65E.

A figura 5.58(c) apresenta uma micrografia obtida no interior de uma cavidade rugosa semelhantes às aquelas da figura 5.58(b). É possível verificar na parte central inferior da amostra a presença de feixes de estruturas fibrosas que poderiam ser associadas à presença de perlita, a qual é mais abundante no aço X65E (figuras 5.7 e 5.8). Sabe-se que nas regiões de perlita ocorre a formação de micropares galvânicos entre a cementita (catódica) e a ferrita (anódica) (RIHAN, 2013); (WINT et al., 2018)). Cabrini et al. (2016) reportaram que a siderita formada sobre regiões ricas em cementita são mais facilmente destacáveis. As análises por EDS realizadas sobre os feixes (não apresentadas) mostraram teor de C 50% superior, em porcentagem atômica, ao determinado nas demais regiões do aço X65E. Porém, as incertezas na determinação deste elemento por meio das análises EDS não nos permitem afirmar de maneira categórica que a estrutura identificada seja de fato uma região rica em cementita. Durante as observações por MEV foram realizadas análises por EDS em diferentes regiões das superfícies das amostras, cujos resultados estão apresentados nas Tabelas 5.12 e 5.13. Para o aço X65E (Tabela 12), em todas as regiões analisadas, detectou-se a presença de Fe, Mn, C e um pequeno teor de Si (tabela 4.2). Por sua vez, as análises para o aço X65LMn (Tabela 5.13) mostraram Fe, C, Mn (em algumas regiões) e enriquecimento superficial em Cr, que, como já discutido em outros itens deste trabalho, pode ter sido determinante para a melhor resistência à corrosão exibida por este aço.

Tabela 5.12 – Análises por EDS na superfície do aço X65E após exposição durante 7 dias a CO<sub>2</sub> supercrítico saturado com água (fase vapor) e remoção da camada de produtos de corrosão. Ensaio em autoclave. T= (50,0±2,0)°C e P = (8,0±0,4) MPa.

Condição 7 dias- Vapor	X65E superfície 01- 500X vapor			X65E_ superfície 02 - 10000X vapor		
	Área 01	Área 02	Área 03	Área 01	Área 02	Área 03
% atômico						
<b>C</b>	16,63	10,48	11,1	12,61	19,59	15,59
<b>O</b>	---	---	---	---	---	---
<b>Fe</b>	85,11	88,06	87,50	85,98	79,16	83,03
<b>Mn</b>	1,26	1,46	1,39	1,42	1,26	1,37

Fonte: a autora.

Tabela 5.13 – Análises por EDS na superfície do aço X65LMn após exposição durante 7 dias a CO<sub>2</sub> supercrítico saturado com água (fase vapor) e remoção da camada de produtos de corrosão. Ensaio em autoclave. T= (50,0±2,0)°C e P = (8,0±0,4) MPa.

Condição 7 dias Vapor	X65LMn superfície 01- 500X vapor			X65LMn superfície 02 - 10000X vapor		
	Área 01	Área 02	Área 03	Área 01	Área 02	Área 03
% atômico						
<b>C</b>	9,72	13,03	11,73	18,26	13,63	13,11
<b>O</b>	---	---	---	---	---	---
<b>Fe</b>	87,62	86,11	87,63	81,28	85,45	86,36
<b>Mn</b>	1,09	0,34	---	---	0,38	---
<b>Cr</b>	1,58	0,52	0,63	0,46	0,55	0,53

Fonte: a autora.

A análise criteriosa das superfícies dos dois aços após decapagem não mostrou a presença de corrosão localizada (pites). Como detalhado na determinação das velocidades de corrosão, as amostras expostas à fase vapor exibiram taxas de corrosão próximas ao limite de 0,1 mm/ano estabelecida como confiável para operação em SCCO<sub>2</sub> (CHOI et al., 2017); (PFENNIG et al., 2021). Assim, a ocorrência de corrosão localizada seria um fator que poderia determinar a impossibilidade de uso dos aços investigados em meio de SCCO<sub>2</sub>.

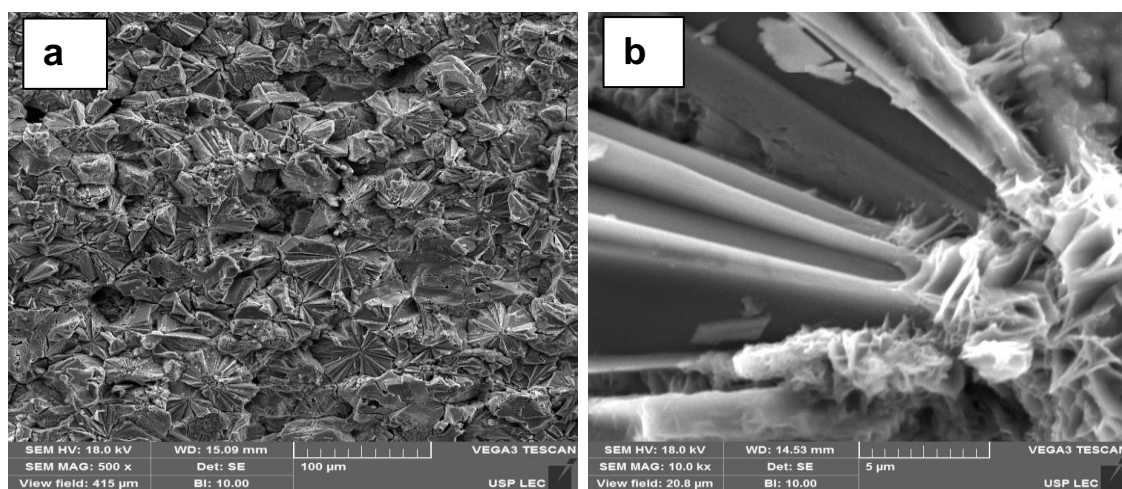
Entretanto, destaca-se que os resultados disponíveis na literatura para ensaios realizados em meio de CO<sub>2</sub> supercrítico saturado com água não são conclusivos.

Choi, Nesic e Young (2010) e Dugstad, Morland e Clausen (2011) mostram ausência de corrosão localizada nestas condições e na ausência de contaminantes, enquanto Hua et al. (2015) e Sim et al. (2014) indicam a ocorrência de corrosão por pits, mesmo abaixo do limite de saturação da fase supercrítica com água (Sim et al., 2014). Infelizmente a falta de padronização para a realização dos experimentos dificulta a análise crítica entre as diferenças encontradas, principalmente levando-se em conta que a presença de quantidades mínimas de contaminantes, como, por exemplo, o oxigênio, pode levar à incidência de corrosão localizada (Basifico, 2011).

Os resultados obtidos no presente trabalho corroboram com os publicados por Nesic e Young (2010) e Dugstad, Morland e Clausen (2011).

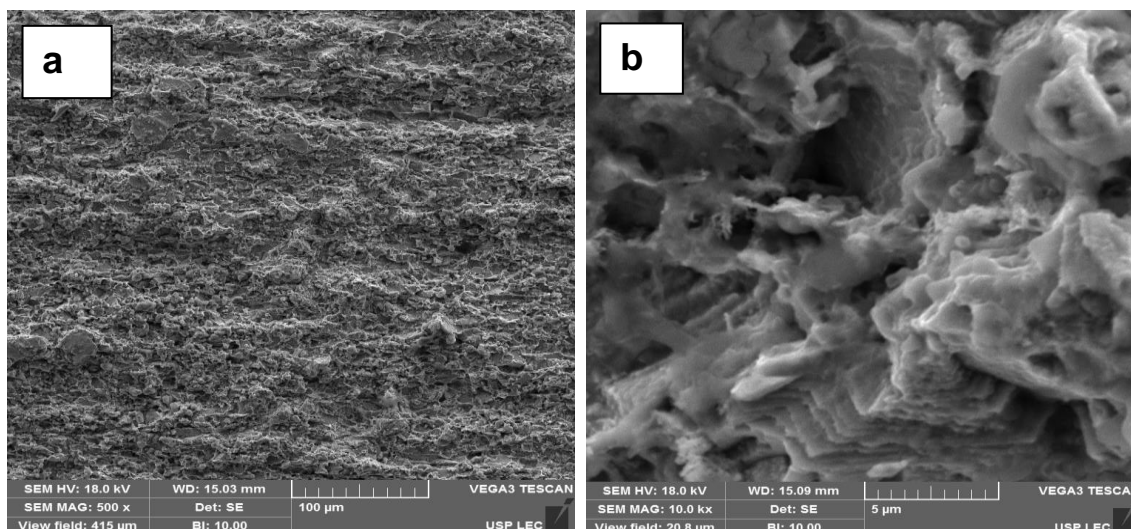
**Amostras expostas a fase aquosa:** Amostras expostas ao CO<sub>2</sub> supercrítico saturado com água (fase aquosa) durante 07 dias, após o procedimento de decapagem, também foram analisadas por MEV. As figuras 5.59 e 5.60 apresentam, respectivamente, as micrografias para os aços X65E e X65LMn. As imagens sob baixa magnificação (figuras 5.59(a) e 5.60(a)) revelam ataque intenso e uniforme em toda a superfície. o aço X65LMn (figura 5.60(a)) apresenta superfície uniformemente rugosa, enquanto o aço X65E (figura 5.59(a)) apresenta uma camada superficial densa, com rachaduras e que podem servir de caminho para penetração do eletrólito. Adicionalmente, quando comparadas as imagens das superfícies expostas em fase aquosa com as imagens das amostras expostas à fase vapor, as primeiras apresentam maior ataque superficial, o que é coerente com os valores determinados da taxa de corrosão. As análises por EDS mostraram a presença dos elementos de Fe, Mn, C para o aço X65E e para o aço X65LMn foram identificados os elementos Fe, C, Cr e Cu (este último elemento apenas em algumas regiões).

Figura 5.59 – Micrografias com diferentes magnificações: (a) 500x; (b)10.000x do aço X65E após procedimento de decapagem. Amostra exposta durante 7 dias a água saturada com CO<sub>2</sub> supercrítico (fase aquosa). Ensaio em autoclave. T= (50,0±2,0)°C e P= (8,0±0,4) MPa.



Fonte: a autora.

Figura 5.60 – Micrografias com diferentes ampliações: (a) 500x; (b) 10.000x do aço X65LMn após procedimento de decapagem. Amostra exposta durante 7 dias a água saturada com CO<sub>2</sub> supercrítico (fase aquosa). Ensaio em autoclave. T= (50,0±2,0)°C e P= (8,0±0,4) MPa.



Fonte: a autora.

Estudos realizados por Choi et al. (2011) avaliaram o comportamento do aço X65 em meios de CO<sub>2</sub> supercríticos (CCS) (pCO<sub>2</sub>; 4; 6 e 8 MPa; 50°C; 24 horas de exposição), os estudos foram realizados com amostras expostas à fase em solução aquosa na presença de 1000 ml de eletrólito. Ao finalizar os ensaios as superfícies das amostras foram caracterizadas por MEV e posteriormente foram removidos os produtos de corrosão com solução de Clarke. Os resultados da caracterização por MEV revelaram morfologias superficiais similares para as amostras expostas a 4, 6 e 8 MPa; entretanto, observações sob maiores aumentos mostraram maior intensidade de ataque uniforme a 4MPa, sendo importante mencionar que nas condições investigadas não foram evidenciados indícios de corrosão localizada. De acordo com os autores, as amostras expostas em 4MPa apresentaram maior ataque superficial uniforme porque na fase aquosa existe maior concentração do ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), posto que a solubilidade do CO<sub>2</sub> em água aumenta em baixas pressões. Já nas amostras expostas a 8MPa o ataque observado foi uniforme, sem presença de corrosão localizada, cujas camadas de carbonato de ferro apresentaram ser mais compactas, e com grãos pequenos. Após remoção com solução de Clarke as

superfícies apresentam desgaste superficial mais intenso a 4MPa que a 6 e 8MPa, o que foi atribuído à formação de camadas mais compactas de carbonato de ferro.

Estudos realizados por Hua et al. (2015) avaliaram o comportamento do aço X65 imerso em água saturada de CO<sub>2</sub> supercrítico e em SCCO<sub>2</sub> com 300 ppm de água a 50°C e 8MPa, durante 24h, 48h e 96h. Após decapagem das amostras com reagente de Clarke, os resultados mostraram camadas amorfas com ataque uniforme, e que se tornaram mais compactas com o tempo de imersão. O ataque uniforme foi mais intenso nas primeiras 24h do ensaio, e não foi verificado ataque localizado, nos ensaios de imersão. Os autores complementaram estudos com exposição das amostras em SCCO<sub>2</sub> com água acima do limite de solubilidade (34.000 ppm) onde foi verificado corrosão localizada mais intensa que na condição sem saturação (300 ppm), evidenciando que o aumento do teor de água livre aumenta a intensidade do ataque localizado, para amostras expostas à fase densa.

### **5.13 ENSAIOS DE PERDA DE MASSA EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO NA PRESENÇA DE 1000 ppm DE SO<sub>2</sub>**

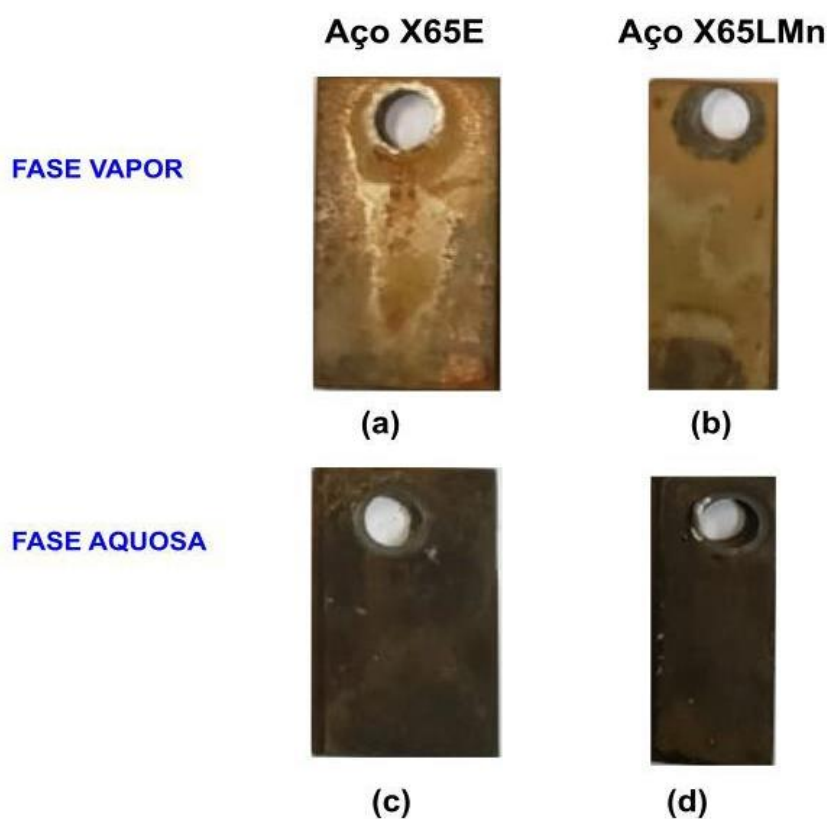
Ensaio de perda de massa em condições supercríticas foram realizados por exposição de corpos de prova durante 5 dias (120 h) à solução saturada com CO<sub>2</sub> na presença de SO<sub>2</sub>(1000ppm), a temperatura de (50 ± 2)°C e com (8,0±0,4)MPa de pressão. Para os ensaios, o conjunto de amostras foi lixado com lixas de carbetto de silício até # 600, enquanto as amostras destinadas à caracterização dos produtos de corrosão foram polidas até 1µm com pasta de diamante. Após limpeza e pesagem, as amostras foram fixadas em suportes metálicos devidamente isolados para serem introduzidas na autoclave. Como apresentado na figura 4.17, metade das amostras permaneceu completamente imersa em água destilada saturada com CO<sub>2</sub> contaminado, enquanto a outra metade foi exposta ao CO<sub>2</sub> supercrítico em equilíbrio com a solução aquosa. Após o término dos ensaios, as amostras foram retiradas, lavadas com água destilada, álcool e secas para documentação.

A figura 5.61 apresenta fotografias das amostras destinadas à caracterização, nas quais é evidente que a intensidade do ataque foi maior para os corpos de prova que



ficaram em condição de imersão completa (figuras 5.61 (c) e (d)). Os resultados dos ensaios mostraram também que os produtos de corrosão apresentaram aderência variada e aparência diferenciada para os dois aços. Na condição de imersão total, os produtos de corrosão eram mais escuros e aderentes cobrindo toda a superfície das amostras. Já as amostras expostas à fase vapor apresentaram coloração alaranjada e não uniforme. Para as amostras expostas à fase vapor foi possível observar a presença de pites em algumas regiões da superfície no aço X65E. Os produtos de corrosão apresentaram-se mais uniformes e aderentes no aço X65LMn, que apresentou corrosão uniforme, já no aço X65E a corrosão foi mais intensa em algumas regiões, e os produtos de corrosão foram facilmente removidos.

Figura 5.61– Fotografias das superfícies das amostras dos aços API 5L X65E (a, c) e API 5L X65LMn (b, d) após ensaio de perda de massa em autoclave com água destilada saturada com  $\text{CO}_2 + 1000 \text{ ppm SO}_2$ . (a,b) amostras expostas à fase vapor em equilíbrio com o líquido; (c,d) amostras sob condição de imersão total.  $T = (50 \pm 2)^\circ\text{C}$ ,  $P = (8,0 \pm 0,4) \text{ MPa}$ .



Fonte: a autora.

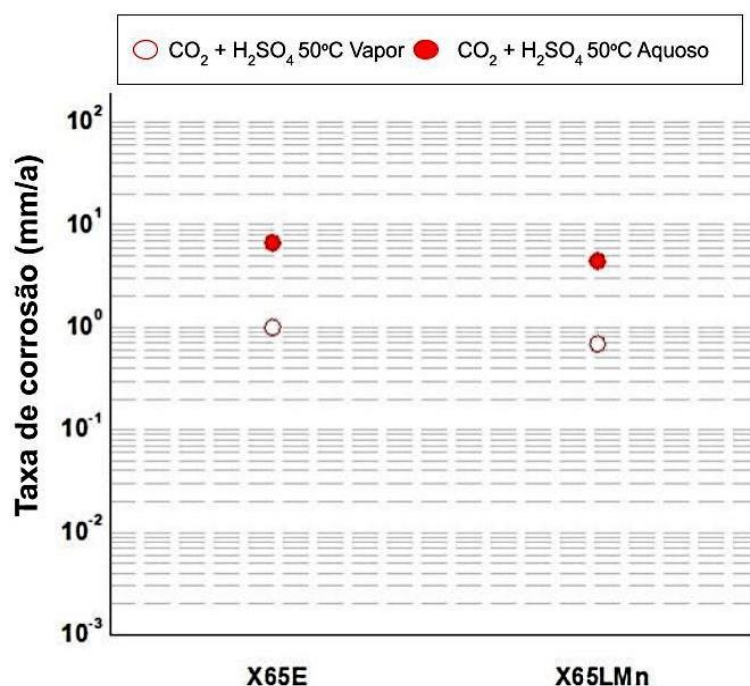
A tabela 5.14 e a figura 5.62 apresentam os resultados dos ensaios de perda de massa, expressos como perda de espessura (mm/ano) para os dois aços.

Tabela 5.14- Taxas de corrosão (mm/ano) para os aços API 5L X65E e API 5L X65LMn obtidas por ensaios de perda de massa por imersão total e por exposição à fase vapor em equilíbrio. Solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> na presença de SO<sub>2</sub>(1000ppm). T = (50±2) °C, P = (8,0±0,4) MPa. Tempo de imersão 5 dias.

Taxa de corrosão a 50° C: mm/ano		
	Fase vapor	Fase Aquosa
<b>X65E</b>	1,0025+0,2231	6,6863± 0,1193
<b>X65LMn</b>	0,6815+0,2079	4,4223± 0,1811

Fonte: a autora.

Figura 5.62 – Taxas de corrosão (mm/ano) para os aços API 5L X65E e API 5L X65LMn obtidas por ensaios de perda de massa por imersão total e por exposição à fase vapor em equilíbrio. Solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> na presença de SO<sub>2</sub>(1000ppm). T = (50±2)°C, P = (8,0±0,4) MPa.



Fonte: a autora.

Os resultados dos ensaios de perda de massa mostraram que:

- Para os dois aços, maiores perdas de espessura foram verificadas quando as amostras foram ensaiadas em condição de imersão total.
- O aço X65E apresentou maiores taxas de corrosão tanto para as amostras expostas à fase líquida como à fase vapor.
- Quando comparados aos ensaios realizados à pressão ambiente (item 5.10), a velocidade de corrosão determinada a partir dos ensaios de perda de massa realizados em autoclave foi superior para as amostras expostas à fase vapor em equilíbrio, e inferior para as amostras sob condição de imersão total.
- Quando comparado aos ensaios em autoclave sem a presença do contaminante verificou-se um aumento de aproximadamente duas vezes na taxa de corrosão para as amostras sob condição de imersão total, enquanto para as amostras expostas à fase vapor este aumento foi de, aproximadamente, 4 (quatro) vezes para o aço X65E e 5 (cinco) vezes para o aço X65LMn.

Os resultados dos ensaios em autoclave em CO<sub>2</sub> supercrítico e com contaminante (1000 ppm SO<sub>2</sub>) foram concordantes com aqueles realizados à pressão atmosférica no que diz respeito ao efeito do tipo de exposição (fase aquosa ou vapor) sobre a velocidade de corrosão, assim como pelo fato do aço X65LMn apresentar melhor desempenho quando comparado ao X65E. Porém, no que concerne às velocidades de corrosão, verificou-se forte diminuição na velocidade de corrosão para as amostras sob condição de imersão total, e aumento para as amostras expostas à fase vapor (aproximadamente 2 vezes para o aço X65LMn e 3 vezes para o aço X65E), quando comparadas aos experimentos realizados à pressão ambiente, que, diferentemente dos ensaios em autoclave, foram realizados em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> e contaminada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e que tiveram pH ajustado para 1,0±0,1 diariamente.

Além de um possível efeito da pressão, as discrepâncias relatadas no parágrafo anterior podem estar associadas às diferenças no procedimento de contaminação e saturação da água destilada com o CO<sub>2</sub> entre os ensaios realizados à pressão ambiente e àqueles desenvolvidos em autoclave. Enquanto nos primeiros o contaminante foi adicionado diretamente ao eletrólito saturado com CO<sub>2</sub> como ácido

sulfúrico, e a solução teve seu pH ajustado para 1,0 diariamente, nos ensaios realizados na autoclave o contaminante (1000 ppm de  $\text{SO}_2$ ) foi introduzido juntamente com o fluxo de  $\text{CO}_2$  durante o procedimento de saturação, e não houve controle de pH. Assim, logo após o procedimento de saturação o valor do pH da solução na autoclave foi de aproximadamente 1,0, como consequência da formação de ácido sulfúrico e/ou sulfuroso a partir do  $\text{SO}_2$  presente no fluxo gasoso (XIANG et al., 2013); porém, ao final do ensaio verificou-se aumento do pH para aproximadamente 2,5. Este valor de pH é ligeiramente superior ao estimado por Cole et al. (2012) para a fase aquosa condensada de  $\text{CO}_2$  supercrítico ( $t = 40^\circ\text{C}$ ,  $P = 10,6 \text{ MPa}$ ) contaminado com 1000 ppm de  $\text{SO}_2$  com base em cálculos termodinâmicos utilizando o software OLI, que foi de aproximadamente 2,1. Ainda usando o mesmo software, os autores calculam que, para a condição citada, mais de 99% do  $\text{SO}_2$  se encontra na fase densa ( $\text{CO}_2$  supercrítico) (COLE et al., 2012). Portanto, a menor agressividade da solução aquosa na condição supercrítica pode explicar a diminuição da velocidade de corrosão nos ensaios de imersão total quando comparada aos ensaios realizados em solução saturada com  $\text{CO}_2$  e contaminada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} = 1,0$ ), em concordância com o reportado por Sim et al. (2013), que verificaram que em condições supercríticas, e na presença de impurezas, a velocidade de corrosão do aço ao carbono UNS G-15256 aumenta logaritmicamente com a diminuição linear do pH.

Por sua vez, na fase vapor houve aumento na taxa de corrosão nos ensaios em autoclave quando comparados aos realizados em solução aquosa saturada com  $\text{CO}_2$  e contaminada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $50^\circ\text{C}$ ). Dois fatores devem ser levados em consideração para a análise dos resultados: o aumento da pressão e a presença do  $\text{SO}_2$  (contaminante) na fase densa ( $\text{CO}_2$  supercrítico). De acordo com os resultados apresentados no item 5.12.1, a taxa de corrosão para os ensaios realizados em condições supercríticas na ausência de contaminantes foi superior àquelas dos ensaios conduzidos em solução saturada com  $\text{CO}_2$  em condições ambiente, indicando efeito deletério da pressão também para as amostras expostas à fase vapor. No que se refere ao efeito do  $\text{SO}_2$ , os cálculos termodinâmicos realizados por Cole et al. (2012) mostram que para uma ampla faixa de pressão (compreendendo o  $\text{CO}_2$  no estado líquido e supercrítico nas temperaturas de  $25^\circ\text{C}$  e  $40^\circ\text{C}$ ), e

considerando uma contaminação de 1000 ppm de  $\text{SO}_2$ , mais de 99% do contaminante se encontra disperso no  $\text{CO}_2$  líquido ou na fase densa ( $\text{CO}_2$  supercrítico). Desse modo, considerando que nos ensaios em autoclave o  $\text{CO}_2$  supercrítico está saturado com água, é possível propor que haverá condensação de eletrólito sobre a superfície das amostras expostas à fase vapor, e este estará em contato com  $\text{CO}_2$  supercrítico enriquecido em  $\text{SO}_2$ . Portanto, é lícito supor que o pH do condensado é semelhante ao determinado na fase aquosa após o término dos ensaios em autoclave (aproximadamente 2,5), o que seria consequência da solubilização de uma pequena quantidade do contaminante, levando à redução do pH devido à formação de  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , como proposto por Choi, Nesic e Young (2010). O menor pH deste eletrólito em comparação com aquele condensado a partir do  $\text{CO}_2$  não contaminado (estimado em 3,1 devido à saturação com  $\text{CO}_2$ ), seria o maior responsável pelo aumento na velocidade de corrosão das amostras expostas à fase vapor.

Na tabela 5.15 são apresentados valores de taxas de corrosão encontrados na literatura para ensaios em condições supercríticas de aços ARBL na presença de  $\text{SO}_2$  como contaminante principal. Os estudos foram realizados em faixas de pressão supercrítica (8-10MPa) e temperatura semelhantes às empregadas no presente estudo, porém o tempo de exposição é variado. Verifica-se uma grande variabilidade entre os valores encontrados. Porém, é possível observar que as taxas de corrosão determinadas no presente estudo são coerentes com aquelas disponíveis na literatura, principalmente se forem considerados os ensaios realizados por períodos mais longos.

Tabela 5.15. Taxas de corrosão por testes de perda de massa em condições supercríticas.

Solução	Condições experimentais	Taxa de corrosão (mm/a)	Autores
CO <sub>2</sub> ;H <sub>2</sub> O; SO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	X70:10MPa, 50°C, 120h	0,005-1,49	Xiang et al.(2012)a
CO <sub>2</sub> ;H <sub>2</sub> O, SO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	X70: 10MPa, 50°C, 24h-192h	0,7-2,95	Xiang et al.(2012)b
CO <sub>2</sub> ;H <sub>2</sub> O, SO <sub>2</sub> ,	X65: 8MPa, 50°C, 48h	0-0,7	Hua et al. (2014)b
CO <sub>2</sub> ;H <sub>2</sub> O,SO <sub>2</sub> (3000ppm), O <sub>2</sub>	X65: 8–12 MPa, 50°C, 72h	3,25	Minghe Xu et al. (2016).
CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> (0,8 bar)	API 5L X65, 8,0 MPa, 50°C, 24h	5,6	Choi et al. (2010)
CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> (0,8 bar), O <sub>2</sub> (3,3 bar)		7,0	

Fonte: a autora.

### 5.13.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE CORROSÃO APÓS ENSAIOS DE PERDA DE MASSA EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA COM CO<sub>2</sub> NA PRESENÇA DE SO<sub>2</sub>(1000ppm) EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS

#### 5.13.1.1 CARACTERIZAÇÃO POR MEV

Amostras submetidas aos ensaios de perda de massa foram caracterizadas por MEV após lavagem com água destilada e secagem. Na figura 5.63 as micrografias estão apresentadas de forma comparativa da seguinte maneira:

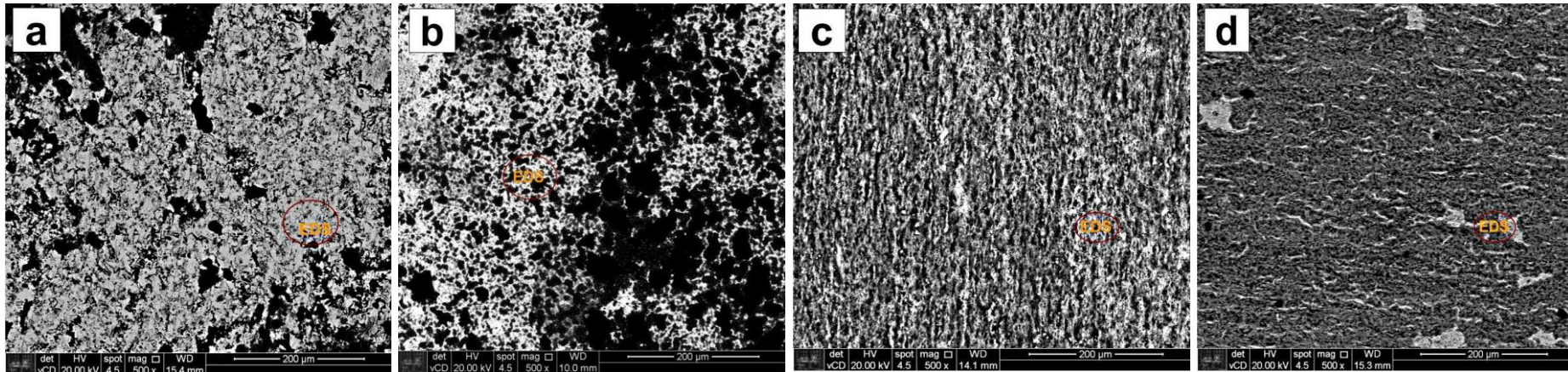
- **a** X65E 50°C; **b**: X65LMn 50°C (fase vapor-CO<sub>2</sub> supercrítico saturado com água, com 1000 ppm de SO<sub>2</sub>).
- **c**: X65E 50°C; **d**: X65LMn 50°C (fase aquosa-imersão em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> + 1000 ppm SO<sub>2</sub>).

A análise das micrografias mostra os seguintes aspectos: ao comparar as condições de exposição houve aumento na intensidade da corrosão de ambos os aços para as amostras ensaiadas sob condição de imersão, havendo também a formação de produtos de corrosão mais volumosos; em conformidade com a observação visual, o aspecto geral das superfícies mostrou ataque mais intenso para o aço X65E; a

camada de produtos de corrosão formada nas amostras ensaiadas sob condição de imersão total foi mais compacta e menos porosa que aquela formada nas amostras ensaiadas em condições não supercríticas.

As análises por EDS das amostras ensaiadas sob condição supercríticas (figura 5.64) mostraram a presença de Fe, S e O para todas as condições testadas, indicando a formação de produtos de corrosão ricos em enxofre. Entretanto, para cada tipo de exposição (fase aquosa ou vapor), o teor deste elemento foi inferior para o aço X65 LMn, indicando menor interação com este elemento. Adicionalmente, nos ensaios de imersão total (figuras 5.64 (c) e (d)), verificou-se a presença de microligantes (Cr, Ni e Cu) para o aço X65LMn, e de Mn e Ni para o aço X65E. Já para as amostras expostas à fase densa saturada com água (vapor), destaca-se a presença do Cr para o aço X65LMn (figura 5.64(b)) e do Mn para o aço X65E (figura 5.64(a)). A presença dos microligantes nas análises para o aço X65 LMn está em concordância com os resultados dos ensaios realizados sob condições ambiente, e, do mesmo modo, pode ser parcialmente responsável pelo melhor desempenho das amostras destes aços. Le Quynh Hoa et al. (2019) sugerem que o enriquecimento superficial em Cr se deve à menor taxa de dissolução deste elemento em relação ao Fe.

Figura 5. 63– Micrografias por MEV das superfícies dos aços API 5L X65E (a, c) e API 5L X65LMn (b, d) após ensaio de perda de massa durante 05 dias expostas em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> na presença de SO<sub>2</sub>(1000ppm). Temperatura 50°C e 8MPa. Amostras expostas a fase vapor: a, b, amostras em imersão total: c, d.

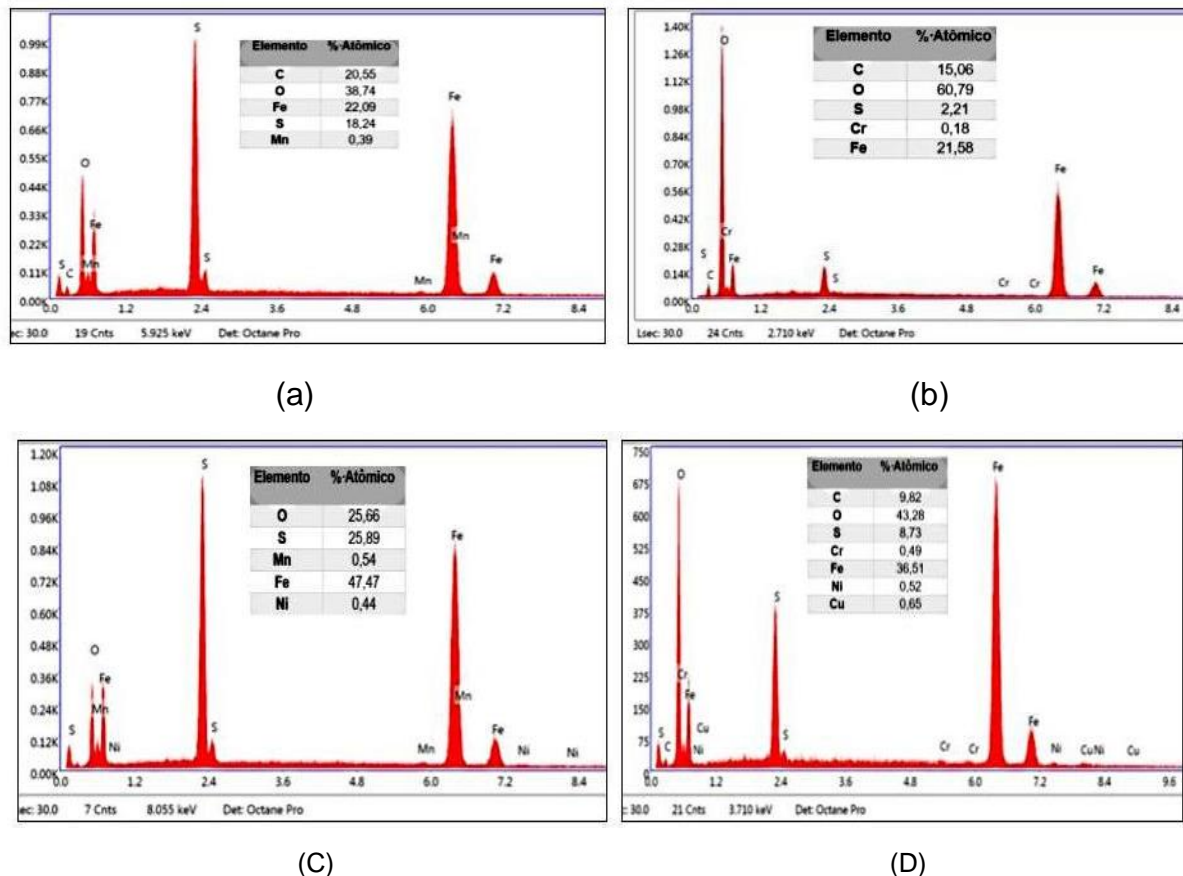


- a X65E 50°C; b: X65LMn 50°C (fase Vapor).
- c: X65E 50°C; d: X65LMn 50°C (fase aquosa).

Fonte: a autora.



Figura 5. 64 – Espectros EDS de regiões selecionadas das amostras dos aços X65 E (a) e (c) e X65 LMn (b) e (d) após ensaios de perda de massa por imersão (05 dias) em autoclave. Amostras expostas a fase vapor: (a) e (b), amostras em imersão total: (c) e (d).

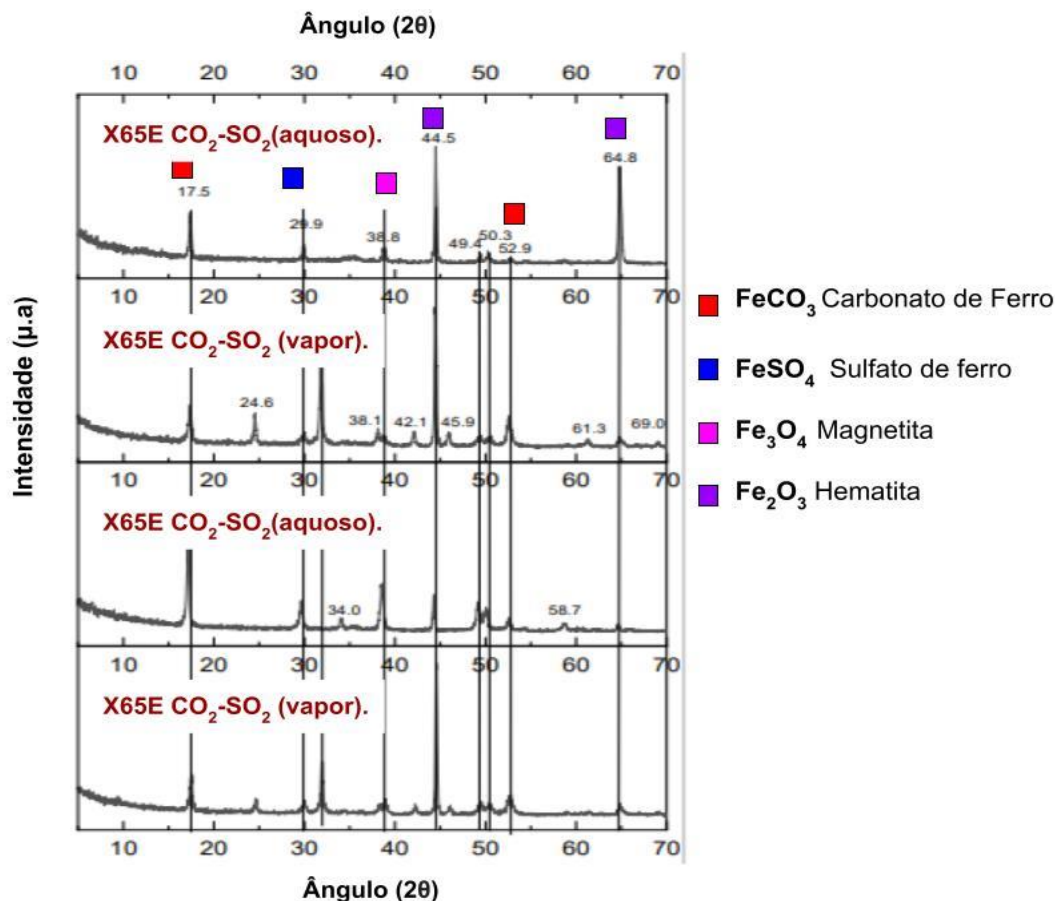


Fonte: a autora.

### 5.13.1.2 -CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE CORROSÃO POR DRX

Os produtos de corrosão formados sobre as amostras submetidas aos ensaios de perda de massa em condições supercríticas na presença de contaminante (1000 ppm SO<sub>2</sub>) foram caracterizados por DRX, e os espectros estão apresentados na figura 5.65.

Figura 5.65- Espectros de DRX para amostras de aço X65E e X65 LMn imersas em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub> + 1000 ppm SO<sub>2</sub> e expostas a CO<sub>2</sub> supercrítico + 1000 ppm de SO<sub>2</sub> saturado com água. Ensaios realizados em autoclave: T = (50±2)°C e P = (8,0 ± 0,4) MPa.



Fonte: a autora.

A partir dos resultados obtidos pode-se afirmar:

- Para todas as amostras, foram identificados os seguintes compostos nos produtos de corrosão: carbonato de ferro (FeCO<sub>3</sub>), sulfato de ferro (FeSO<sub>4</sub>), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), e hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).
- Para cada uma das condições de exposição: imersão (aquosa) ou fase densa com 1000 ppm SO<sub>2</sub> e saturada com água (vapor) o pico de carbonato de ferro foi mais intenso para o aço X65 LMn.
- O principal óxido de ferro identificado nas amostras foi a hematita.

- O sulfato de ferro está presente, porém em baixa proporção.

Os resultados das análises por DRX mostraram que os produtos de corrosão são formados majoritariamente por óxidos de Fe não protetores, sendo o principal constituinte a hematita, cuja precipitação é favorecida em pH ácido (KOSMULSKI et al., 2003), e cuja presença também foi revelada nos ensaios realizados com a microcélula sob pressão moderada. Por sua vez, em comparação com os resultados obtidos em condições supercríticas sem a presença de contaminantes, houve sensível redução no teor de carbonato de ferro, indicando que a presença do SO<sub>2</sub> inibe a formação deste composto, o que pode estar relacionado à queda do pH no eletrólito. Kratzig et al. (2020) também identificaram a presença de FeSO<sub>4</sub> 4H<sub>2</sub>O e Hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) em estudos realizados em superfícies expostas a um meio saturado com CO<sub>2</sub> na presença de SO<sub>2</sub> após 6h a 25°C (pH 1,5).

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho permitem concluir que:

- Modificações nos teores de microligantes nos aços ARBL podem resultar em melhoras significativas na resistência à corrosão. Assim, para todas as condições investigadas no presente trabalho, o aço API X65 LMn apresentou desempenho superior ao aço API X65E. O primeiro aço possui maiores teores dos microligantes Nb, Ti, Cu, Ni e teor de Mn reduzido em relação ao último.
- Para todas as condições investigadas, e para os dois aços, o aumento da temperatura do ensaio resultou em aumento considerável na velocidade de corrosão, confirmadas pelos ensaios de perda de massa e eletroquímicos.
- Nos ensaios realizados à pressão atmosférica, em meios saturados com CO<sub>2</sub>, na ausência de contaminantes, os resultados mostraram bom desempenho para os aços ARBL estudados. Os ensaios de perda de massa resultaram em perdas de espessura inferiores a 0,1 mm/ano (indicada como um limite seguro para operação em sistemas CCS) independentemente da condição de exposição (imersão total ou fase vapor) e também da temperatura de ensaio (25° C ou 50° C). Para os ensaios realizados em condições supercríticas, as amostras expostas ao CO<sub>2</sub> (fase densa) saturado com água mostraram comportamento adequado nos ensaios realizados após tempos mais longos de imersão (7 dias).
- Os ensaios realizados à pressão atmosférica em solução saturada com CO<sub>2</sub> e com adição do contaminante H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, para simular a acidificação do eletrólito na presença de SO<sub>x</sub>, mostraram aumentos inaceitáveis na perda de espessura dos aços expostos à solução aquosa e elevou a perda de espessura a níveis acima dos aceitáveis na literatura para as amostras expostas à fase vapor em equilíbrio com a solução. O efeito deletério da adição do ácido ao meio aquoso também foi identificado nos ensaios eletroquímicos, que mostraram diminuição da impedância das amostras quando determinadas a uma mesma sobretensão ( $\pm 50$  mV) em relação ao potencial de corrosão.

- A adição de  $\text{SO}_2$  (1000 ppm) ao fluxo de  $\text{CO}_2$  nos ensaios realizados em condições supercríticas mostrou efeitos distintos sobre o comportamento de corrosão dos aços quando comparados aos ensaios realizados em pressão ambiente em meios contaminados com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Para os ensaios sob condições de imersão total (solução aquosa saturada com  $\text{CO}_2$ ) verificou-se menor velocidade de corrosão no ensaio realizado em condições supercríticas. Por outro lado, as amostras expostas à fase densa ( $\text{CO}_2$  supercrítico) contaminada com 1000 ppm de  $\text{SO}_2$  e saturado com água apresentaram maiores velocidades de corrosão em relação às amostras expostas à fase vapor em equilíbrio com a solução aquosa saturada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Para as duas condições, o pH desenvolvido nas respectivas condições de exposição parece ter um papel determinante nos comportamentos observados. Destaca-se que o nível de contaminação com  $\text{SO}_2$  adotado nos ensaios supercríticos realizados no presente trabalho foi superior ao aceitável em sistemas de CCS. (Xiang et al. (2012).
- Os ensaios de impedância indicaram que a adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à solução aquosa saturada com  $\text{CO}_2$  não altera o mecanismo de corrosão, muito embora provoque queda no módulo da impedância. Os resultados também mostraram que, no potencial de corrosão, o processo corrosivo é dominado pela reação catódica, e que a impedância em solução saturada com  $\text{CO}_2$  e contaminada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH = 1,0) é superior à determinada em solução apenas desaerada e contaminada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em um mesmo pH.
- A análise por MEV da superfície após ensaios curtos de imersão na solução contaminada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  evidenciou que a corrosão localizada é iniciada nas regiões das inclusões. Entretanto, nos ensaios de imersão realizados por tempos mais longos não foi possível identificar a formação de pites profundos. Porém, ainda se fazem necessários estudos mais aprofundados sobre a ocorrência de corrosão por pites em amostras submetidas a condições de condensação intermitente como as simuladas para as amostras ensaiadas nas diferentes fases vapor em equilíbrio com os líquidos saturados com  $\text{CO}_2$ .
- A caracterização dos produtos de corrosão mostrou a formação preferencial de óxidos de ferro não protetores. A presença de  $\text{FeCO}_3$ , que, de acordo com a literatura,

pode originar uma camada protetora diminuindo a velocidade de corrosão, foi verificada em quantidades significativas apenas nos ensaios realizados em condições supercríticas e na ausência de contaminantes.

- O uso da microcélula de gota séssil mostrou resultados promissores para a avaliação do comportamento de corrosão por meio de técnicas eletroquímicas de amostras submetidas a condições de condensação intermitente típicas dos processos CCS. Neste sentido, os resultados obtidos utilizando esta metodologia mostraram as mesmas tendências de comportamentos verificadas nos ensaios de imersão total, tanto no que diz respeito à resistência à corrosão dos aços como no que se refere ao efeito da temperatura sobre este parâmetro. No entanto, tanto os resultados dos ensaios de impedância como das curvas de polarização mostraram melhor comportamento em relação aos ensaios de imersão total, e que foram mais compatíveis com os resultados de caracterização microestrutural e de velocidades de corrosão determinados para as amostras expostas ao CO<sub>2</sub> saturado com água em equilíbrio com as diferentes soluções.

## 7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Aprofundamento dos estudos com a microcélula de gota séssil, principalmente variando a composição da atmosfera em equilíbrio com o eletrólito condensado.
- Estudos em condições supercríticas variando a quantidade de SO<sub>2</sub> no fluxo de CO<sub>2</sub> gasoso e também a condição de saturação em água da fase densa.
- Estudo do efeito do pH na corrosão dos aços ARBL em solução saturada com CO<sub>2</sub> contaminada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- Estudos de CO<sub>2</sub> supercrítico por ensaios gravimétricos de perda de massa em presença de outros contaminantes que afetam a resistência das tubulações de aço carbono tais como HNO<sub>3</sub>, HCl, SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.
- Estudos em condições supercrítico em ausência de contaminantes em função da variação da temperatura acima do ponto supercrítico, em diferentes faixas acompanhando o comportamento de formação das camadas do carbonato de ferro e a taxa de corrosão. Determinar o efeito de contaminantes sobre a composição e propriedades protetoras desta camada.
- Aprofundar metodologias que permitam a avaliação da incidência de corrosão localizada sob condições de condensação intermitente.
- Estudos em condições de CO<sub>2</sub> supercrítico em presença de inibidores que possam agir em fase vapor.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, Zeina; MEZHER, Toufic; ABU-ZAHRA, Mohammad R. M. CO<sub>2</sub> purification. Part II: Techno-economic evaluation of oxygen and water deep removal processes. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, [S. l.], v. 16, p. 335–341, 2013. DOI: 10.1016/j.ijggc.2013.01.052. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1750583613001059>.

AKITA, A. H. BARRAGAN, J. T. C.; FUGIVARA, C. S. F.; BENEDETTI, A.V. Desenvolvimento de microcélula eletroquímica para estudos de microrregiões. **Química Nova**, [S. l.], v. 35, n.1, p. 218-222, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000100038>.

AHMAD M., GERSEN S., WILBERS E. Solubility of Water in CO<sub>2</sub> Mixtures at Pipeline Operation Conditions. **International Scholarly and Scientific Research & Innovation**. [S. l.], v. 8, n. 4, p. 262-267, 2014. Disponível em: [doi.org/10.5281/zenodo.1091786](https://doi.org/10.5281/zenodo.1091786).

ANDREATTA F. FEDRIZZI.L The use of the electrochemical micro-cell for the investigation of corrosion phenomena. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 203, p. 337-349, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.09>.

ARJMAND Farzin, ADRIAENS Annemie. Investigation of 304L stainless steel in a NaCl solution using a microcapillary electrochemical droplet cell: Comparison with conventional electrochemical techniques. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 59, p. 222-227, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.065>.

ARJMAND Farzin, ADRIAENS Annemie. Microcapillary electrochemical droplet cells: applications in solid-state surface analysis. **Journal of Solid State Electrochemistry**, [S. l.], v. 18, n. 7, p. 1779-1788, 2014. Disponível em: DOI 10.1007/s10008-014-2413-3.



AYELLO, F, EVANS, K, SRIDHAR, N, & THODLA, R. Effect of Liquid Impurities on Corrosion of Carbon Steel in Supercritical CO<sub>2</sub>. **Proceedings of the 2010 8th International Pipeline Conference**. [S. l.], v. 1. n.1, p. 111-123, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1115/IPC2010-31053>.

ADAMCZYK, K., PRÉMONT-SCHWARZ, M., PINES, D., PINES, E., NIBBERING, E. T. J. Real-Time Observation of Carbonic Acid Formation in Aqueous Solution. **Science**, [S. l.], v.326, pp. 1690-1694, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.1180060>.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API). Specification for Pipeline: ANSI/API **specification 5L**. 44 ed. 2008. Disponível em: <https://www.api.org/products-and-services/standards/important-standards-announcements/standard-5l>.

ANDERSON T. R., HAWKINS, PHILIP D. JONES. CO<sub>2</sub> the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models. **Endeavour**, [S. l.], v. 40, n. 3, p. 178-187, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.endeavour.2016.07.002>.

DUGSTAD, B. MORLAND, S. CLAUSEN. Corrosion of transport pipeline for CO<sub>2</sub>-effect of water ingress. **Energy Procedia**, [S. l.], v. 4, p.3063–3070, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.218>.

ASTM E45-13. Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel. West Conshohocken: **ASTM International**; 2013. Disponível em: <https://www.astm.org/e0045-18a.html>.

ASTM E112. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. West Conshohocken: **ASTM International**; 2013. Disponível em: <https://www.astm.org/e0112-13r21.html>.

ASTM G106-89. Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements. West Conshohocken: **ASTM International**; 2010. Disponível em: <https://www.astm.org/g0106-89r04.html>.

ASTM E562 – 19. Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count. **ASTM International**; 2019. Disponível em: <https://www.astm.org/e0562-19e01.html>.

BABARINDE, Funsho; ADIO, Mayowa Ayodele. A Review of Carbon Capture and Sequestration Technology. **Journal of Energy Technology and Environment**, [S. l.], v. 2, n. December, p. 1–11, 2020. Disponível em: doi: 10.37933/nipes.e/2.2020.1.

BAI, H.; WANG, Y.; MA, Y.; ZHANG, Q.; ZHANG, N. Effect of CO<sub>2</sub> Partial Pressure on the Corrosion Behavior of J55 Carbon Steel in 30% Crude Oil/Brine Mixture. **Materials**. [S. l.], v.11, n.9, p. 1765, 2018. Disponível em: doi:10.3390/ma11091765

BARCIA O.; MATTOS O. The role of chloride and sulphate anions in the iron dissolution mechanism studied by impedance measurements. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 35, n. 6, p. 1003-1009, 1990. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)90035-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)90035-X).

BAI H., WANG Y., MA Y., ZHANG Q., ZHAN, N. Effect of CO<sub>2</sub> Partial Pressure on the Corrosion Behavior of J55 Carbon Steel in 30% Crude Oil/Brine Mixture. **Materials**, [S. l.], v. 11, n.9, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma11091765>.

BELATO ROSADO, Diego; DE WAELE, Wim; VANDERSCHUEREN, Dirk; HERTELÉ, Stijn. Latest developments in mechanical properties and metallurgical features of high strength line pipe steels. **International Journal Sustainable Construction & Design**, [S. l.], v. 4, n. 1, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.21825/scad.v4i1.742>.

SOARES de Barros B.; ALMEIDA T. das Chagas; BANDEIRA M.; Mattos O. Corrosão do aço carbono em meios contendo CO<sub>2</sub>: quando é possível estimar taxa de corrosão, p. 2187-2195. In: **70º Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro**, 2015. Disponível em: doi 10.5151/1516-392X-27060.

BIRBILIS, N., PADGETT, B. N., & BUCHHEIT, R. G. Limitations in microelectrochemical capillary cell testing and transformation of electrochemical transients for acquisition of microcell impedance data. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 50, n.16-17, p.3536–3544. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.01.010>.

BROWN, Stephen. Establishing a Carbon Capture and Storage Cluster in Yorkshire and Humber. 2010. Disponível em: [https://www.eesc.europa.eu/sites/default/files/resources/docs/ccs\\_conference\\_dr\\_brown\\_co2sense\\_yorkshire.pdf](https://www.eesc.europa.eu/sites/default/files/resources/docs/ccs_conference_dr_brown_co2sense_yorkshire.pdf).

BORTOLIN, Vítor Augusto Andreghetto. Investigação das causas das instabilidades na oxi-combustão de gás natural por quimioluminescência. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica de Energia de Fluidos) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019. doi:10.11606/D.3.2019.tde-21102019-143235.

BUIT, Luuk; AHMAD, Mohammad; MALLON, Wim; HAGE, Fred. CO<sub>2</sub> EuroPipe study of the occurrence of free water in dense phase CO<sub>2</sub> transport. **Energy Procedia**, [S. l.], v. 4, p. 3056–3062, 2011. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02.217. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876610211004140>.

BURKLE D. Understanding the formation of protective FeCO<sub>3</sub> on to carbon steel pipelines during CO<sub>2</sub> corrosion, Thesis, University of Leeds. 2017. Disponível em: <https://ethos.bl.uk/OrderDetails.do?uin=uk.bl.ethos.715062>.

CALDERÓN HERNÁNDEZ José Wilmar, Caruline de Souza Carvalho Machado, Isolda Costa, Hercílio Gomes de Melo; Technical Note: Syringe Cell to Avoid Crevice Corrosion on Stainless Steels During Potentiodynamic Polarization Testing. **Corrosion**. [S. l.], 77 (12): 1274–1277, 2021; Disponível. doi: <https://doi.org/10.5006/3925>.

CARLOS, Anderson Ricardo. Efeitos da eutrofização e da composição de espécies de macrófitas sob a emissão de gases de efeito estufa em lagos rasos. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, 2016. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/203878>.

CARVALHO D., JOIA C. J., MATTOS O. Corrosion rate of iron and iron–chromium alloys in CO<sub>2</sub> medium. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 47, n. 12, p. 2974–2986. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.052>.

CHAIEB, E., BOUYANZER, A., HAMMOUTI, B., BENKADDOUR, M. Inhibition of the corrosion of steel in 1M HCl by eugenol derivatives. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 246, p.1-3, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.11.011>.

CHANDEL, Munish Kumar; PRATSON, Lincoln F.; WILLIAMS, Eric. Potential economies of scale in CO<sub>2</sub> transport through use of a trunk pipeline. **Energy Conversion and Management**, [S. l.], v. 51, n. 12, p. 2825–2834, 2010. DOI: 10.1016/j.enconman.2010.06.020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890410002323>.

CHEN, Bing; CAO, Shuangge. Key Techniques of Super-critical CO<sub>2</sub> Pipeline Transportation. **International Journal of u- and e-Service, Science and Technology**, [S. l.], v. 8, n. 7, p. 285–292, 2015. DOI: 10.14257/ijunesst.2015.8.7.29. Disponível em: [http://article.nadiapub.com/IJUNESST/vol8\\_no7/29.pdf](http://article.nadiapub.com/IJUNESST/vol8_no7/29.pdf).

CHO, Young Whan; BYUN, Jung-Soo; SHIM, Jae Hyeok. Effect of Ti Addition on Mixed Microstructure of Allotriomorphic and Bainitic Ferrite in Wrought C-Mn Steels.

**Materials Science Forum**, [S. l.], v. 426–432, p. 1511–1516, 2003. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.426-432.1511. Disponível em: <https://www.scientific.net/MSF.426-432.1511>.

CHOI, Yoon-Seok; NEŠIĆ, Srdjan. Determining the corrosive potential of CO<sub>2</sub> transport pipeline in high pCO<sub>2</sub>–water environments. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, [S. l.], v. 5, n. 4, p. 788–797, 2011. DOI: 10.1016/j.ijggc.2010.11.008. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S175058361000174X>.

CHOI, Yoon-Seok; NESIC, Srdjan; YOUNG, David. Effect of Impurities on the Corrosion Behavior of CO<sub>2</sub> Transmission Pipeline Steel in Supercritical CO<sub>2</sub> –Water Environments. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 44, n. 23, p. 9233–9238, 2010. DOI: 10.1021/es102578c. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es102578c>.

COLE, I. S.; PATERSON, D. A.; CORRIGAN, P.; SIM, S.; BIRBILIS, N. State of the aqueous phase in liquid and supercritical CO<sub>2</sub> as relevant to CCS pipelines. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, [S. l.], v. 7, p. 82–88, 2012. DOI: 10.1016/j.ijggc.2011.12.008. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1750583611002362>.

COLE, Ivan S.; CORRIGAN, Penny; SIM, Samson; BIRBILIS, Nick. Corrosion of pipelines used for CO<sub>2</sub> transport in CCS: Is it a real problem? **International Journal of Greenhouse Gas Control**, [S. l.], v. 5, n. 4, p. 749–756, 2011. DOI: 10.1016/j.ijggc.2011.05.010. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1750583611000703>.

CLOVER, D., KINSELLA, B., PEJCIC, B., & DE MARCO, R. The influence of microstructure on the corrosion rate of various carbon steels. **Journal of Applied Electrochemistry**, [S. l.], v. 35, n. 2, p. 139–149. 2005. Disponível em: DOI: 10.1007/s10800-004-6207-7.

CUI, Z. D.; WU, S. L.; LI, C. F.; ZHU, S. L.; YANG, X. J. Corrosion behavior of oil tube steels under conditions of multiphase flow saturated with super-critical carbon dioxide. *Materials Letters*, [S. l.], v.58,n.6,p.1035–1040,2004. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X03006724>.

DATTA, S.; BANERJEE, M. K. Fuzzy Modeling of Strength–Composition–Process Parameter Relationships of HSLA Steels. *Materials and Manufacturing Processes*, [S. l.], v. 20, n. 5, p. 761–776, 2005. DOI: 10.1081/AMP-200055136. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1081/AMP-200055136>.

DAS CHAGAS ALMEIDA T., BANDEIRA M., MOREIRA R., MATTOS, O. R. New insights on the role of CO<sub>2</sub> in the mechanism of carbon steel corrosion. *Corrosion Science*, [S. l.], v. 120, p. 239–250. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.02.016>.

DEFFO M., THI T., Tribollet B., SUTTER E., NICOLAS F., MENDIBIDE C., Duret-Thual C., Electrochemical impedance spectroscopy of iron corrosion in H<sub>2</sub>S solutions. *Electrochimica Acta*, [S. l.], v. 282, p. 775-783, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.052>.

DE VISSER, Erika; HENDRIKS, Chris; BARRIO, Maria; MØLNVIK, Mona J.; DE KOEIJER, Gelein; LILJEMARK, Stefan; LE GALLO, Yann. Dynamic CO<sub>2</sub> quality recommendations. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, [S. l.], v. 2, n. 4, p. 478–484, 2008. DOI: 10.1016/j.ijggc.2008.04.006. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1750583608000315>.

DUGSTAD, Arne; MORLAND, Bjørn; CLAUSEN, Sigmund. Corrosion of transport pipelines for CO<sub>2</sub>—Effect of water ingress. *Energy Procedia*, [S. l.], v. 4, p. 3063–3070, 2011. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02.218. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876610211004152>.

EMORI, W.; JIANG, S. L.; ZHENG, Y. G.; OKONKWO, P. C.; OBIKE, A. I.; OKAFOR, P. C. Influence of interface-related parameters on some heat stable salts in the corrosion studies of carbon steel for post-combustion CO<sub>2</sub> capture.

**Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, [S. l.], v. 52, n. 11, p. 1185–1200, 2021. DOI: 10.1002/mawe.202100017. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mawe.202100017>.

EL-FARAMAWY H., GHALI S., EISSA M. Effect of Titanium Addition on Behavior of Medium Carbon Steel. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, [S. l.], v.11, n.11, p. 1108–1112. 2012. Disponível em: DOI: 10.4236/jmmce.2012.1111118.

ELIYAN F., MOHAMMADI F., ALFANTAZI A. An electrochemical investigation on the effect of the chloride content on CO<sub>2</sub> corrosion of API-X100 steel. **Corrosion Science**, [S. l.], v.64, p.37–43. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.06.032>.

EMORI W., JIANG, Y, OKONKWO P., OBIKE A., OKAFOR P. Influence of interface-related parameters on some heat stable salts in the corrosion studies of carbon steel for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. **Material science and technology**, [S. l.], v. 52, n. 11, p. 1185-1200, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/mawe.202100017>.

EROGLU, Mehmet. Boride coatings on steel using shielded metal arc welding electrode: Microstructure and hardness. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 203, n. 16, p. 2229–2235, 2009. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.02.010. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897209000930>.

FARELAS F., CHOI Y., NEŠIĆ S. Corrosion Behavior of API 5L X65 Carbon Steel Under Supercritical and Liquid Carbon Dioxide Phases in the Presence of Water and Sulfur Dioxide. **Corrosion**, [S. l.], v. 69, n.3, p. 243–250. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.5006/0739>.

FARELAS, F. et al. Evolution of dissolution processes at the interface of carbon steel corroding in a CO<sub>2</sub> environment studied by EIS. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 52, n.2, p. 509–517. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.007>.

FISCHER, Hubertus et al. Palaeoclimate constraints on the impact of 2 °C anthropogenic warming and beyond. **Nature Geoscience**, [S. l.], v. 11, n. 7, p. 474–485, 2018. DOI: 10.1038/s41561-018-0146-0. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41561-018-0146-0>.

FOLTRAN, Stéphanie; VOSPER, Matthew E.; SULEIMAN, Norhidayah B.; WRIGLESWORTH, Alisdair; KE, Jie; DRAGE, Trevor C.; POLIAKOFF, Martyn; GEORGE, Michael W. Understanding the solubility of water in carbon capture and storage mixtures: An FTIR spectroscopic study of H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> ternary mixtures. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, [S. l.], v. 35, p. 131–137, 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1750583615000444>.

FRAGIEL S., SERNA J., MALO-TAMAYO P., SILVA B., CAMPILLO, MARTINEZ L., COTA M., STAIA. M., PUCHI-CABRERA E., PEREZ R. Effect of microstructure and temperature on the stress corrosion cracking of two microalloyed pipeline steels in H<sub>2</sub>S environment for gas transport. **Engineering Failure Analysis**, [S. l.], v. 105, p. 1055–1068, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2019.06.02>

GALE, John; DAVISON, John. Transmission of CO<sub>2</sub>—safety and economic considerations. **Energy**, [S. l.], v. 29, n. 9–10, p. 1319–1328, 2004. DOI: 10.1016/j.energy.2004.03.090. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544204001744>.

GONZAGA, R. A. Influence of ferrite and pearlite content on mechanical properties of ductile cast irons. **Materials Science and Engineering**, [S. l.], v. 567, p.1–8. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.12.089>.

GORNI, Antonio; MEI, PAULO Roberto. Austenite transformation and age hardening of HSLA-80 and ULCB steels. **Journal of Materials Processing Technology**, [S. l.], v. 155–156, p. 1513–1518, 2004. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2004.04.245. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924013604006673>.

GRANT, Timothy; GUINAN, Allison; SHIH, Chung Yan; LIN, ShangMin; VIKARA, Derek; MORGAN, David; REMSON, Donald. Comparative analysis of transport and



storage options from a CO<sub>2</sub> source perspective. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, [S. l.], v. 72, p. 175–191, 2018. DOI: 10.1016/j.ijggc.2018.03.012. Disponible em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1750583617307120>.

HALSEID, Malgorzata; DUGSTAD, Arne; MORLAND, Bjørn. Corrosion and Bulk Phase Reactions in CO<sub>2</sub> Transport Pipelines with Impurities: Review Of Recent Published Studies. **Energy Procedia**, [S. l.], v. 63, p. 2557–2569, 2014. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.278. Disponible em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876610214020931>.

HANSEN, James. Defusing the Global Warming TIME BOMB. **Scientific American**, [S. l.], v. 290, n. 3, p. 68–77, 2004. DOI: 10.1038/scientificamerican0304-68. Disponible em: <https://www.scientificamerican.com/article/defusing-the-global-warming-time-bo>.

HAQ, A. J., MUZAKA, K., DUNNE, D. P., CALKA, A., & PERELOMA, E. V. Effect of microstructure and composition on hydrogen permeation in X70 pipeline steels. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 38, n. 5, p. 2544–2556. 2013. Disponible em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.127>.

HAO Xuehui, ZHAO Xingchuan, CHEN Hui, HUANG Baoxu, MA Jie, WANG Changzheng, YANG Yuansheng. Comparative study on corrosion behaviors of ferrite-pearlite steel with dual-phase steel in the simulated bottom plate environment of cargo oil tanks. **Journal of Materials Research and Technology**, [S. l.], v. 12, p. 399-411, 2021. Disponible em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.02.095>.

HENRIQUEZ M., PÉBÈRE N., OCHOA N., VILORIA A. Electrochemical Investigation of the Corrosion Behavior of API 5L-X65 Carbon Steel in Carbon Dioxide Medium. **Corrosion**, [S. l.], v.69, n. 12, p. 1171–1179. 2013. Disponible em: <https://doi.org/10.5006/0971>

HAO, X., ZHAO, X., CHEN, H., HUANG, B., MA, J., WANG, C., & YANG, Y. Comparative study on corrosion behaviors of ferrite-pearlite steel with dual-phase steel in the simulated bottom plate environment of cargo oil tanks. **Journal of Materials Research and Technology**, [S. l.], 12, 399–411. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.02.095>.

HERNDON, J. Evidence of Variable Earth-heat Production, Global Non-anthropogenic Climate Change, and Geoengineered Global Warming and Polar Melting. **Journal of Geography, Environment and Earth Science International**, [S. l.], v. 10, n. 1, p. 1–16, 2017. DOI: 10.9734/JGEESI/2017/32220. Disponível em: <https://journaljgeesi.com/index.php/JGEESI/article/view/146>.

HONARVAR Nazari, ALLAHKARAM S., KERMANI M. The effects of temperature and pH on the characteristics of corrosion product in CO<sub>2</sub> corrosion of grade X70 steel. **Materials & Design**, [S. l.], v. 317, p.3559–3563. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.01.038>.

HERZOG, Howard; GOLOMB, Dan. Carbon Capture and Storage from Fossil Fuel Use. In: **Encyclopedia of Energy**. [s.l.] : Elsevier, 2004. p. 277–287. DOI: 10.1016/B0-12-176480-X/00422-8. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B012176480X004228>.

HOA Quynh, BAESSLER L., BETTGE D. On the Corrosion Mechanism of CO<sub>2</sub> Transport Pipeline Steel Caused by Condensate: Synergistic Effects of NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>. **Materials**, [S. l.], v.12, p.364, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma12030364>.

HUA, Yong; BARKER, Richard; NEVILLE, Anne. Effect of temperature on the critical water content for general and localised corrosion of X65 carbon steel in the transport of supercritical CO<sub>2</sub>. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, [S. l.], v. 31, p. 48–60, 2014. DOI: 10.1016/j.ijggc.2014.09.026. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1750583614002886>.

HUA, Y., BARKER, R., & NEVILLE, A. Comparison of corrosion behaviour for X-65 carbon steel in supercritical CO<sub>2</sub>-saturated water and water-saturated/unsaturated supercritical CO<sub>2</sub>. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S. l.], v. 97, p. 224–237. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.12.005>

IEA, CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion. **International Energy Agency**. 2019. Disponível em: <https://www.oecd.org/publications/co2-emissions-from-fuel-combustion-22199446.htm>.

IPCC. Carbon Dioxide Capture and Storage: Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. **Cambridge University Press**. 2005. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/report/carbon-dioxide-capture-and-storage/>.

JIA Zhijun, LI Xiaogang, DU Cuiwei, LIU Zhiyong, GAO Jin. Effect of acetic acid on CO<sub>2</sub> corrosion of 3Cr low-alloy steel. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 132, n. 2-3, p. 258-263, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.08.034>.

KULICHENKO, Natalia; EREIRA, Eleanor. Carbon Capture and Storage in Developing Countries: A Perspective on Barriers to Deployment. **A World Bank Study**. 2012. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10986/9369>.

KAHYARIAN A., BROWN B., NESIC S. Electrochemistry of CO<sub>2</sub> corrosion of mild steel: Effect of CO<sub>2</sub> on iron dissolution reaction. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 129, p.146–151. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.10.005>

KWEKU D., BISMARCK W., MAXWELL O., DESMOND K., DANSO K., OTI-MENSAH, E., QUACHIE A., ADORMA B. Greenhouse Effect: Greenhouse Gases and Their Impact on Global Warming. **Journal of Scientific Research and Reports**, [S. l.], v. 17, n.6, p. 1–9. 2018. DOI:10.9734/JSRR/2017/39630 Disponível em: <https://doi.org/10.9734/JSRR/2017/39630>.

KEDDAM, Michel, MOTTOS O., TAKENOUT Hisasi. Reaction Model for Iron

Dissolution Studied by Electrode Impedance: I. Experimental Results and Reaction Model. **Journal of The Electrochemical Society**, [S. I.], v. 128, n.2, p. 257–266. 1981. DOI 10.1149/1.2127401. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2127401>.

KHULLAR A., SURESH S., BISWAL A., MAHASHABDE, V. V., PATHAK, S. Advanced high-strength steel—Challenges to a Steelmaker. In **Lecture Notes in Mechanical Engineering**, [S. I.], p- 181–193. Springer Singapore. 2018. Disponível em: [https://doi.org/10.1007/978-981-10-7892-7\\_20](https://doi.org/10.1007/978-981-10-7892-7_20).

KOSMULSKI Marek., MACZKA Edward, JARTYCH Elzbieta, ROSENHOLM Jarl. Synthesis and characterization of goethite and goethite–hematite composite: experimental study and literature survey. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S. I.], v.103, n. 1, p. 57–76. 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00083-0](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00083-0).

LAZIC, Tihomir; OKO, Eni; WANG, Meihong. Case study on CO<sub>2</sub> transport pipeline network design for Humber region in the UK. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part E: **Journal of Process Mechanical Engineering**, [S. I.], v. 228, n. 3, p. 210–225, 2014. DOI: 10.1177/0954408913500447. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0954408913500447>.

LIU, Zhenguang; GAO, Xiuhua; LI, Jianping; DU, Linxiu; YU, Chi; LI, Ping; BAI, Xiaolei. Corrosion behaviour of low-alloy martensite steel exposed to vapour-saturated CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>-saturated brine conditions. **Electrochimica Acta**, [S. I.], v. 213, p. 842–855, 2016. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.08.024. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468616317194>.

LOCKWOOD, Mike. Solar change and climate: an update in the light of the current exceptional solar minimum. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, [S. I.], v. 466, n. 2114, p. 303–329, 2010. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.2009.0519>.

LOHRENGEL M., MOEHRING A., PILASKI M. Electrochemical surface analysis with the scanning droplet cell. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 367, n. 4, p. 334–339. 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s002160000402>.

LOHRENGEL, M., HEIROTH, S., KLUGER, K., PILASKI, M., WALTHER, B. Microimpedance—Localized material analysis. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 51, n. 8-9, p. 1431–1436. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.120>.

LOHRENGEL, M. M., MOEHRING, A., PILASKI, M. Capillary-based droplet cells: limits and new aspects. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 47, n. 1-2, p.137–141. 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00570-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00570-9).

LOHRENGEL M. M., ROSENKRANZ C., KLÜPPEL I., MOEHRING A., BETTERMANN H, BOSSCHE, VAN D., DECONINCK J. A new microcell or microreactor for material surface investigations at large current densities. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 49, n.17-18, p. 2863–2870. 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.068>.

ONYEJI Lawrence, MOHAMMED Sikiru, KALE Girish. Electrochemical response of micro-alloyed steel under potentiostatic polarization in CO<sub>2</sub> saturated brine. **Corrosion Science**, [S. l.], v.138, p.146–153. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.04.001>.

OTTO A. The glaciers are melting in Greenland, Antarctica as well as on the Hindu Kush. **Sustainability**, 2019. Disponível em: <https://climate.nasa.gov/vital-signs/ice-sheets/>.

MARIÑO-MARTÍNEZ, Jorge Eliecer; MORENO-REYES, Luisa Epiménia. Posibilidades de captura y almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub> (CCS) en Colombia – caso Tauramena (Casanare). **Boletín de Geología**, [S. l.], v. 40, n. 1, p. 109–122, 2018. DOI: 10.18273/revbol.v40n1-2018007. Disponível em: <http://revistas.uis.edu.co/index.php/revistaboletindegologia/article/view/7964/8138>.

MASIH, Justin. Causes and consequences of changing global climate. **Scholars Research Library**, [S. l.], v. 9, n. 2, p. 3–24, 2010.

MAZZOLDI, Alberto; HILL, Tim; COLLS, Jeremy J. Assessing the risk for CO<sub>2</sub> transportation within CCS projects, CFD modelling. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, [S. l.], v. 5, n. 4, p. 816–825, 2011. DOI: 10.1016/j.ijggc.2011.01.001. Disponible em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1750583611000028>.

MCCOY, S.; RUBIN, E. An engineering-economic model of pipeline transport of CO<sub>2</sub> with application to carbon capture and storage. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, [S. l.], v. 2, n. 2, p. 219–229, 2008. DOI: 10.1016/S1750-5836(07)00119-3. Disponible em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1750583607001193>.

MCGRAIL, B. P.; SCHAEF, H. T.; GLEZAKOU, V. A.; DANG, L. X.; OWEN, A. T. Water reactivity in the liquid and supercritical CO<sub>2</sub> phase: Has half the story been neglected? **Energy Procedia**, [S. l.], v. 1, n. 1, p. 3415–3419, 2009. DOI: 10.1016/j.egypro.2009.02.131. Disponible em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876610209007747>.

METZ, Bert; DAVIDSON, Ogunlade; CONINCK, Heleen De; LOOS, Manuela; MEYER, Leo. **IPCC special report on carbon dioxide capture and storage**. 2005. Disponible em: <https://www.osti.gov/biblio/20740954>.

MINCHENER, Andrew J. Gasification based CCS challenges and opportunities for China. **Fuel**, [S. l.], v. 116, p. 904–909, 2014. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.02.046. Disponible em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236113001488>.

MORLAND, Bjørn H.; DUGSTAD, Arne; SVENNINGSEN, Gaute. Corrosion of Carbon Steel in Dense Phase CO<sub>2</sub> with Water above and Below the Solubility Limit. **Energy Procedia**, [S. l.], v. 114, n. November 2016, p. 6752–6765, 2017. Disponible em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1807>.

NEŠIĆ, Srdjan. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 49, n. 12, p. 4308–4338, 2007. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.06.006. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X07001539>.

LIMA, Marcos Natan da Silva. Caracterização e propriedades mecânicas dos aços com alto teor de manganês (18-28%p) e carbono (1,1-1,7%p) produzidos em um forno de indução no laboratório de fundição da Universidade Federal do Ceará. 2016. 89 f. Monografia (Graduação em Engenharia Metalúrgica) -Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/35440>.

NESIC S. Effects of Multiphase Flow on Internal CO<sub>2</sub> Corrosion of Mild Steel Pipelines. **Energy & Fuels**, [S. l.], v. 26, p. 4098–4111, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef3002795>.

NESIC, S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 49, p. 4308–4338, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.06.006>.

NOGUEIRA, R. D. C. Caracterização mecânica e análise microestrutural com a utilização da técnica de tríplice ataque do aço multifásico AISI 4350. Universidade Estadual Paulista (UNESP). 2013. Disponível em: [https://sucupira.capes.gov.br/sucupira/public/consultas/coleta/trabalhoConclusao/viewTrabalhoConclusao.jsf?popup=true&id\\_trabalho=111985](https://sucupira.capes.gov.br/sucupira/public/consultas/coleta/trabalhoConclusao/viewTrabalhoConclusao.jsf?popup=true&id_trabalho=111985).

OCHOA Natalie, Vega Carlos, PÉBÈRE Nadine, LACAZE Jacques, BRITO Joaquín, CO<sub>2</sub> corrosion resistance of carbon steel in relation with microstructure changes. **Materials Chemistry and Physics**. [S. l.], v.156, p. 198-205, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.02.047>.

OLIVEIRA, N. P. Propriedades Mecânicas de um Aço de Baixo Carbono com

Estrutura Ferrita Acicular. 2007. Universidade Estadual Paulista, 2007. Disponível em: <http://acervodigital.unesp.br/handle/11449/97085>.

ONYEBUCHI, V. E.; KOLIOS, A.; HANAK, D. P.; BILİYOK, C.; MANOVIC, V. A systematic review of key challenges of CO<sub>2</sub> transport via pipelines. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 81, p. 2563–2583, 2018. DOI: 10.1016/j.rser.2017.06.064. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032117309942>.

OTTO, Almut. The glaciers are melting in Greenland , Antarctica as well as on the Hindu Kush. [S. l.], n. February 2019, p. 1–10, 2019. Disponível em: <https://innovationorigins.com/the-glaciers-are-melting-in-greenland-antarctica-as-well-as-on-the-hindu-kush/>.

PALMER, D. A.; VAN ELDIK, R. ChemInform Abstract: THE CHEMISTRY OF METAL CARBONATO AND CARBON DIOXIDE COMPLEXES. **Chemischer Informationsdienst**, [S. l.], v. 15, n. 16, 1984. DOI: 10.1002/chin.198416329. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chin.198416329>.

PIERREHUMBERT, Raymond T. Warming the world. **Nature**, [S. l.], v. 432, n. 7018, p. 677–677, 2004. DOI: 10.1038/432677a. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/432677a>.

QUEIROZ, Fernanda Martins. Estudo do comportamento de corrosão dos intermetálicos presentes na liga AA 2024-T3, por meio de técnicas de microscopia associada a técnicas eletroquímicas. 2008. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, University of São Paulo, São Paulo, 2008. Disponível em: DOI10.11606/T.85.2008.tde-17082009-152449.

RATNAPULI, R. C. Considerações Metalúrgicas de Fabricação dos Aços para Tubos API 5L. **62º Congresso Anual da ABM, 2007, Vitória – ES. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais.**, [S. l.], 2007.

RENFRO, J. J. Sheep Mountain CO<sub>2</sub> Production Facilities - A Conceptual Design.



**Journal of Petroleum Technology**, [S. l.], v. 31, n. 11, p. 1462–1468, 1979. DOI: 10.2118/7796-PA. Disponível em: <https://onepetro.org/JPT/article/31/11/1462/168259/Sheep-Mountain-CO2-Production-Facilities-A>.

SALANI, MARCELO. Estudo das propriedades mecânicas de aços microligados produzidos por laminação controlada seguida de resfriamento acelerado para tubos API usados no projeto pré-sal. 2011. Universidade Estadual Paulista, [S. l.], 2011. Disponível em: <http://acervodigital.unesp.br/handle/11449/94378>.

SÁNCHEZ M., GAMBY J., PERROT H., ROSE D., VIVIER V., Microelectrochemistry of copper in NaCl solution: Comparison between conventional microelectrode and microelectrochemical cell. **Electrochemistry Communications**, [S. l.], v. 12, n.9, p. 1230-1232, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.06.026>.

SCHREMP, FW; ROBERSON, GR. Effect of supercritical carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) on construction materials. **SPE J**, [S. l.], v. 3, p. 227–223, 1975.

SHAHBAZI, Aramesh; REZAEI NASAB, Behnam. Carbon Capture and Storage (CCS) and its Impacts on Climate Change and Global Warming. **Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology**, [S. l.], v. 7, n. 4, 2016. DOI: 10.4172/2157-7463.1000291. Disponível em: <https://www.omicsonline.org/open-access/carbon-capture-and-storage-ccs-and-its-impacts-on-climate-change-andglobal-warming-2157-7463-1000291.php?aid=78256>.

SHOW, B. K.; VEERABABU, R.; BALAMURALIKRISHNAN, R.; MALAKONDAIAH, G. Effect of vanadium and titanium modification on the microstructure and mechanical properties of a microalloyed HSLA steel. **Materials Science and Engineering: A**, [S. l.], v. 527, n. 6, p. 1595–1604, 2010. DOI: 10.1016/j.msea.2009.10.049. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509309011782>.

SHREYASH, Nehil; SONKER, Muskan; BAJPAI, Sushant; TIWARY, Saurabh Kr; KHAN, Mohd Ashhar; RAJ, Subham; SHARMA, Tushar; BISWAS, Susham. The

Review of Carbon Capture-Storage Technologies and Developing Fuel Cells for Enhancing Utilization. **Energies**, [S. l.], v. 14, n. 16, p. 4978, 2021. DOI: 10.3390/en14164978. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1073/14/16/4978>.

SINGH, Udayan. Carbon Capture and Storage: An Effective Way to Mitigate Global Warming. **Current Science**, [S. l.], v. 105, n. 7, p. 914–922, 2013. Disponível em: <http://www.jstor.org/stable/24098511>.

SIM Samson Yeat Son. Internal corrosion of CO<sub>2</sub> transport Pipelines for CCS Purposes, PhD, Tesis, Monash University, Australia, p.221, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.4225/03/58b4f9c71eec2>

S. Sim, M.K. CAVANAUGH, P. Corrigan, I.S. Cole, N. Birbilis. Aqueous Corrosion Testing and Neural Network Modeling to Simulate Corrosion of Supercritical CO<sub>2</sub> Pipelines in the Carbon Capture and Storage Cycle. **CORROSION**, [S. l.], v. 69 p. 477–486. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.5006/0807>.

SICILIANO Fúlvio; SILVEIRA José Herbert D. da; KENJI Camey. Aços para a indústria do petróleo e gás resistentes ao serviço ácido: desafios e perspectivas. *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, São Paulo, [S. l.], v. 8, n. 4, p. 273-278, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4322/tmm.2011>.

SIM S., COLE I.S., CHOI Y.-S., BIRBILIS N., A review of the protection strategies against internal corrosion for the safe transport of supercritical CO<sub>2</sub> via steel pipelines for CCS purposes, **International Journal of Greenhouse Gas Control**, [S. l.], v.29, p 185-199, Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.08.010>.

SIM S., CORRIGAN P., COLE I.S., BIRBILIS, N. Use o aqueous solutions to simulate supercritical CO<sub>2</sub> corrosion. **Corrosion**. [S. l.], v. 68, n. 4, p. 045004, 2012. Disponível em: DOI: 10.5006/0010-9312-68-4-5.

SIM S., CAVANAUGH M.K., CORRIGAN P., COLE I.S., BIRBILIS N. Aqueous corrosion testing and neural network modeling to simulate corrosion of supercritical

CO<sub>2</sub> pipelines in the carbon capture and storage cycle. **Corrosion**, [S. l.], v. 69, n. 5, pp. 477-486, 2013. Disponível em: doi: <https://doi.org/10.5006/0807>.

SIM S., BOCHER F. COLE I.S, CHEN X., BIRBILISH N. Investigating the Effect of Water Content in Supercritical CO<sub>2</sub> as Relevant to the Corrosion of Carbon Capture and Storage Pipelines. **Corrosion**, v. 70, n. 2, p. 185-195, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.5006/0944>.

SKEA. Policy Instruments for Abating Industrial Carbon Dioxide Emissions in the UK. **Energy & Environment**, [S. l.], v. 3, n. 4, p. 342-370, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/0958305X9200300402>.

SKOBIR Danijela, BALCAR Martin, JENKO Monika. The influence of the microalloying elements of HSLA steel on the microstructure and mechanical properties. **Materials and technology**, [S. l.], v.44, n. 6, 343–34,2010. Disponível em: UDK 669.14.018.298: 620.1/.2 ISSN 1580-2949.

SUN Chong, WANG Yong, SUN Jianbo, Lin Xueqiang, Liu Huifeng, Cheng Xiangkun. Effect of impurity on the corrosion behavior of X65 steel in water-saturated supercritical CO<sub>2</sub> system. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S. l.], v .116, p. 70–82, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.05.006>.

SUTER Thomas. ALKIRE Richard, Microelectrochemical Studies of Pit Initiation at Single Inclusions in Al2024-T3. **The Electrochemical Society**, [S. l.], v.148, p.36 ,2001. Disponível em:DOI 10.1149/1.1344530.

SANTOS B., M.E.D; SERENARIO R., SOUZA J., OLIVEIRA G., VAZ J. The electrolyte renewal effect on the corrosion mechanisms of API X65 carbon steel under sweet and sour environments. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S. l.], v.199, p.108374, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108347>.

SKOBIR, Danijela A.; GODEC, Matjaz; BALCAR, Martin; JENKO, Monika. THE INFLUENCE OF THE MICROALLOYING ELEMENTS OF HSLA STEEL ON THE

MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES. **Materials and technology**, [S. l.], v. 44, n. 6, p. 343–347, 2010. Disponível em: <http://mit.imt.si/Revija/izvodi/mit106/skobir.pdf>.

SOUZA, G. A. Caracterização Microestrutural de um Aço Médio Carbono e Baixa Liga (com Microestrutura Bainítica/Martensítica), via **Microscopia Óptica**. 2008. Universidade Estadual Paulista, [S. l.], 2008.

STERN, Nicholas. **The Economics of Climate Change**. [s.l.] : Cambridge University Press, 2007. DOI: 10.1017/CBO9780511817434. Disponível em: <https://www.cambridge.org/core/product/identifier/9780511817434/type/book>.

TANG, Y.; GUO, X. P.; ZHANG, G. A. Corrosion behaviour of X65 carbon steel in supercritical-CO<sub>2</sub> containing H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> in carbon capture and storage (CCS) technology. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 118, p. 118–128, 2017. DOI: 10.1016/j.corsci.2017.01.028. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X16308587>.

THIRUVENKATACHARI, Ramesh; SU, Shi; AN, Hui; YU, Xin Xiang. Post combustion CO<sub>2</sub> capture by carbon fibre monolithic adsorbents. **Progress in Energy and Combustion Science**, [S. l.], v. 35, n. 5, p. 438–455, 2009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360128509000203>.

UNFCCC. **United Nations Climate Change Annual Report**. 2019. Disponível em: <https://unfccc.int/about-us/annual-report/annual-report-2019>.

WANG, Yuan; ZHAO, Li; OTTO, Alexander; ROBINIUS, Martin; STOLTEN, Detlef. A Review of Post-combustion CO<sub>2</sub> Capture Technologies from Coal-fired Power Plants. **Energy Procedia**, [S. l.], v. 114, n. November 2016, p. 650–665, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1209>.

WENNERSTEN, Ronald; SUN, Qie; LI, Hailong. The future potential for Carbon Capture and Storage in climate change mitigation – an overview from perspectives of

technology, economy and risk. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 103, p. 724–736, 2015. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.09.023. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.09.023>.

WORLD ENERGY, ENERGY. **Internacional energy agency CO<sub>2</sub>**. 2023. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/global-energy-co2-status-report-2019>.

WU S., CUI Z., ZHAO G., YAN M., ZHU X., YANG J. EIS study of the surface film on the surface of carbon steel from supercritical carbon dioxide corrosion. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 228, n. 1-4, p. 17-25, abr. 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.12.025>.

WEI Liang, PANG Xiaolu, ZHOU Meng, GAO Kewei. Effect of exposure angle on the corrosion behavior of X70 steel under supercritical CO<sub>2</sub> and gaseous CO<sub>2</sub> environments. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 121, p.57–71. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.03.011>.

XHANARI K., WANG Y., YANG Z., FINŠGAR, M. A Review of Recent Advances in the Inhibition of Sweet Corrosion Chemical Record, **Wiley Online Library**, [S. l.], v.27, n.7, p.1845-1875, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/tcr.202100072>.

XIANG Yong, WANG Zhe, YANG Xiaoxian, LI Zheng, NI Weidou. The upper limit of moisture content for supercritical CO<sub>2</sub> pipeline transport. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S. l.], v. 67, p. 14-21, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.03.006>.

XIANG Y., WANG Zhe, LI Zheng. Effect of Exposure Time on the Corrosion Rates of X70 Steel in Supercritical CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O Environments. **Corrosion**, [S. l.], v. 69, n. 3, p. 251-258, 2013. Disponível em: DOI: 10.5006/0769.

XIANG Yong, WANG Zhe, YANG Xiaoxian, LI Zheng, NI Weidou. The upper limit of moisture content for supercritical CO<sub>2</sub> pipeline transport. **The Journal of Supercritical**

**Fluids**, [S. l.], v. 67, p. 14-21, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.03.006>.

XIANG, Yong; LI, Chen; LONG, Zhengwei; GUAN, Chengyao; WANG, Wei; HESITAO, Wuermanbieke. Electrochemical behavior of valve steel in a CO<sub>2</sub>/sulfurous acid solution. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 258, p. 909–918, 2017. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.11.141. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468617325033>.

YU, Wei; QIAN, Ya-jun; WU, Hui-bin; YANG, Yue-hui. Effect of Heat Treatment Process on Properties of 1000 MPa Ultra-High Strength Steel. **Journal of Iron and Steel Research International**, [S. l.], v. 18, n. 2, p. 64–69, 2011. DOI: 10.1016/S1006-706X(11)60025-3. Disponível em: [http://link.springer.com/10.1016/S1006-706X\(11\)60025-3](http://link.springer.com/10.1016/S1006-706X(11)60025-3).

ZHANG, G. A.; CHENG, Y. F. Localized corrosion of carbon steel in a CO<sub>2</sub>-saturated oilfield formation water. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 56, n. 3, p. 1676–1685, 2011. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.10.059. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468610014593>.

ZHANG, Hao; LAN, Hui-qing. A review of internal corrosion mechanism and experimental study for pipelines based on multiphase flow. **Corrosion Reviews**, [S. l.], v. 35, n. 6, p. 425–444, 2017. DOI: 10.1515/correv-2017-0064. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/correv-2017-0064/html>.

ZHANG Yucheng, PANG Xiaolu, QU Shaopeng, LI Xin, GAO Kewei, Discussion of the CO<sub>2</sub> corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 59, p. 186-197, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.03.006>.

ZENG, Yimin; LI Kaiyang. Influence of SO<sub>2</sub> on the corrosion and stress corrosion cracking susceptibility of supercritical CO<sub>2</sub> transportation pipelines. **Corrosion**

**Science**, [S. l.], v. 165, p. 108404, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108404>

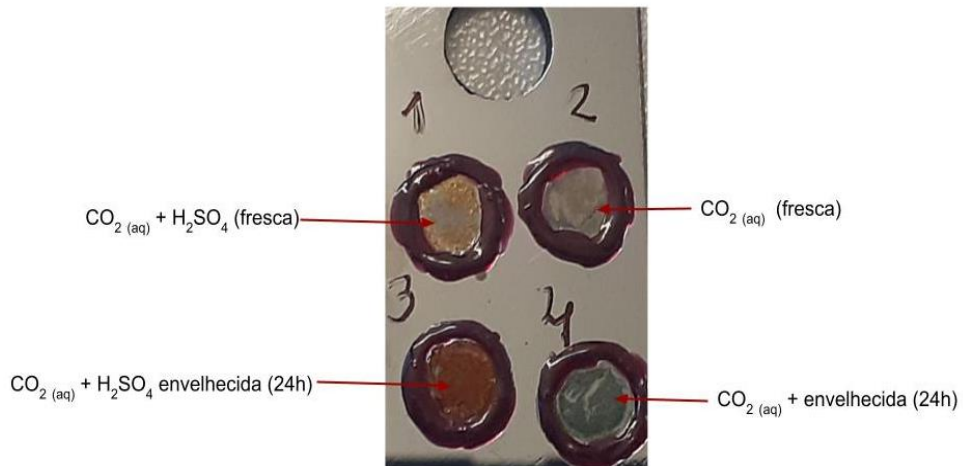
ZHANG, G. A.; CHENG, Y. F. Electrochemical characterization and computational fluid dynamics simulation of flow-accelerated corrosion of X65 steel in a CO<sub>2</sub>-saturated oilfield formation water. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 52, n. 8, p. 2716-2724, 2010. [S. l.], <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.04.029>.

ZHAO, Ming-Chun; YANG, Ke; SHAN, Yiyong. The effects of thermo-mechanical control process on microstructures and mechanical properties of a commercial pipeline steel. **Materials Science and Engineering: A**, [S. l.], v. 335, n. 1–2, p. 14–20, 2002. DOI: 10.1016/S0921-5093(01)01904-9. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509301019049>.

## 9. ANEXO 1

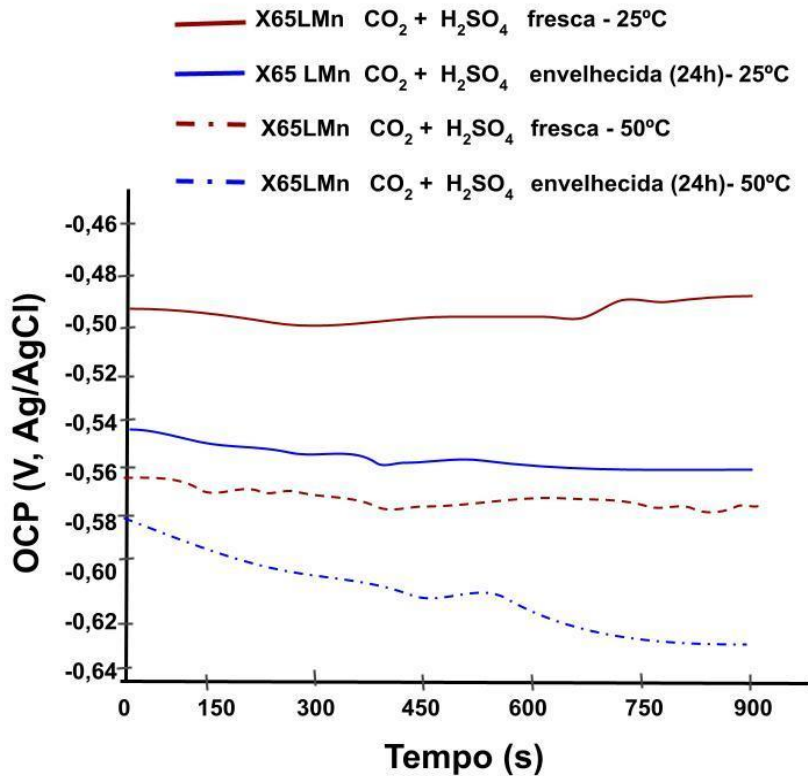
### RESULTADOS DOS ENSAIOS COM A MICROCÉLULA DE GOTA SÉSSIL PARA O AÇO X65E

#### SUPERFÍCIES APÓS OS ENSAIOS



Fonte: Própria autora.

#### RESULTADOS DE OCP

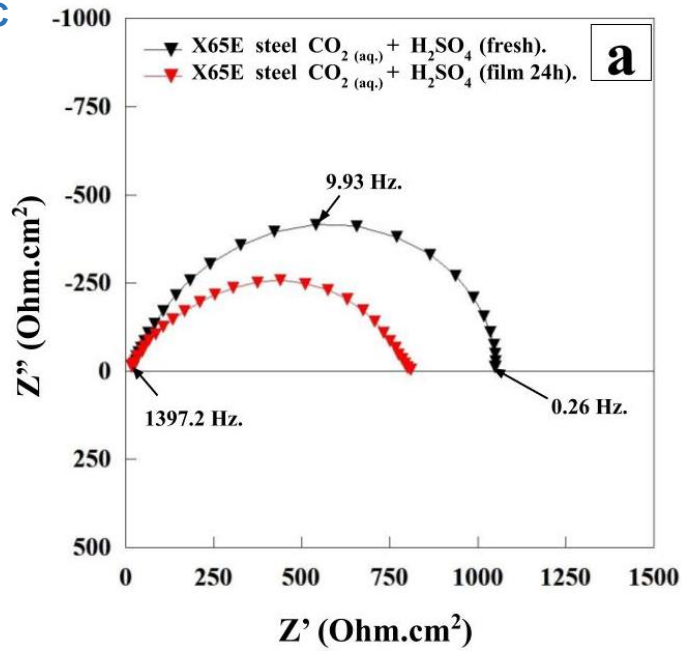




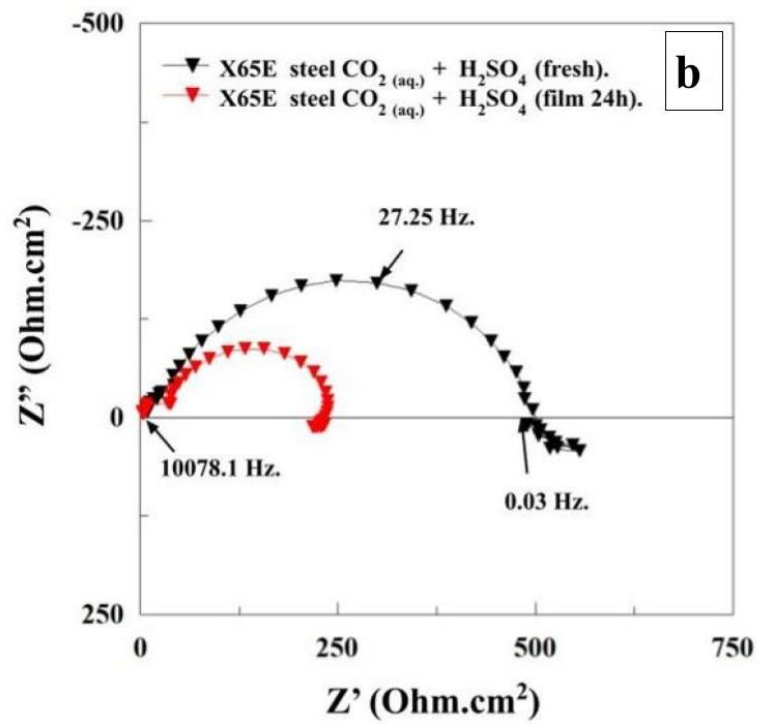
Fonte: Própria autora.

## RESULTADOS EIS

X65E- 25°C



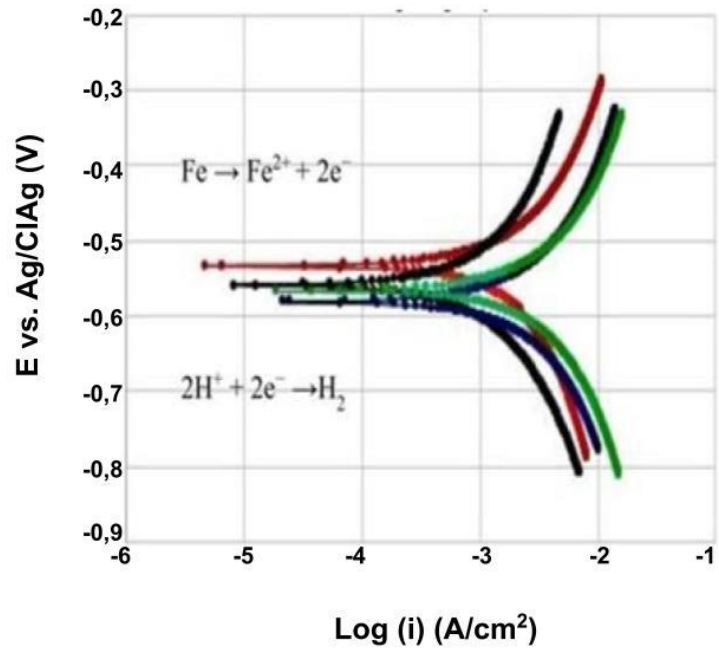
X65E- 50°C



Fonte: a autora.

## CURVAS DE POLARIZAÇÃO

- X65E CO<sub>2</sub> (aq) + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25 °C fresca
- X65E CO<sub>2</sub> (aq) + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25 °C envelhecida 24h
- X65E CO<sub>2</sub> (aq) + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50 °C fresca
- X65E CO<sub>2</sub> (aq) + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50 °C envelhecida 24 h



Fonte: a autora.