

A FORMAÇÃO DA CAMADA PROTETORA DE FeCO_3 E O CONTROLE DA CORROSÃO POR CO_2 EM CONDIÇÕES DE FLUXO TURBULENTO

Lilian R. M. Ferreira^{a,*}, Simone M. Klok^b, Haroldo de A. Ponte^b e Fernando Farelas^c

^aCentro Universitário UNISOCIESC, Albano Schmidt, 3333, Boa Vista, 89206-001 Joinville – SC, Brasil

^bDepartamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Paraná, 815319-990, Curitiba – PR, Brasil

^cInstitute for Corrosion and Multiphase Technology, Ohio University, Athens, OH 45701, USA

Recebido em 12/01/2016; aceito em 20/04/2016; publicado na web em 08/07/2016

THE FORMATION OF PROTECTIVE IRON CARBONATE FILMS AND THE CONTROL OF CO_2 CORROSION IN TURBULENT FLOW. The formation of a protective layer of iron carbonate (FeCO_3) can reduce the rates of corrosion and prolong the useful life of carbon steel. However, turbulent flow conditions in this layer can easily be damaged and thus compromise the protection of the steel. In this work, will be presented a methodology based on the chemical aspects of the mechanism of formation of iron carbonate layer in a Thin Channel Flow Cell (TCFC). Electrochemical techniques were used to measure the corrosion rate and corrosion potential on the surface of steel API X65 exposed to aqueous solution of 1 wt.% NaCl purged with CO_2 at 2 atm, pH 6.6 and 80°C in turbulent flow conditions. The surfaces and cross sections of the samples were characterized by means of Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-ray (EDS) analysis. The results confirm the nucleation and growth of iron carbonate layer: the extension of supersaturation of the solution and the corrosion rate have decreased, and the corrosion potential has increased. The surface analysis showed dense and uniform FeCO_3 layer with c.a. 20 μm thick after 120 hours in turbulent flow conditions.

Keywords: iron carbonate (FeCO_3); CO_2 corrosion; flow cell.

INTRODUÇÃO

A corrosão por dióxido de carbono (CO_2) é atualmente uma das formas mais estudadas de corrosão na indústria de petróleo e gás. Isto se deve ao fato de que o petróleo bruto e o gás natural são extraídos de poços que contêm diferentes tipos de impurezas, dentre elas o CO_2 . Este último, quando dissolvido em água do mar é altamente corrosivo para as tubulações de aço carbono e os equipamentos utilizados no processo.¹⁻³ A grande preocupação com a corrosão por CO_2 na indústria de petróleo e gás esta nas falhas ocasionadas, pois estas podem comprometer a produção de óleo/gás e causar acidentes de proporção catastrófica.

No Brasil, o pré-sal inspira novos desafios quando se trata da corrosão por CO_2 . A exploração em poços profundos traz consigo um percentual de CO_2 de até 20% do total dos hidrocarbonetos, valor este muito superior ao encontrado nos campos do pós-sal.⁴ Além da sua presença natural na geologia local do campo produtor, o CO_2 pode ser injetado como método de recuperação avançada na produção de petróleo e gás em poços maduros,⁵ tanto no pré-sal quanto no pós-sal.

Para superar o obstáculo das falhas por corrosão do aço baixo carbono, deve-se considerar o mecanismo de corrosão por CO_2 nas condições da água de formação do produto e também o efeito do seu fluxo durante o transporte, bem como o mecanismo de interação do produto com a parede interna do duto. Essa abordagem multidisciplinar para a corrosão por CO_2 , ou seja, o conhecimento da relação entre fluxo e corrosão por CO_2 , é uma necessidade emergente para a indústria do petróleo e, embora, existam muitas pesquisas correlatas,⁶⁻⁸ torna-se necessário buscar uma metodologia de pesquisa aplicada, que reúna os esforços da comunidade científica e contribua de forma significativa para o entendimento da corrosão por CO_2 em condições de fluxo.

Existem inúmeros trabalhos publicados a respeito das particularidades da corrosão por CO_2 , bem como grupos de pesquisa específicos. Porém, o foco deste artigo será dado aos aspectos químicos de caracterização da corrosão por CO_2 em condições de fluxo turbulento, descrevendo o mecanismo de formação e a caracterização do seu principal produto de corrosão, a camada de carbonato de ferro (FeCO_3).

A corrosão por CO_2

As pesquisas na área de corrosão por CO_2 começaram nos finais dos anos 60 e no começo dos anos 70. Estudos mais aprofundados da corrosão com dióxido de carbono e o efeito de vários fatores sobre seu modelo e taxas de corrosão foram realizados a partir de 1980. Durante este período constatou-se que a corrosão dos aços em ambientes aquosos livres de oxigênio, contendo dióxido de carbono, é de caráter eletroquímico. Pesquisas subsequentes mostraram que o efeito do dióxido de carbono está associado com o aumento na quantidade de hidrogênio desenvolvido no cátodo, além da formação do filme de carbonato de ferro como produto de corrosão sobre a superfície do metal.⁹ Atualmente, sabe-se que a corrosão por CO_2 é decorrente do fenômeno de hidratação do CO_2 e consequente formação do ácido carbônico (H_2CO_3). Este ácido é extremamente agressivo à tubulação de aço baixo carbono, que experimenta a corrosão e pode formar uma camada de carbonato de ferro (FeCO_3). Para avaliar o caráter protetivo da camada de carbonato de ferro que se estabelece sobre o substrato de aço carbono, deve-se considerar a presença do CO_2 contido na água de formação do produto e também o efeito do tipo de regime do fluxo durante o transporte, ou seja, as condições hidrodinâmicas do sistema. Dessa forma, como a corrosão é um fenômeno de superfície é importante caracterizar de forma adequada a superfície metálica depois de estabelecida a camada, considerando o regime de fluxo envolvido e as condições de transporte de massa na fronteira fluido/superfície.

Uma avaliação da camada de carbonato de ferro que considera

*e-mail: lilian@sociesc.org.br

e-mail alternativo: lilian.moretto@live.com

o regime de fluxo de trabalho contribui para o desenvolvimento de novos processos e novas tecnologias na indústria do petróleo e gás, pois possibilita o monitoramento e controle dos problemas decorrentes de falhas associadas a corrosão por CO_2 em regiões de fluxo.^{10,11}

A corrosão por CO_2 e a temperatura

Estudos demonstram que a temperatura é um dos fatores mais importantes que afetam a corrosão do aço carbono em meios contendo CO_2 . A temperatura tem um impacto substancial sobre a solubilidade do CO_2 na solução aquosa, e subsequentemente na ionização do ácido carbônico, que por sua vez reduz o pH da solução. Além disso, a temperatura acelera as reações eletroquímicas que ocorrem na superfície de aço, afetando significativamente a formação dos produtos de corrosão e contribuindo na determinação das suas propriedades tais como a densidade, a porosidade e a permeabilidade.^{12,13}

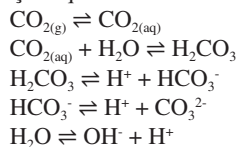
A corrosão por CO_2 e a pressão parcial

A pressão parcial de CO_2 é outro parâmetro importante na corrosão do aço carbono, pois está relacionada com outros parâmetros ambientais tais como pH da solução e a concentração de íons em solução, tendo efeito significativo sobre a precipitação e formação dos produtos de corrosão. Estudos demonstram que existe uma tendência no aumento da taxa de corrosão com o incremento da pressão parcial de CO_2 .¹⁴⁻¹⁶ Com o aumento da pressão parcial de CO_2 , a concentração do H_2CO_3 aumenta e, conseqüentemente, ocorre a redução do pH da solução, acelerando as reações catódicas e aumentando o processo corrosivo.¹⁷

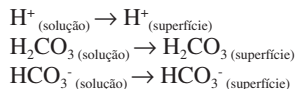
O mecanismo de formação da camada de carbonato de ferro (FeCO_3)

A corrosão aquosa do aço carbono por CO_2 é um processo eletroquímico complexo que envolve a dissolução anódica do aço e a evolução catódica do hidrogênio. O mecanismo envolve quatro etapas

i) As reações químicas no seio da solução:¹⁷

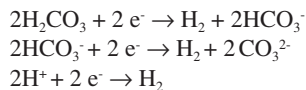


ii) Transferência de massa das espécies corrosivas para superfície do aço:¹⁷

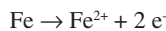


iii) Reações electroquímicas na superfície do aço:¹⁷

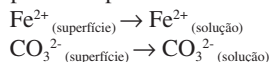
Reações catódicas



Reações anódicas



iv) Transporte dos produtos de corrosão para o seio da solução:¹⁷

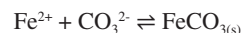


A reação global é:



Quando ocorre alta concentração de espécies químicas na solução, o limite de solubilidade do sal é excedido e ocorre a precipitação de uma camada de carbonato de ferro (FeCO_3) na superfície do aço. O processo de precipitação envolve inicialmente uma nucleação heterogênea na superfície, seguida de uma nucleação homogênea no interior dos poros originados. A partir desta fase, tem-se o crescimento ordenado e cristalino da camada superficial que pode ser protetora, controlando e/ou reduzindo a taxa de corrosão do aço.

Na corrosão por CO_2 , quando a concentração dos íons Fe^{2+} e CO_3^{2-} excede o limite de solubilidade na solução aquosa, a solução apresenta-se instável, pois o potencial químico dos íons em solução é mais alto do que na fase sólida. Então, para que a energia livre do sistema diminua deve haver a precipitação, a partir da qual estes íons formam um sólido, o carbonato de ferro (FeCO_3), mantendo a concentração de equilíbrio da solução. Esta redução da energia livre de Gibbs é a força dirigente tanto para a nucleação como para o crescimento dos novos cristais. Este processo é representado pela equação:



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

$$SS_{(\text{FeCO}_3)} = [\text{Fe}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \cdot \frac{1}{K_{ps(\text{FeCO}_3)}}$$

A camada de carbonato de ferro pode reduzir o processo de corrosão por CO_2 por alterar as condições da superfície do aço e estabelecer uma barreira para as espécies envolvidas no processo de corrosão.

A formação do filme é fortemente dependente da termodinâmica e da cinética de precipitação do FeCO_3 . A supersaturação é o principal fator para o crescimento do filme de FeCO_3 e para a determinação de sua morfologia.² A efetividade de sua proteção depende basicamente da sua porosidade, pois ela pode alterar o balanço da taxa de precipitação. Para altas taxas de precipitação e baixas taxas de corrosão, uma densa e protetora camada de carbonato de ferro é obtida. Inversamente, para baixas taxas de precipitação e altas taxas de corrosão, tem-se uma camada porosa e não protetora.

Em alguns casos, outros sais podem ser detectados na camada superficial que se formou sobre o aço. Para a corrosão por CO_2 em altas temperaturas, a magnetita (Fe_3O_4) pode ser detectada. Na presença de oxigênio tem-se o óxido férrico ou hematita (Fe_2O_3), que oferece pouca proteção dentre os produtos de corrosão.² Camadas comuns no campo petrolífero incluem ainda o carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, sulfato de bário, etc. A presença de carbonato de cálcio, em particular, pode trazer um efeito benéfico, controlando a corrosão, pois contribui para a estabilidade da camada de carbonato de ferro, FeCO_3 .

O mecanismo de acomodação dos cristais de carbonato de ferro (FeCO₃) em condições de fluxo turbulento

O fluxo turbulento é caracterizado por flutuações instantâneas de velocidade, contribuindo significativamente no transporte de massa. A formação da camada de carbonato de ferro (FeCO₃) em condições de fluxo turbulento é fortemente dependente dos fenômenos de transporte na superfície metálica e dos fatores hidrodinâmicos do meio. O regime de fluxo e tipo (monofásico ou multifásico) podem ter efeito substancial sobre a corrosão causada por CO₂. Durante a produção e o transporte de petróleo e gás, regimes de fluxos diferentes podem se desenvolver, o que pode facilitar ou limitar o processo de corrosão.^{18,19}

Na maioria das operações na indústria de petróleo e gás, o regime de fluxo é turbulento, por questões econômicas. O fluxo turbulento totalmente desenvolvido consiste de um núcleo turbulento, onde a velocidade principal é essencialmente constante, e de uma camada limite na interface sólido-fluido. A maioria das mudanças nas características de tensão do fluido, turbulência, transferência de massa e interação do fluido com a parede ocorre na camada limite.²⁰

A camada limite é a região adjacente à superfície, onde as moléculas do fluido em contato com a superfície metálica aderem a esta, provocando um efeito de frenagem sobre as demais camadas e originando um gradiente de velocidade. Consequentemente, a influência do fluxo no processo corrosivo é resultado de uma interação complexa do momento hidrodinâmico perto da parede e da transferência de massa, não necessariamente relacionados com ao fluxo no seio do fluido.²⁰

Na região da camada limite de velocidade, designada como turbulenta, as espécies de Fe²⁺ e CO₃²⁻ experimentam um movimento de rotação (microvórtices), que pode dificultar a formação da camada protetora de FeCO₃. Na ausência de filmes, o efeito primário de fluxo na corrosão é dada através da transferência de massa da espécie envolvida na reação de corrosão na superfície do metal.²¹ A superfície do aço que está promovendo a dissolução das espécies de Fe²⁺ pode apresentar, nesta fase, uma camada de cor cinza escuro constituída de carbeto de ferro, Fe₃C. Esta camada não representa um produto de corrosão, mas sim o “esqueleto” do aço e é parte da microestrutura original que permaneceu após o processo de dissolução preferencial da ferrita: Fe-α em Fe²⁺. A camada caracteriza-se como porosa e não protetora, porém aumenta a área disponível para a reação catódica e pode servir como âncora para os cristais de carbonato de ferro, afetando sensivelmente o mecanismo de corrosão por CO₂ em condições de fluxo turbulento.

PARTE EXPERIMENTAL

Aparato experimental

Para simular a condição de fluxo turbulento, os experimentos foram conduzidos em um sistema dinâmico que consiste em uma célula de fluxo plana com seção retangular (*Thin Channel Flow Cell*), projetada e desenvolvida pelo *Institute for Corrosion and Multiphase Technology* da Universidade de Ohio nos Estados Unidos (PCT/US2008/071131). Esta tecnologia possibilita a observação *in situ* do processo de corrosão em condições de fluxo turbulento.⁵ O método é baseado na fluidodinâmica desenvolvida entre duas placas paralelas e elimina o efeito das forças centrífugas encontradas em regimes turbulentos nos tradicionais Eletrodos de Cilíndricos Rotatórios ou ECR's. A Figura 1 apresenta uma ilustração esquemática da parte mais importante da célula de fluxo aberta para a visualização do posicionamento das amostras. As amostras são inseridas na célula pelos canais inferiores, de tal forma que a superfície metálica de cada amostra de aço nivela-se com a base de aço inoxidável da célula de fluxo.

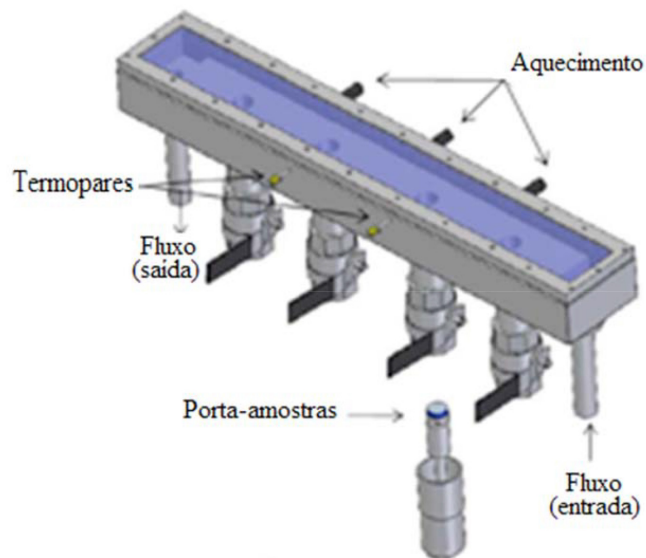


Figura 1. Representação esquemática da célula de fluxo plana, *Thin Channel Flow Cell*. Fonte: *Institute for Corrosion and Multiphase Technology*⁵

Quando fechada, a célula de fluxo apresenta um seção retangular com 3 mm de altura e 100 mm de largura, por onde a solução aquosa pode circular.

Solução aquosa

A solução aquosa de trabalho foi preparada e controlada de forma a facilitar o estabelecimento da camada de carbonato de ferro (FeCO₃) em condições de fluxo turbulento. Um tanque reservatório de aço inoxidável foi abastecido com 151 L de solução aquosa deionizada contendo 1% em peso de NaCl (10000 ppm) e 0,45% em peso de NaHCO₃ (4500 ppm), que foi desaerada pelo borbulhamento contínuo de CO₂. O tanque foi aquecido até alcançar a temperatura de 80 °C, e então a pressão total no interior do reservatório foi aumentada para 2 bar e o pH da solução foi ajustado em 6,6 pela adição de NaHCO₃ ou HCl, conforme a necessidade no início do experimento, mantendo-se aproximadamente constante até o final.

Para garantir a condição de supersaturação para a deposição da camada de FeCO₃, foi adicionada uma pequena quantidade de FeCl₂·4H₂O diluída em 50 mL de água deionizada saturada com N₂, nos primeiros minutos do experimento. Para esta solução eletrolítica, a condição de supersaturação inicial alcançou o valor de 346.^{10,11} Este valor pode ser verificado pela equação a seguir:

$$SS_{(FeCO_3)} = [Fe^{2+}] [CO_3^{2-}] \cdot \frac{1}{K_{ps(FeCO_3)}}$$

em que:

$$[CO_3^{2-}] = 4,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$K_{ps(FeCO_3)} = 4,91 \cdot 10^{-11}$$

$$[Fe^{2+}] = 3,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} = 20 \text{ ppm} = 7 \text{ g do composto FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

Os principais parâmetros experimentais empregados durante o monitoramento da corrosão e a formação da camada de carbonato de ferro, FeCO₃, podem ser visualizados na Tabela 1.

Todos os reagentes utilizados no preparo da solução apresentavam grau de pureza analítica (>99%) e foram produzidos pela *Fisher Scientific* (EUA). Os gases, CO₂ e N₂, apresentavam grau de pureza 99.999% e foram fornecidos pela *Air Gas Speciality* (EUA).

Durante o experimento, o pH da solução foi monitorado

Tabela 1. Parâmetros experimentais empregados para a formação da camada de FeCO_3 em condições de fluxo turbulento

Parâmetro	Condição
Pressão total	2 bar
$p\text{CO}_2$	1,5 bar
Temperatura	80°C
pH	6,6 ± 0,10
Solução Aquosa	NaCl 1%
Fluxo/Velocidade	3,5 m/s
Tensão de Cisalhamento	42,91 Pa
Concentração inicial Fe^{2+}	20 ppm

constantemente por um pHmetro portátil devidamente calibrado da marca Oakton, modelo pH 11, e a concentração de íons Fe^{2+} foi mensurada pela aplicação da técnica de espectrofotometria no ultravioleta visível em um espectrofotômetro da marca Genesys 10 vis, utilizando o reagente FerroVer produzido pela HACH Permachem Reagents Company World (EUA).

Condições fluidodinâmicas

O fluxo da solução de trabalho foi mantido constante durante todo o experimento. A velocidade de escoamento livre foi ajustada para $v = 3,5$ m/s, que corresponde a um número de Reynolds igual a $Re = 23000$ e uma tensão de cisalhamento de $\tau = 42,91$ Pa.

Corpos-de-prova para avaliação por perda de massa

Os corpos-de-prova em formato cilíndrico foram confeccionados em aço API X65, com diâmetro 31,80 mm e altura 6,30 mm. Para cada experimento realizado na célula de fluxo foram dispostos 3 corpos-de-prova. O processo de preparação destas amostras iniciou com jateamento e posterior aplicação do revestimento de Xylan 1014, de forma que apenas uma das faces circulares foi preparada com polimento. Ao final do processo de preparação todas as amostras foram pesadas em balança analítica da marca Mettler Toledo modelo MS204S (resolução 0,25 mg). Para a avaliação da corrosão destas amostras foi utilizada a técnica de perda de massa, de acordo com a norma ASTM G1-03.²² A caracterização da superfície após o experimento foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva, num microscópio da marca JEOL e modelo JSM-6390LV equipado com espectrômetro.

Corpo-de-prova para avaliação eletroquímica

O corpo-de-prova utilizado para o monitoramento eletroquímico foi produzido pela Metal Samples (EUA) e seu formato cilíndrico pode ser visualizado na Figura 2. Os anéis concêntricos foram isolados eletricamente por meio de resina epoxy não-condutora e atuaram como eletrodos, através dos quais a corrente elétrica foi medida durante todo o experimento. O anel externo foi fabricado em aço inoxidável 316 e atuou como contraeletrodo. O anel intermediário foi fabricado em aço API X65 e atuou como eletrodo de trabalho, correspondendo a $0,95$ cm^2 de área exposta. Como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de Ag/AgCl devidamente calibrado. Este corpo-de-prova foi lixado com lixa d'água de granulometria 600 e em seguida enxaguado com álcool isopropílico puríssimo antes de ser instalado na célula de fluxo.

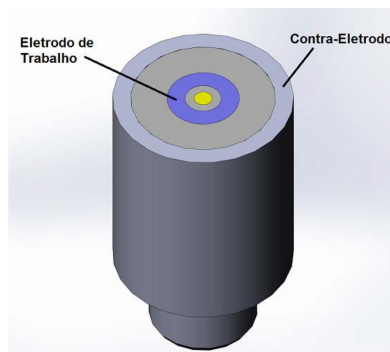


Figura 2. Representação esquemática do corpo-de-prova utilizado para monitoramento eletroquímico

Parâmetros eletroquímicos

As taxas de corrosão instantâneas foram medidas eletroquimicamente pela técnica de Resistência a Polarização Linear (RPL), aplicada em sequência cíclica, a cada 2 horas.²³ O eletrodo de trabalho foi polarizado em ± 5 mV em relação ao potencial de circuito aberto. A velocidade de varredura foi de $0,125$ mV/s e o coeficiente anódico de Tafel considerado foi 40 mV/dec, valores anteriormente empregados e discutidos em outros trabalhos.^{1,5} Todas as medidas eletroquímicas foram feitas por meio de um Potenciostato/Galvanostato/ZRA da marca Gamry PCI4/300.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O potencial de corrosão e a taxa de corrosão do aço API 5L X65 foram monitorados durante 120 horas de exposição e os resultados podem ser visualizados na Figura 3. A condição inicial de alta concentração de íons Fe^{2+} provocada pela adição de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ possibilitou a rápida supersaturação do carbonato de ferro na solução aquosa e iniciou o processo de precipitação dos cristais sobre a superfície dos corpos-de-prova.

Nas primeiras, aproximadamente, 10 horas de exposição, a taxa de corrosão experimentada pelo aço manteve-se em torno de $4,0$ mm/ano e depois começou a diminuir até se tornar praticamente nula após 60 horas de exposição. Dessa forma, duas etapas podem ser claramente identificadas na curva apresentada na Figura 3: a primeira metade do tempo representa a nucleação e crescimento do FeCO_3 e a segunda metade é caracterizada pela passivação da superfície.

Ao final das 120 horas, as amostras de aço API X65 foram removidas da célula de fluxo plana e apresentavam uma camada superficial uniforme de coloração cinza escuro para preto, conforme mostra a Figura 4.

Esta camada uniforme que nucleou e cresceu sobre a superfície do aço é responsável pelo controle da corrosão do aço API 5L X65 em condições de fluxo turbulento, de acordo com o gráfico apresentado anteriormente. Os resultados obtidos por energia dispersiva para o topo da superfície confirmaram a presença dos elementos ferro, carbono e oxigênio, que compõem a camada protetora de FeCO_3 . A Figura 5 (a) apresenta o aspecto dos cristais de FeCO_3 na superfície do aço API X65 após 108 h de exposição a uma solução aquosa de 1% NaCl saturada de CO_2 em regime de fluxo turbulento. A imagem da secção transversal da amostra, exibida na Figura 5 (b), revela uma camada densa que reproduz as irregularidades superficiais do substrato. A espessura desta camada pode ser estimada pela imagem apresentada na Figura 5 (c), aproximadamente 20 μm . A trinca que aparece na camada é decorrente do processo de preparação da amostra para a análise. Os elementos presentes na camada foram: carbono, oxigênio, ferro e paládio, conforme mostra a Figura 5 (d). Este elementos foram

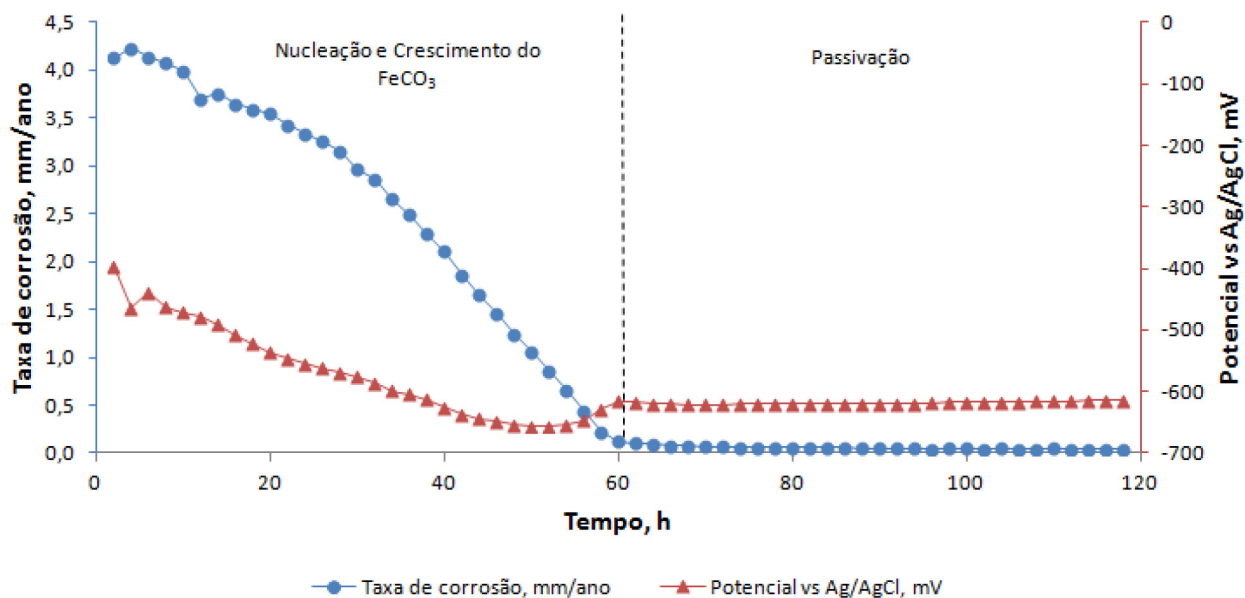


Figura 3. Variação da taxa de corrosão e do potencial de corrosão, durante a formação da camada de carbonato de ferro sobre a superfície do aço API X65 em solução aquosa de 1% em peso de NaCl, 80 °C e pH 6,6, sendo o regime de fluxo turbulento com velocidade 3,5 m/s

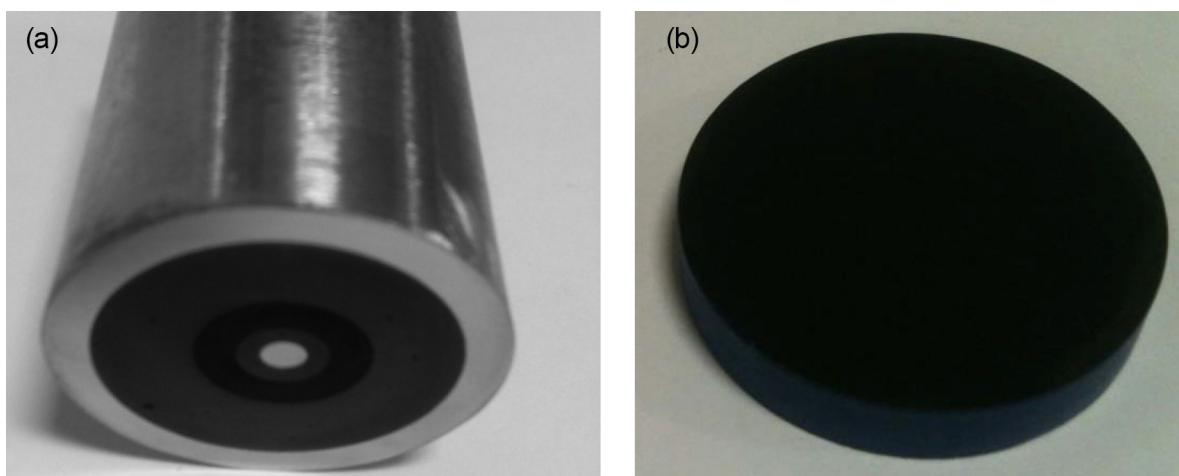


Figura 4. Fotos da superfície dos corpos-de-prova de aço API X65 logo após serem removidos do aparato experimental. Ambas as amostras apresentaram uma camada protetora: a) no anel concêntrico intermediário do corpo-de-prova eletroquímico e b) no topo da amostra cilíndrica

identificados por energia dispersiva, sendo que o elemento paládio está presente devido ao processo de recobrimento necessário para a metalização da superfície e respectivo contato metálico.

A Tabela 2 mostra que as razões atômicas entre ferro, carbono e oxigênio obedecem a estequiometria do composto FeCO_3 , sugerindo a sua composição na superfície do aço ao final do experimento.⁵

A avaliação da perda de massa dos corpos-de-prova revelou para as 108 h de exposição, uma taxa de corrosão de 1,237 mm/ano, o que corresponde a uma perda de espessura de 15,2 μm . Considerando que a camada de FeCO_3 apresenta uma espessura de aproximadamente 20 μm , pode-se afirmar que a dissolução do aço, evidenciada pela perda de espessura do substrato durante o processo de corrosão, foi substituída pela acomodação dos cristais de carbonato de ferro e o estabelecimento da camada protetora.

A Figura 6 apresenta a imagem do topo da superfície do corpo-de-prova de aço API X65 após a decapagem ácida provocada pelo processo de avaliação da perda de massa dos corpos-de-prova (ASTM G1-03).²²

A Figura 7 (a) apresenta o resultado da análise por energia dispersiva da superfície da amostra após os ensaios de corrosão. Esta

figura confirma a presença maioritária dos elementos ferro e carbono, ou seja, o substrato original de aço. Não há resíduos da camada de FeCO_3 . A Figura 7 (b) apresenta a morfologia da superfície sem os produtos de corrosão.

A completa remoção da camada protetora de FeCO_3 revela uma superfície livre de ataque localizado, evidenciando o mecanismo de proteção por barreira proporcionado pela camada. Nas condições aqui apresentadas, o carbonato de ferro atua como uma barreira à transferência de massa e minimiza a dissolução anódica do ferro, evitando a evolução do processo corrosivo.

CONCLUSÃO

A avaliação e monitoramento da corrosão por CO_2 utilizando a tecnologia descrita neste trabalho possibilitou uma validação dos resultados obtidos para a taxa de corrosão do aço API X65 exposto a uma solução aquosa de 1% NaCl saturada de CO_2 em regime de fluxo turbulento, velocidade de 3,5 m/s, temperatura de 80 °C, pressão total de 2 bar e pH 6,6. A deposição dos cristais de FeCO_3 e a consequente formação da camada protetora foi confirmada por

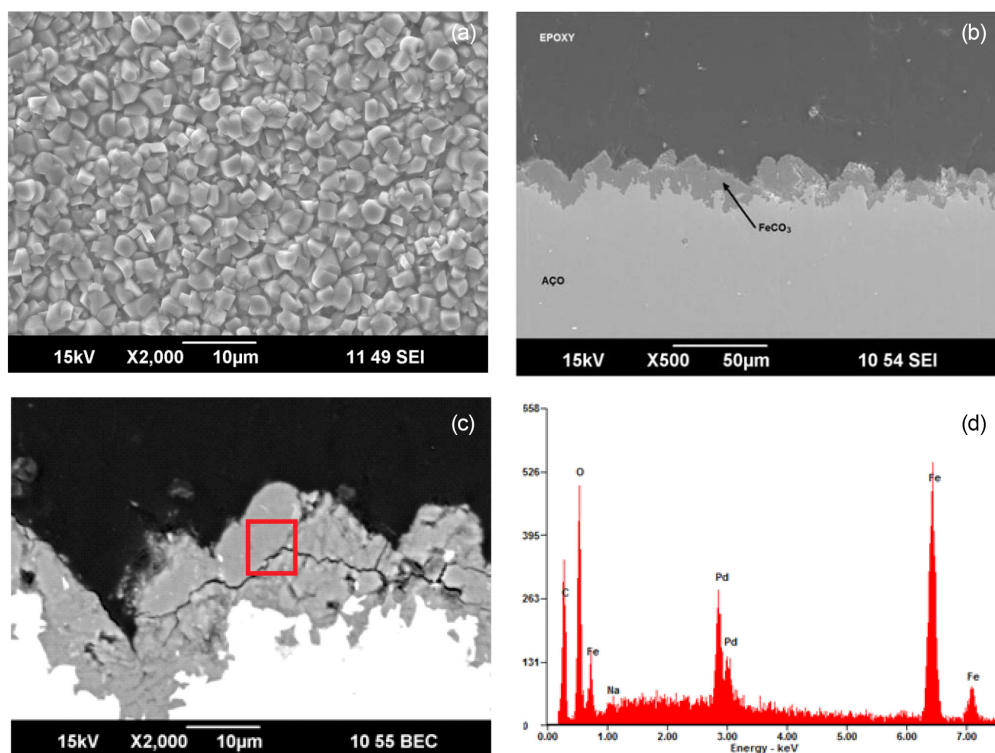


Figura 5. Superfície do aço API X65 após 108 h de exposição a uma solução aquosa de 1% NaCl saturada de CO₂ em regime de fluxo turbulento, velocidade de 3,5 m/s, temperatura de 80 °C, pressão total de 2 bar e pH 6,6. (a) Topo da superfície, (b) e (c) seção transversal via microscopia eletrônica de varredura e (d) composição química via espectroscopia de energia dispersiva

microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. O controle da taxa de corrosão após 60 horas de exposição em regime de fluxo turbulento está diretamente relacionado ao estabelecimento da camada protetora de FeCO₃. A metodologia experimental, aqui apresentada com maior detalhamento, pode possibilitar

Tabela 2. Resultados obtidos por espectroscopia de energia dispersiva sugerem a composição química da camada de FeCO₃

Elemento	Massa%	Fração Atômica%
C	17,89	44,09
O	11,87	21,96
Pd	12,97	03,61
Fe	57,26	30,34

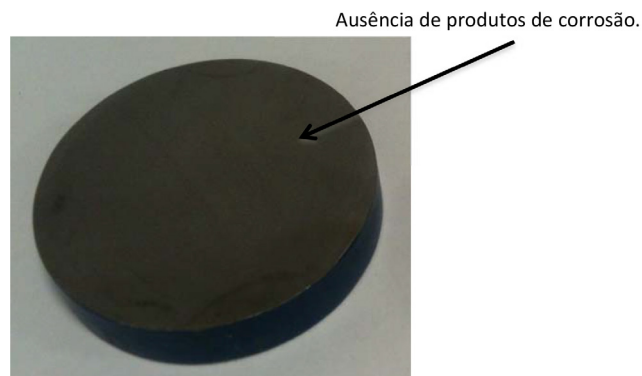


Figura 6. Superfície do aço API X65 após decapagem ácida provocada pelo processo de avaliação da perda de massa (ASTM G1-03)²²

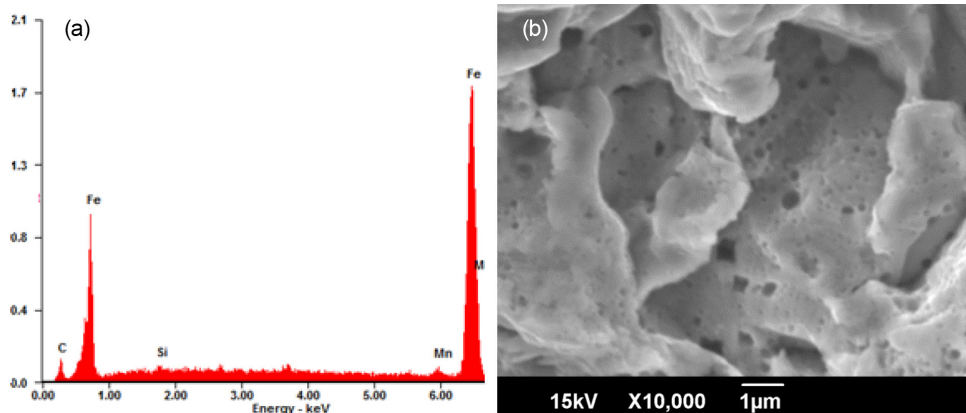


Figura 7. Análises complementares da superfície do aço API X65 após decapagem ácida provocada pelo processo de avaliação da perda de massa: (a) composição química via espectroscopia de energia dispersiva e (b) morfologia via microscopia eletrônica de varredura

a reprodutibilidade dos experimentos que utilizam uma célula de fluxo para a avaliação da corrosão por CO₂ em condições de fluxo turbulento, de tal forma que os resultados apresentados proporcionam um melhor entendimento deste fenômeno da corrosão e impulsionam o desenvolvimento tecnológico no processo de extração do petróleo nos campos do pré-sal brasileiro.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos ao Programa de Pesquisa Pós-Doutoral no Exterior da Capes (Processo BEX 10870/13-0) pela bolsa de estudos concedida e também ao *Institute for Corrosion and Multiphase Technology, Ohio University* pela infraestrutura disponibilizada para a realização desta pesquisa, especialmente ao Dr. Srdjan Netic pela acolhida e apoio.

REFERÊNCIAS

1. Netic, S.; Postlethwaite, J.; Olsen, S.; *Corros. Sci.* **1996**, *52*, 280.
2. Kermani, M. B.; Morshed, A.; *Corrosion* **2003**, *59*, 659.
3. Forero, A. B.; Milagros, M. G.; Bott, I. S.; *Mater. Res. (UFSCar)* **2014**, *17*, 461.
4. Estrella, G.; *20th World Petroleum Congress*. Doha, Qatar, **2011**.
5. Farelas, F.; Brown, B.; Netic, S.; *NACE International Corrosion Conference*, Orlando, Florida, USA, 2013.
6. Mertz, B.; Ogunlade, D.; Coninck, H.; Loos, M.; Meyer, L.; *Carbon Dioxide Capture and Storage*, Cambridge University Press: New York, 2005.
7. Mora-Mendoza, J. L.; Turgoose, S.; *Corros. Sci.* **2002**, *44*, 1223.
8. Hassani, S. H.; Robert, K. P.; Shirazi, S. A.; Shadley, J. R.; Rybicki, E. F.; Joia, C.; *Corrosion* **2012**, *68*, 026002-1.
9. Schmitt, G.; Mueller, M.; Papenfuss, M.; *NACE International Corrosion Conference*, San Antonio, Texas, USA, 1999.
10. Akeer, E.; Brown, B.; Netic, S.; *NACE International Corrosion Conference*, Orlando, Florida, USA, 2013.
11. Bernsten, T.; Seiersten, M.; Hemmingsen, T.; *NACE International Corrosion Conference*, Houston, Texas, USA, 2011.
12. Rajappa, S.; Zhang, R.; Gopal, M.; *NACE International Corrosion Conference*, San Diego, Califórnia, USA, 1998.
13. Dugstad, A.; *NACE International Corrosion Conference*, Houston, Texas, USA, 1992.
14. Netic, S.; Nordsveen, M.; Nyborg, R.; Stangeland, A.; *NACE International Corrosion Conference*, San Antonio, Texas, USA, 1999.
15. Wang, S.; George, K.; Netic, S.; *NACE International Corrosion Conference*, New Orleans, Louisiana, USA, 2004.
16. Choi, Y. S.; Farelas, F.; Netic, S.; Magalhães, A. A. O.; de Azevedo Andrade, C.; *NACE International Corrosion Conference*, Orlando, Florida, USA, 2013.
17. Elgaddafi, R.; Naidu, A.; Ahmed, R.; Shah, S.; Hassani, S.; Osisanya, O. S.; Saasen, A.; *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2015**, *27*, 1620.
18. Sun, J. Y.; Jepson, W. P.; *67th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers*, Washington, DC, USA, 1992.
19. Chen, Y.; Hong, T.; Gopal, M.; Jepson, W. P.; *Corros. Sci.* **2000**, *42*, 979.
20. Lopez, D.; Falleiros, N. A.; Tschiptschin, A. P.; *Congresso Anual da ABM*, Santos, São Paulo, Brasil, 2009.
21. Nordsveen, M.; *NACE International Corrosion Conference*, San Diego, California, USA, 2003.
22. ASTM Standard G1, *ASTM International*, 2003, doi: 10.1520/G001-03.
23. Farelas, F.; Galicia, M.; Brown, B.; Netic, S.; Castaneda, H.; *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 509.