



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS E METALÚRGICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS DE**  
**MATERIAIS**

**FRANCISCO FELIPE DE MORAES FIDELES**

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE TRÊS (3) TIPOS**  
**DE AÇOS EUTETOIDES EM AMBIENTES RICOS EM NaCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> E CO<sub>2</sub>**

**FORTALEZA**

**2023**

FRANCISCO FELIPE DE MORAES FIDELES

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE TRÊS (3) TIPOS DE  
AÇOS EUTETOIDES EM AMBIENTES RICOS EM NaCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> E CO<sub>2</sub>

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, do Centro de Ciências e Tecnologia, Departamento de Engenharia de Materiais e Metalúrgica da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: processos de transformação e degradação dos materiais.

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu.

Coorientador: Prof. Dr. Mauro Andres Cerra Florez.

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- F471a Fideles, Francisco Felipe de Moraes.  
Avaliação do comportamento eletroquímico de três tipos de aços eutetoides em ambientes ricos em NaCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> / Francisco Felipe de Moraes Fideles. – 2023.  
80 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2023.  
Orientação: Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu.  
Coorientação: Prof. Dr. Mauro Andres Cerra Florez.
1. Aços Perlíticos. 2. Ensaios Eletroquímicos. 3. Corrosão. 4. Espectroscopia Raman. I. Título.  
CDD 620.11
-

FRANCISCO FELIPE DE MORAES FIDELES

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE TRÊS (3) TIPOS DE  
AÇOS EUTETOIDES EM AMBIENTES RICOS EM NaCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> E CO<sub>2</sub>

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, do Centro de Ciências e Tecnologia, Departamento de Engenharia de Materiais e Metalúrgica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a Obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: processos de transformação e degradação dos materiais.

Aprovada em 13/06/2023

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Walney Silva Araújo  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Mauro Andres Cerra Florez  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. José Adailson de Souza  
Centro de Pesquisas, Desenvolvimento e Inovação Leopoldo Américo Miguez de Mello  
(CENPES – Petrobras)

## AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu pela excelente orientação, dedicação e atenção durante a elaboração do trabalho e por ter despertado meu interesse na área de caracterização de materiais.

Ao prof. Dr. Mauro Andres Cerra Florez pela dedicação e cuidado na supervisão da escrita do trabalho e indicação de referências bibliográficas.

Ao prof. Dr. Walney Silva Araújo pela inspiração durante a disciplina de corrosão e seu controle em estudar esse assunto tão vasto na área de degradação de materiais.

Ao pós-doutorando Jorge Luiz Cardoso pelas preciosas colaborações técnico-científicas, além do suporte bibliográfico disponibilizado.

Ao engenheiro Luís Flávio Gaspar Herculano pelo suporte técnico nas práticas laboratoriais e disponibilização de materiais.

Aos professores participantes da banca examinadora por terem aceitado o convite e pelas preciosas colaborações e sugestões.

Agradeço aos meus amigos e colegas do curso de pós-graduação por me ajudarem a desenvolver este trabalho. Agradeço aos meus colegas de laboratório do LACAM (Laboratório de Caracterização de Materiais) pela orientação fornecida, especialmente aos doutorandos Rodrigo Loureiro e Pedro Henrique e aos graduandos Pedro Queirós e Leonardo Henrique.

Agradecimento também ao LPC (Laboratório de Pesquisa em Corrosão) e aos seus bolsistas, em especial à Roberta Vasques e ao Caio Pascoal.

Agradecimento à Central Analítica da UFC e aos bolsistas Thiago e Hugo pelo suporte durante a espectroscopia Raman.

Agradeço ao CNPq por fomentar as pesquisas junto ao laboratório.

Agradeço a minha família pelo apoio, especialmente a minha mãe, Sandra de Moraes.

Agradeço ao IFCE pela readequação dos meus horários de trabalho para o desenvolvimento da pesquisa e especialmente aos professores Marcos Lemos, Evaldo Mota e João Tavares.

Agradeço a Deus pelas oportunidades que Ele tem me dado.

A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo.  
(Albert Einstein).

## RESUMO

O uso de componentes tubulares utilizados para o processo de transporte e elevação do petróleo que interligam os poços no fundo do mar e os navios ou plataformas na superfície, também conhecidos como *dutos flexíveis*, é bem comum na indústria de produção brasileira de petróleo e gás, uma vez que as grandes reservas encontram-se no solo marinho. Portanto, essas estruturas são submetidas a condições ambientais adversas, de operações intensas e expostas a fluidos que as degradam de forma severa. Dessa maneira, neste trabalho, fez-se uma avaliação comparativa do comportamento eletroquímico de três (3) tipos de aços perlíticos empregados para a fabricação desses componentes. Os aços utilizados nesta pesquisa foram fabricados de formas diferentes, possuem pequenas variações na sua composição química e foram submetidos a tratamentos térmicos diversos, tudo isso com a finalidade de melhorar o seu desempenho nas condições de operação. Para a avaliação da resistência à corrosão, foram feitos ensaios eletroquímicos (potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica linear) utilizando soluções que simulam as condições de exposição durante o serviço. A solução contendo NaCl simulou a água do mar e a solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi utilizada devido à presença de compostos ricos em enxofre na composição do petróleo. Além disso, durante os ensaios eletroquímicos, foi borbulhado CO<sub>2</sub> gasoso para cada solução, além de temperatura diferente da ambiente (80°C) (NaCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e mistura NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); esse gás está presente no fluido produzido do pré-sal em elevadas concentrações, como também no fluido de injeção, usado para manutenção da pressão no reservatório e essa é uma temperatura utilizada para esse procedimento. Por último, para obtenção de camadas de óxido do processo corrosivo, as superfícies dos aços, após os ensaios de polarização, foram analisadas utilizando a técnica de caracterização espectroscopia Raman. Dessa maneira, obteve-se diferentes valores de resistência à polarização e também de produtos de corrosão nos corpos de prova nos ensaios eletroquímicos. Os arames que apresentarem maiores resistências à corrosão nas respectivas condições avaliadas foram: PCE (NaCl+CO<sub>2</sub>+80°C), PCL (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>+80°C) e PCL (NaCl+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>+80°C). Já na técnica de caracterização utilizada, foram encontrados os sais FeCO<sub>3</sub> e FeSO<sub>4</sub>, além de outros óxidos resultantes da corrosão.

**Palavras-chave:** aços perlíticos; ensaios eletroquímicos; corrosão; espectroscopia Raman.

## ABSTRACT

The use of tubular components used for the oil transportation and lifting process that interconnect wells on the seabed and ships or platforms on the surface, also known as flexible pipelines, is very common in the Brazilian oil and gas production industry, since the large reserves are found on the sea floor. Therefore, these structures are subjected to adverse environmental conditions, intense operations and exposure to fluids that severely degrade them. Thus, in this work, a comparative evaluation of the electrochemical behavior of three (3) types of pearlitic steels used for the manufacture of these components was carried out. The steels used in this research were manufactured in different ways, have small variations in their chemical composition and were subjected to different heat treatments, all with the aim of improving their performance under operating conditions. To evaluate the corrosion resistance, electrochemical tests were performed (open circuit potential and linear potentiodynamic polarization) using solutions that simulate the exposure conditions during service. The solution containing NaCl simulated sea water and the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution was used due to the presence of sulfur-rich compounds in the petroleum composition. In addition, during the electrochemical tests, CO<sub>2</sub> gas was bubbled into each solution, in addition to a temperature different from the environment (80°C) (NaCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixture); this gas is present in the fluid produced from the pre-salt in high concentrations, as well as in the injection fluid, used to maintain pressure in the reservoir and this is a temperature used for this procedure. Finally, to obtain oxide layers from the corrosive process, the steel surfaces, after the polarization tests, were analyzed using the Raman spectroscopy characterization technique. In this way, different values of resistance to polarization and also of corrosion products were obtained in the specimens in the electrochemical tests. The wires that presented greater resistance to corrosion in the respective evaluated conditions were: PCE (NaCl+CO<sub>2</sub>+80°C), PCL (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>+80°C) and PCL (NaCl+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +CO<sub>2</sub>+80°C). In the characterization technique used, FeCO<sub>3</sub> and FeSO<sub>4</sub> salts were found, in addition to other oxides resulting from corrosion.

**Keywords:** pearlitic steels; electrochemical tests; corrosion; Raman spectroscopy.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Camadas em um duto flexível do tipo <i>unbonded</i> .....	17
Figura 2	– Diagrama de fases Fe-Fe <sub>3</sub> C .....	22
Figura 3	– Micrografia de um aço eutetoide da microestrutura perlítica em que se encontram ferrita $\alpha$ (fase clara) e Fe <sub>3</sub> C (camadas finas e escuras) .....	23
Figura 4	– Campo típico de exploração com o uso de dutos flexíveis – Detalhe para os <i>dutos</i> que se localizam na vertical .....	26
Figura 5	– Esquematização de uma célula eletroquímica .....	28
Figura 6	– Curva de polarização com utilização de extrapolação de Tafel .....	29
Figura 7	– Esquema demonstrativo do princípio de espectroscopia Raman .....	30
Figura 8	– Formato dos arames na condição como recebidos: a) Arame 1 (plano), b) Arame 2 (torcido) e c) Arame 3 (curvado) .....	32
Figura 9	– Micrografia da seção transversal do arame 1 (obtida próxima à superfície).....	34
Figura 10	– Micrografia da seção transversal (obtida próxima a superfície) do arame 2.....	34
Figura 11	– Micrografia da seção transversal do arame 3 (obtida próxima à superfície).....	35
Figura 12	– Representação gráfica das amostras cortadas .....	35
Figura 13	– Amostras embutidas em resina epóxi .....	36
Figura 14	– Ensaio eletroquímico em execução: utilizou-se chapa aquecedora para atingir-se a temperatura final desejada .....	37
Figura 15	– Equipamento Witec Alpha 300 em operação para obtenção de espectrômetros Raman .....	38
Figura 16	– Fluxograma de descrição metodológica da pesquisa .....	39
Figura 17	– Curvas de OCP para o arame PCE em solução aquosa de 3,5% de NaCl com CO <sub>2</sub> saturado a 80°C, CO <sub>2</sub> saturado à temperatura ambiente (23°C) e aerado à temperatura ambiente (23°C) .....	41
Figura 18	– Curvas de polarização linear para o arame PCE em solução aquosa de 3,5% de NaCl com CO <sub>2</sub> saturado a 80°C, CO <sub>2</sub> saturado à temperatura ambiente (23°C) e aerado à temperatura ambiente (23°C) .....	41

Figura 19	– Curvas de OCP para o arame PCL em solução aquosa de 3,5% de NaCl com CO <sub>2</sub> saturado a 80°C, CO <sub>2</sub> saturado à temperatura ambiente (23°C) e aerado à temperatura ambiente (23°C) .....	43
Figura 20	– Curvas de polarização linear para o arame PCL em solução aquosa de 3,5% de NaCl com CO <sub>2</sub> saturado a 80°C, CO <sub>2</sub> saturado à temperatura ambiente (23°C) e aerado à temperatura ambiente (23°C) .....	44
Figura 21	– Curvas de OCP para o arame PCQ em solução aquosa de 3,5% de NaCl com CO <sub>2</sub> saturado a 80°C, CO <sub>2</sub> saturado à temperatura ambiente (23°C) e aerado à temperatura ambiente (23°C) .....	45
Figura 22	– Curvas de polarização linear para o arame PCQ em solução aquosa de 3,5% de NaCl com CO <sub>2</sub> saturado a 80°C, CO <sub>2</sub> saturado à temperatura ambiente (23°C) e aerado à temperatura ambiente (23°C) .....	45
Figura 23	– Curvas de OCP para o arame PCE em solução aquosa de 0,1 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com CO <sub>2</sub> saturado a 80°C, CO <sub>2</sub> saturado à temperatura ambiente (23°C), aerado à temperatura ambiente (23°C) .....	49
Figura 24	– Curvas de polarização linear para o arame PCE em solução aquosa de 0,1 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com CO <sub>2</sub> saturado a 80°C, CO <sub>2</sub> saturado à temperatura ambiente (23°C) e aerado à temperatura ambiente (23°C) .....	50
Figura 25	– Curvas de OCP para o arame PCL em solução aquosa de 0,1 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com CO <sub>2</sub> saturado a 80°C, CO <sub>2</sub> saturado à temperatura ambiente (23°C) e aerado à temperatura ambiente (23°C) .....	51
Figura 26	– Curvas de polarização linear para o arame PCL em solução aquosa de 0,1 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com CO <sub>2</sub> saturado a 80°C, CO <sub>2</sub> saturado à temperatura ambiente (23°C) e aerado à temperatura ambiente (23°C) .....	51
Figura 27	– Curvas de OCP para o arame PCQ em solução aquosa de 0,1 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com CO <sub>2</sub> saturado a 80°C, CO <sub>2</sub> saturado à temperatura ambiente (23°C) e aerado à temperatura ambiente (23°C) .....	52
Figura 28	– Curvas de polarização para o arame PCQ em solução aquosa de 0,1 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com CO <sub>2</sub> saturado a 80°C, CO <sub>2</sub> saturado à temperatura ambiente (23°C), aerado à temperatura ambiente (23°C) .....	53
Figura 29	– Curvas de OCP para os arames PCE, PCL e PCQ em solução aquosa de 3,5% de NaCl com 0,1 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com CO <sub>2</sub> saturado a 80°C .....	57

Figura 30	– Curvas de polarização para os arames PCE, PCL e PCQ em solução aquosa de 3,5% de NaCl com 0,1 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com CO <sub>2</sub> saturado a 80°C.....	58
Figura 31	– Amostra PCE (imersa em solução aquosa de NaCl 3,5% com CO <sub>2</sub> saturado a 80°C): a) picos característicos de espectroscopia Raman para a corrosão generalizada e b) micrografia da amostra com destaque para o ponto de captura de espectro Raman .....	64
Figura 32	– Amostra PCE (imersa em solução aquosa de NaCl 3,5% com CO <sub>2</sub> saturado a 80°C): a) picos característicos de espectroscopia Raman para área sem corrosão aparente e b) micrografia da amostra com destaque para o ponto de captura de espectro Raman .....	65
Figura 33	– Amostra PCE (imersa em solução aquosa de NaCl 3,5% com CO <sub>2</sub> saturado a 80°C): a) picos característicos de espectroscopia Raman para área com corrosão localizada e b) micrografia da amostra com destaque para o ponto de captura de espectro Raman .....	65
Figura 34	– Amostra PCL (imersa em solução aquosa de 0,1M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com CO <sub>2</sub> saturado a 80°C): a) picos característicos de espectroscopia Raman para área com corrosão generalizada e b) micrografia da amostra com destaque para o ponto de captura de espectro Raman .....	66
Figura 35	– Amostra PCL (imersa em solução aquosa de 0,1M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com CO <sub>2</sub> saturado a 80°C): a) picos característicos de espectroscopia Raman para área sem corrosão aparente e b) micrografia da amostra com destaque para o ponto de captura de espectro Raman .....	67
Figura 36	– Amostra PCL (imersa em solução aquosa de 0,1M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com CO <sub>2</sub> saturado a 80°C): a) picos característicos de espectroscopia Raman para área com corrosão localizada e b) micrografia da amostra com destaque para o ponto de captura de espectro Raman .....	67
Figura 37	– Amostra PCE (imersa em solução aquosa de NaCl 3,5% com 0,1M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> saturado a 80°C): a) picos característicos de espectroscopia Raman para área com corrosão generalizada e b) micrografia da amostra com destaque para o ponto de captura de espectro Raman .....	68
Figura 38	– Amostra PCE (imersa em solução aquosa de NaCl 3,5% com 0,1M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> saturado a 80°C): a) picos característicos de espectroscopia	

	Raman para área sem corrosão aparente e b) micrografia da amostra com destaque para o ponto de captura de espectro Raman .....	69
Figura 39	– Amostra PCE (imersa em solução aquosa de NaCl 3,5% com 0,1M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> saturado a 80°C): a) picos característicos de espectroscopia Raman para área com corrosão localizada e b) micrografia da amostra com destaque para o ponto de captura de espectro Raman .....	69
Figura 40	– Amostra PCL (imersa em solução aquosa de NaCl 3,5% com 0,1M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> saturado a 80°C): a) picos característicos de espectroscopia Raman para área com corrosão generalizada e b) micrografia da amostra com destaque para o ponto de captura de espectro Raman .....	70
Figura 41	– Amostra PCL (imersa em solução aquosa de NaCl 3,5% com 0,1M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> saturado a 80°C): a) picos característicos de espectroscopia Raman para área sem corrosão aparente e b) micrografia da amostra com destaque para o ponto de captura de espectro Raman .....	71
Figura 42	– Amostra PCL (imersa em solução aquosa de NaCl 3,5% com 0,1M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> saturado a 80°C): a) picos característicos de espectroscopia Raman para área com corrosão localizada e b) micrografia da amostra com destaque para o ponto de captura de espectro Raman .....	71

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Descrição das camadas de um <i>duto flexível</i> não aderente .....	18
Quadro 2 - Principais trabalhos sobre o tema de corrosão.....	31
Quadro 3 – Resumo dos ensaios eletroquímicos realizados.....	37
Quadro 4 – Comparação do resultado das amostras em relação às soluções estudadas de 3,5 % de NaCl .....	48
Quadro 5 – Comparação do resultado das amostras em relação às soluções estudadas de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	55
Quadro 6 – Comparação do resultado das amostras em relação a soluções estudadas de NaCl e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Composição química da água do mar em ordem de abundância .....	25
Tabela 2	– Composição química (% de massa) dos arames .....	33
Tabela 3	– Dados estatísticos dos ensaios eletroquímicos em NaCl para as três amostras nas 3 soluções ensaiadas (MD = média e DP = Desvio Padrão) ...	46
Tabela 4	– Dados estatísticos dos ensaios eletroquímicos em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para as três amostras nas três soluções ensaiadas (MD = média e DP = Desvio Padrão) .....	54
Tabela 5	– Dados estatísticos dos ensaios eletroquímicos em NaCl com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para as três amostras nas três soluções ensaiadas .....	59
Tabela 6	– Picos característicos identificados nas amostras .....	62

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>1.2</b>	<b>Objetivos</b> .....	19
<b>1.2.1</b>	<i>Objetivo geral</i> .....	19
<b>1.2.2</b>	<i>Objetivos específicos</i> .....	19
<b>1.3</b>	<b>Motivação</b> .....	19
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	21
<b>2.1</b>	<b>Aços-Carbono</b> .....	21
<b>2.2</b>	<b>Aços Perlíticos com alto teor de carbono</b> .....	23
<b>2.3</b>	<b>Resistência dos aços à corrosão</b> .....	24
<b>2.4</b>	<b>Importância e aplicação dos <i>dutos flexíveis</i></b> .....	26
<b>2.5</b>	<b>Técnicas eletroquímicas</b> .....	27
<b>2.5.1</b>	<i>Monitoramento de Potencial de circuito aberto (OCP – Open Circuit Polarization)</i> .....	27
<b>2.5.2</b>	<i>Método de polarização potenciodinâmica linear</i> .....	28
<b>2.6</b>	<b>Técnicas de caracterização</b> .....	29
<b>2.6.1</b>	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV</i> .....	29
<b>2.6.2</b>	<i>Espectroscopia Raman</i> .....	30
<b>2.7</b>	<b>Revisão dos principais trabalhos que envolvem o tema</b> .....	30
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	32
<b>3.1</b>	<b>Arames</b> .....	32
<b>3.2</b>	<b>Composição química</b> .....	32
<b>3.3</b>	<b>Caracterização microestrutural das amostras</b> .....	33
<b>3.4</b>	<b>Ensaio eletroquímico</b> .....	35
<b>3.4.1</b>	<i>Preparação dos corpos de prova</i> .....	35
<b>3.4.2</b>	<i>Montagem dos corpos de prova</i> .....	36
<b>3.4.3</b>	<i>Monitoramento de Potencial de circuito aberto (OCP)</i> .....	37
<b>3.4.4</b>	<i>Polarização potenciodinâmica linear</i> .....	38
<b>3.5</b>	<b>Técnicas de caracterização</b> .....	38
<b>3.5.1</b>	<i>Espectroscopia Raman</i> .....	38
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	40
<b>4.1</b>	<b>Ensaio eletroquímico</b> .....	40

<b>4.1.2</b>	<b><i>Solução de NaCl</i></b> .....	40
4.1.2.1	<i>Arame PCE</i> .....	40
4.1.2.2	<i>Arame PCL</i> .....	43
4.1.2.3	<i>Arame PCQ</i> .....	44
<b>4.1.3</b>	<b><i>Solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i></b> .....	49
4.1.3.1	<i>Arame PCE</i> .....	49
4.1.3.2	<i>Arame PCL</i> .....	50
4.1.3.3	<i>Arame PCQ</i> .....	52
<b>4.1.4</b>	<b><i>Solução de NaCl com H<sub>2</sub>SO</i></b> .....	57
<b>4.1.5</b>	<b><i>Caracterização das amostras ensaiadas – Espectroscopia Raman</i></b> .....	60
4.1.4.1	<i>Espectrometrias das amostras</i> .....	62
4.1.4.1.1	<i>Amostra PCE em NaCl</i> .....	63
4.1.4.1.2	<i>Amostra PCL em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> .....	66
4.1.4.1.3	<i>PCE em NaCl com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> .....	68
4.1.4.1.4	<i>PCL em NaCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> .....	70
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	72
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	73
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	74



## 1 INTRODUÇÃO

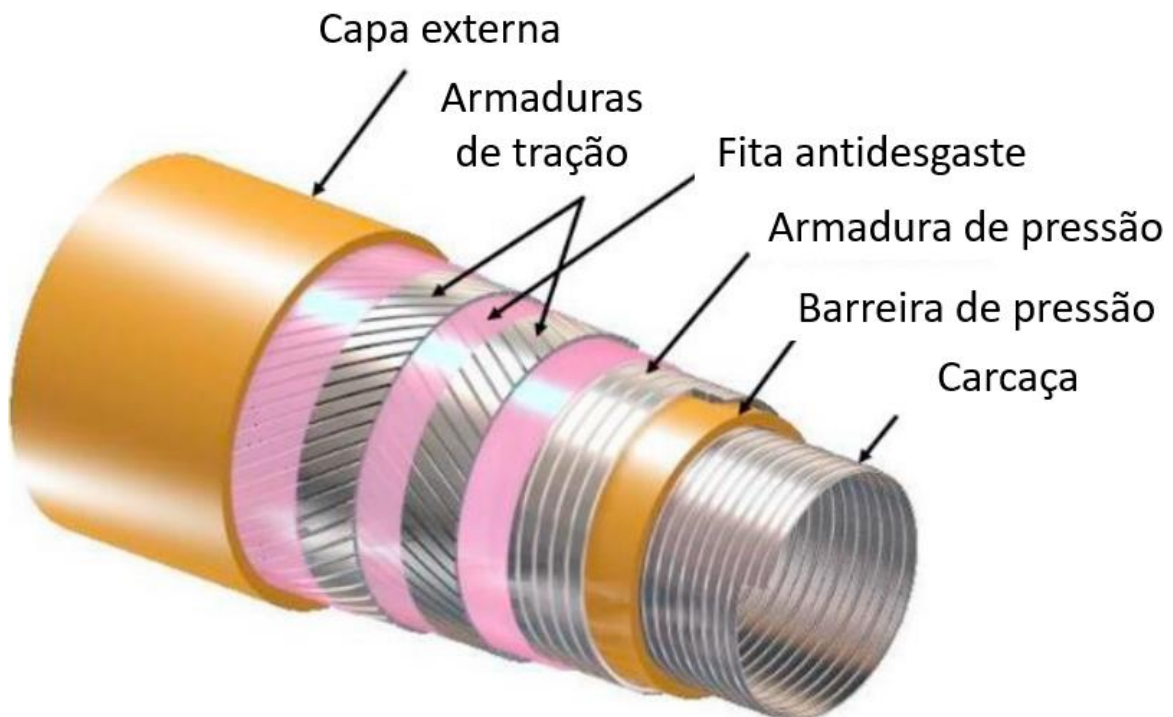
As empresas que trabalham com exploração do petróleo *offshore* (fora do continente) têm como custo de suas operações a compra e manutenção de dutos de produção do óleo bruto. Esses dutos são subdivididos em uma categoria denominada de *dutos flexíveis* que ligam uma estrutura de produção de petróleo *offshore* flutuante ou plataforma de produção ao sistema submarino (DE SOUZA CANELAS, 2007).

Observando-se que, com o aumento da profundidade de exploração do petróleo no Brasil, surgiu a necessidade de se desenvolverem estruturas de transportes mais resistentes e tendo em vista o custo elevado desses materiais que correspondem a uma parcela significativa do custo de exploração do petróleo (DE SOUZA CANELAS, 2007), o cerne deste trabalho é estudar o comportamento dos arames de tração dos *dutos flexíveis* em meio corrosivo e verificar quais as microestruturas formadas em ambientes similares àqueles de produção do petróleo cru.

A estrutura dos *dutos flexíveis* apresenta diversas camadas de materiais metálicos e poliméricos e tem como principais características a resistência à tração, ao colapso, à pressão interna, ao ataque de produtos químicos, facilidade de instalação e de reutilização, flexibilidade, entre outras (DA COSTA, 2003).

Na figura 1, ilustra-se um corte esquemático de um *riser*.

Figura 1 – Camadas em um duto flexível do tipo *unbonded*



Quadro 1 – Descrição das camadas de um *duto flexível* não aderente

<b>Camadas</b>	<b>Função estrutural</b>
Carcaça.	Proporciona resistência ao colapso da pressão externa.
Barreira de pressão.	Fornece capacidade de transporte de fluido por contê-lo dentro do corpo do duto.
Armadura de pressão.	Fornece resistência à pressão interna.
Armaduras de tração.	Proporcionam resistência à tração para suportar cargas axiais. São compostas por duas ou quatro camadas com ângulos de torção opostos para equilibrar o torque de torção.
Fita antidesgaste.	Evita o atrito entre as camadas de armadura.
Capa externa.	Evita a entrada de água do mar no espaço anular.

Fonte: adaptado de Mac *et. al* (2018).

No espaço anular, estão posicionadas, em camadas sobrepostas, as armaduras de tração que suportam cargas axiais do duto e as armaduras de pressão que proporcionam a ele a capacidade de suportar suas pressões internas. Nesse espaço confinado entre as camadas, pode ocorrer a falha do material por meio dos fenômenos conhecidos como fragilização por sulfetos, além de outros danos estruturais causados por corrosão (ABREU, 2021).

O estudo dos arames de tração (que compõem as armaduras de tração) submetidos a condições severas de corrosão com  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NaCl}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  passa a ser de interesse da indústria do petróleo, além de interessar às empresas fabricantes dos *duetos flexíveis* que desenvolvem materiais com diferentes composições e tratamentos térmicos. Com isso, a aplicação de materiais diversos e em condições ambientalmente desfavoráveis são fatores de relevância para as indústrias que fabricam tais componentes, pois, dessa forma, visarão à otimização e à qualidade do produto final (VERMA, *et al.* 2020).

Para o estudo em questão, o comportamento eletroquímico dos arames de tração será avaliado em condições de imersão em solução de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaCl}+\text{H}_2\text{SO}_4$ , com e sem borbulhamento de  $\text{CO}_2$ , além do uso de temperatura ambiente e não ambiente.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo geral

Realizar o estudo da resistência à corrosão de três tipos de aços perlíticos usados para fabricar arames de tração de *dutos flexíveis*, utilizando soluções de NaCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, contendo gás CO<sub>2</sub> e uso de temperatura diferente da ambiente.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- Determinar a composição química das amostras de materiais;
- Caracterizar microestruturalmente as amostras dos três aços perlíticos usados para fabricar arames de tração de *dutos flexíveis*;
- Determinar as concentrações das soluções de NaCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e a vazão de CO<sub>2</sub>, que serão utilizadas nos ensaios eletroquímicos para simular as condições de operação;
- Realizar ensaios de monitoramento de potencial do circuito aberto e polarização potenciodinâmica linear para identificar a maior resistência à corrosão dentre os aços;
- Caracterizar as amostras após os ensaios de polarização para verificar e avaliar a ocorrência de formação de compostos sobre a superfície.

## 1.3 Motivação

Recentemente, a aplicação de gás CO<sub>2</sub> em aços estruturais, em experimentos envolvendo resistência à corrosão desses materiais por esse gás, mostrou uma maior relação de corrosão em ambientes com frestas ou de difícil localização e, por consequência, ocasionando deterioração das estruturas (HU, 2012). Uma das técnicas mais aplicadas para ensaiar esses materiais é a de borbulhamento por CO<sub>2</sub> em meio a uma solução característica de ambiente marinho (MAY, 2016; HAN, 2011; FANG, 2011), comumente, NaCl 3,5%, valor típico da salinidade marítima.

Essa solução pode utilizar outros compostos na sua mistura, a depender do meio que se deseja ensaiar. Alguns trabalhos utilizam H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ácido sulfúrico), H<sub>2</sub>S (ácido sulfídrico),

$\text{CH}_3\text{COOH}$  (ácido acético) (HU, 2012; LI, 2016, LI, 2017), que, por serem ácidos, produzem uma maior tendência à corrosão dos aços. Dessa maneira, algumas técnicas são utilizadas para se avaliar a disposição à corrosão dos materiais submetidos a esses meios degradantes. Entre alguns ensaios eletroquímicos, destacam-se os de monitoramento de potencial de circuito aberto (OCP – Open Circuit Polarization) e polarização potenciodinâmica linear (CARDOSO, 2019).

Compostos desconhecidos são produzidos nas superfícies dos materiais que são submetidos a meios corrosivos. Alguns deles podem ser danosos à superfície, degradando sua estrutura e pondo em risco a sua utilização (BARROS, 2015; BOTT, 2016). Dessa maneira, poder caracterizar esses compostos contribuirá para identificar possíveis alterações na microestrutura dos materiais ensaiados, entendendo a interação deles com os materiais da amostra por meio de técnicas de caracterização de materiais, tais como a espectroscopia Raman e MEV (CARDOSO, 2019).

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este tópico irá abordar uma revisão acerca dos aços carbono e perlíticos, além de tratar dos ensaios eletroquímicos e técnicas de caracterização de materiais utilizados nesta pesquisa.

### 2.1 Aços-Carbono

Os aços-carbono constituem o mais importante grupo de materiais utilizados na engenharia e na indústria (CHIAVERINI, 2008). Esse não possui adição proposital de outros elementos, porém, como resultado de produtos siderúrgicos, durante a fabricação, podem apresentar impurezas, metálicas ou não (CHIAVERINI, 2008). Os aços-carbono são ligas ferro-carbono que contém de 0,008 - 2,11% de C, além de certos elementos residuais, resultantes dos processos de fabricação (CHIAVERINI, 1986).

As impurezas comumente encontradas nas ligas Fe-C são: fósforo (0,025-0,04%), enxofre (0,050%), manganês (1,65%) e silício (0,30%). Acima dos valores considerados normais de impureza, pode-se tratar o aço como sendo ligado (Callister Jr., 2016).

Os aços podem ser subdivididos em três classes:

- Baixo teor de carbono:  $C < 0,3\%$ . Possuem grande ductilidade e, por conta disso, apresentam bons resultados para trabalhos mecânicos diversos;
- Médio teor de carbono:  $0,3 < C < 0,7\%$ . São aços com aplicação em peças que necessitem de grande tenacidade, portanto, combinando boas propriedades de resistência mecânica e ductilidade.
- Alto teor de carbono:  $C > 0,7\%$ . Apresentam elevada dureza e bons resultados quando o objetivo principal para o seu uso é a resistência mecânica.

Essa categoria de aços tem sua principal utilização quando não são necessárias propriedades como resistência à corrosão, ao calor, desgaste ou características elétricas e magnéticas. Esses possuem amplo uso devido ao seu baixo custo, além de não exigirem grandes recursos para a sua produção (PANNONI, 2001).

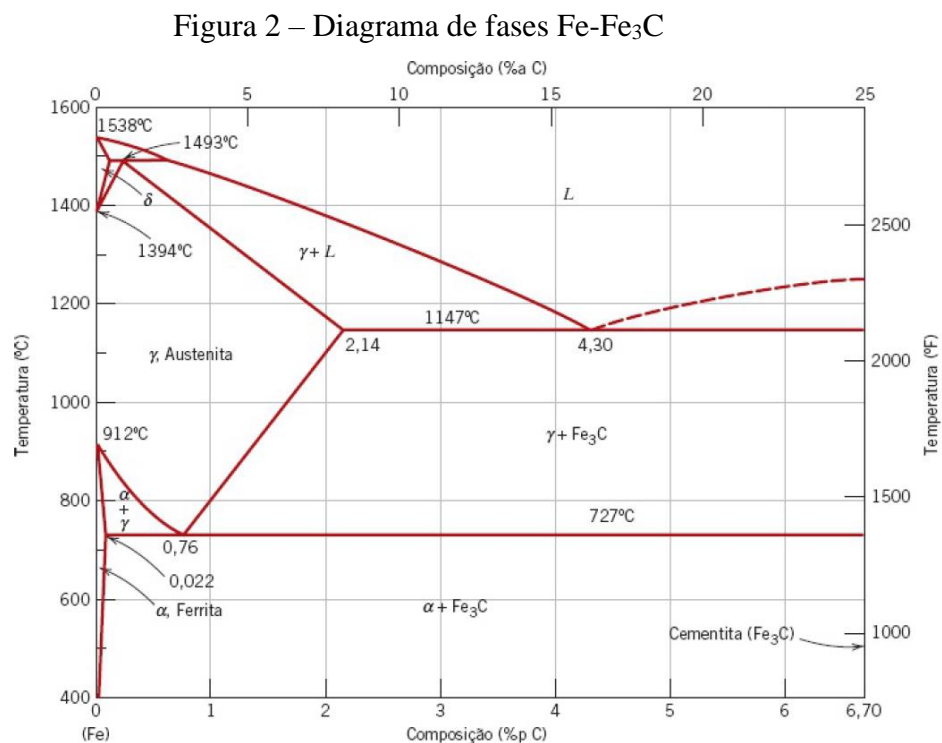
As propriedades mecânicas dos aços-carbono são afetadas por dois fatores principais:

- Composição química
- Microestrutura

Quanto à composição química, o elemento predominante nesses aços é o carbono, resultante do resfriamento do aço em condições nas quais se processe a transformação total da austenita. À medida que o teor de carbono aumenta, tem-se também uma elevação proporcional do limite de escoamento, do limite de resistência à tração e da dureza. Entretanto, propriedades como ductilidade e tenacidade são reduzidas (CHIAVERINI, 2008).

A microestrutura é afetada pela composição química, pois os constituintes presentes são ferrita e perlita ou perlita e cementita ou somente a perlita (CHIAVERINI, 2008), de acordo com o tipo de aço, se hipereutetoide, eutetoide ou hipoeutetoide.

Na figura 2, encontra-se o diagrama de fases ferro-carbeto de ferro que permite discriminar tais fases e microconstituintes com maior clareza.



Fonte: Callister Jr. (2016, p. 305).

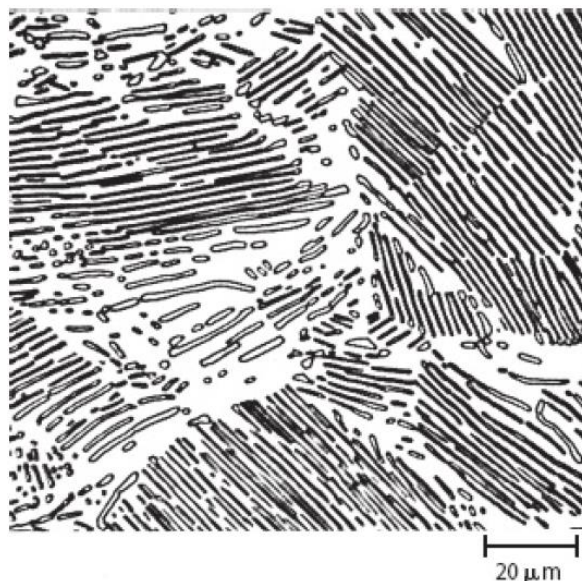
As fases do diagrama da figura 2 são discriminadas a seguir:

- Ferrita ( $\alpha$ ): solução sólida de carbono em Fe (CCC), existente até 912 °C. Nessa faixa de temperatura, a solubilidade de C em Fe chega ao máximo de 0,020% em 727 °C (SILVA, 2006).
- Austenita ( $\gamma$ ): solução sólida de carbono em ferro CFC entre as temperaturas de 727 °C e 1495 °C, atingindo valor máximo de C no Fe de 2,11% a 1148 °C.
- Ferrita ( $\delta$ ): Acima de 1394 °C, o Fe muda para CCC novamente. A palavra ferrita é usada para a situação em que ocorre a mesma solução sólida de carbono em Fe CCC, porém, em temperaturas distintas (SILVA, 2006).
- Cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ): Possui estrutura ortorrômbica. Essa fase dá origem a um ponto importante no estudo dos aços, a perlita.

## 2.2 Aços Perlíticos com alto teor de carbono

A reação eutetoide do sistema Fe-C envolve a formação simultânea de ferrita e cementita a partir da austenita com composição eutetoide. Há em torno de 12 % de cementita e 88 % de ferrita na mistura resultante (CHIAVERINI, 2008). Essa mistura é essencialmente lamelar, ou seja, composta por camadas alternadas de ferrita e cementita. É válido ressaltar que a perlita resulta da austenita de composição eutetoide e a quantidade presente desta é igual da austenita eutetoide. A figura 3 mostra uma imagem da perlita.

Figura 3 – Micrografia de um aço eutetoide da microestrutura perlítica em que se encontram ferrita  $\alpha$  (fase clara) e  $\text{Fe}_3\text{C}$  (camadas finas e escuras)



Fonte: Callister Jr. (2016, p. 308).

Essa microestrutura é muito importante na tecnologia do aço, pois pode se formar em quase todos eles, a depender do tratamento térmico realizado. Tais tratamentos são dependentes diretamente do teor de carbono e de outros elementos de liga que podem variar de acordo com a aplicação desejada (Das et. al, 2019).

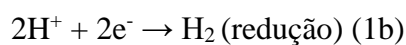
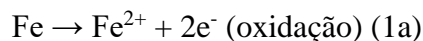
A exemplo, tem-se os aços com altos teores de carbono que apresentam teores de C acima de 0,7%. Esses aços podem ser usados como ferramenta de corte e matrizes para deformar materiais, além de fabricação de lâminas de corte e arames de alta resistência. Tais aplicações dependem dos diversos outros elementos de liga que podem ser combinados a eles como cromo, vanádio, tungstênio, molibdênio (SILVA, 2006).

O aço 1080 é um material normatizado pela SAE (*Society of Automotive Engineers*), correspondente a aços na faixa de concentração entre 0,77% a 0,83% de carbono em sua estrutura. É um aço eutetoide, cuja microestrutura é predominantemente perlita (lamelas de ferrita e lamelas de cementita). Um aço do tipo eutetoide tem concentração que permite o limite em que a solidificação da austenita passa a ter matriz de ferrita (concentração de carbono menor que 0,77%, aços hipoeutetoides) para ter matriz de cementita (CHIAVERINI, 2008). Tais composições conferem-lhe características importantes como a resistência à corrosão, destacada a seguir.

### 2.3 Resistência dos aços à corrosão

Corrosão pode ser definida de maneira sucinta como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 2011). Nos metais, esse processo se dá por corrosão eletroquímica por transferência de elétrons de uma espécie química para outra. Ao cederem elétrons, os metais passam por um processo de oxidação, enquanto o metal oxidado é transferido para outra espécie química, fazendo parte dela em um processo denominado de redução.

As reações abaixo (1a e 1b) demonstram reações de oxidação e de redução:



As variáveis do ambiente mostram-se como fatores determinantes para a ocorrência da corrosão sendo decisiva nesse processo, tais como velocidade, temperatura e composição



desse. Um meio recorrentemente estudado por causar altas taxas de corrosão é a água salgada, comumente encontrada em meio marinho. Esse meio consiste numa solução relativamente uniforme de cloretos ( $\text{Cl}^-$ ) e sódio ( $\text{Na}^+$ ). Sua composição média é em torno de 3,5% (JONES, 1992). A análise típica de água em mar aberto apresenta a seguinte composição química discriminada abaixo:

Tabela 1 – Composição química da água do mar em ordem de abundância

<b>Categoria</b>	<b>Exemplos</b>
<b>Íons mais abundantes</b>	$\text{Cl}^-$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{K}^+$
<b>Íons menos abundantes</b>	$\text{HCO}_3^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{F}^-$
<b>Gases</b>	$\text{N}_2$ , $\text{O}_2$ , ar, $\text{CO}_2$ , $\text{N}_2\text{O}$ , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{H}_2$ , $\text{CH}_4$
<b>Nutrientes</b>	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{H}_4\text{SiO}_4$
<b>Metais (traços)</b>	Ni, Li, Fe, Mn, Zn, Pb, Cu, Co, U, Hg
<b>Compostos orgânicos dissolvidos coloides</b>	Aminoácidos e ácidos húmicos espuma do mar e flocos
<b>Particulado</b>	Areia, argila, tecido morto, organismos marinhos, fezes

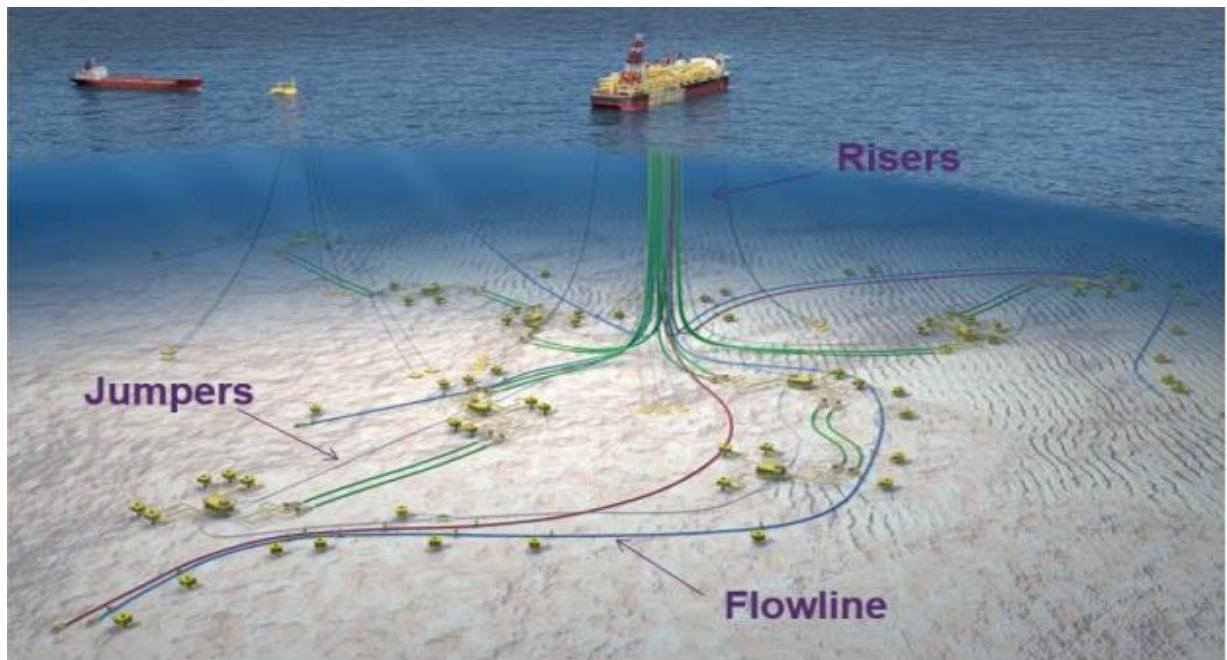
Fonte: Adaptado de Barbosa Filho (2006).

Tais íons e compostos podem associar-se a estrutura dos aços utilizados em meio marinho, tais como embarcações, plataformas petrolíferas e dutos de exploração de petróleo e causarem corrosão pela formação de pares galvânicos, colocando em risco as estruturas onde desempenham a sua função (BARBOSA FILHO, 2006). Mais recentemente, com o rompimento de alguns *dutos flexíveis* para a produção de petróleo, engenheiros detectaram como principais causadores de corrosão a água do mar e o  $\text{CO}_2$ , sendo esse último utilizado nas operações de produção de petróleo e gás (MELCHERS, 2008). A falha acontecia especialmente nas armaduras de tração desses dutos. Esses danos começaram a surgir após o aumento da profundidade de operação de produção, atingindo, por vezes, 3.000 metros de profundidade até o solo marinho. Nessa profundidade, a quantidade de  $\text{CO}_2$  utilizada foi aumentada, além de serem encontrados, nesses ambientes, maiores quantidades de compostos sulfurosos, a saber,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , entre outros (FELLETT, 2018).

## 2.4 Importância e aplicação dos dutos flexíveis

Os sistemas de *dutos flexíveis* são um método robusto de produção e exploração de campos de petróleo e gás em vários países. Muitas vezes, esses campos usam um navio de produção flutuante com *dutos flexíveis* ligados à infraestrutura submarina. Muitas aplicações estão em locais que experimentam ambientes agressivos em alto mar (MAC, 2018). Na figura 4, observam-se as condições de operação em que são usados os *dutos flexíveis* e outros como os *flowlines* e os *jumpers*.

Figura 4 – Campo típico de exploração com o uso de dutos flexíveis – Detalhe para os *dutos flexíveis* que se localizam na vertical



Fonte: Coutinho (2018, p. 11).

Os *dutos flexíveis* são compostos por diversas camadas entre as quais se destacam carcaça, barreira de pressão, armadura de pressão, armadura de tração, camada externa, fitas antidesgaste e de alta resistência e camada de isolamento térmico (COUTINHO, 2018). Tais dutos estão submetidos a diversas intempéries, como agitação da embarcação, variações da condução do fluido explorado, entre outras.

O principal elemento de composição dos *dutos flexíveis* que suporta as intempéries de produção e exploração petrolífera são as armaduras de tração (COUTINHO, 2018). Dessa maneira, caso haja uma falha dos demais componentes, aqueles podem comprometer a estrutura

dos dutos e prejudicar o andamento das atividades de produção de petróleo e gás. Uma das principais falhas se dá por corrosão quando as armaduras de tração entram em contato com a água do mar (TAGLIARI, 2019). Nesse contexto, se essa a água entrar no espaço anular entre a capa externa e a barreira de pressão (ver figura 1) e fizer contato com os arames da armadura de tração, será formada uma solução na qual existirá o eletrólito principal (água do mar), metal da estrutura, além de diversos íons dissolvidos na solução, como indicado na tabela 3, submetendo a estrutura a uma condição ideal de corrosão.

Como forma de identificar os impactos dos compostos marinhos sobre a estrutura de materiais como aço, a seguir, serão tratados dois ensaios eletroquímicos utilizados em simulações de corrosão e que servirão de base para este trabalho de pesquisa.

## **2.5 Técnicas eletroquímicas**

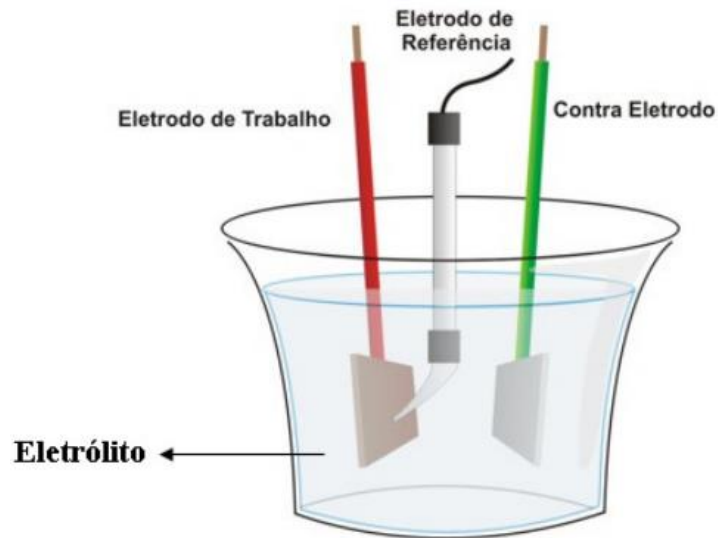
### ***2.5.1 Monitoramento de potencial de circuito aberto (OCP – Open Circuit Polarization)***

Potencial de circuito aberto é a denominação dada ao potencial de um eletrodo de trabalho medido em relação a um eletrodo de referência quando não há passagem de corrente elétrica (circuito aberto) em um dado meio. A exemplo, Quando um metal é imerso em uma solução eletrolítica, uma interface eletroquímica é formada entre condutor metálico e condutor iônico (SOUZA, 2009). Os eletrodos de referência comumente utilizados são os de Ag/AgCl e calomelano saturado (GENTIL, 2011; STANSBURY, 2000).

As curvas obtidas no OCP são regidas pela forma como o metal reage com a solução em que está imerso. Quando a tendência é de potenciais positivos, pode formar-se um filme passivo na superfície do metal, contudo, se a tendência é para potenciais negativos, pode indicar-se corrosão do tipo generalizada (Mundra, et. al, 2023).

Na figura 5, mostra-se um esquema da montagem para obtenção do OCP.

Figura 5 – Esquemática de uma célula eletroquímica



Fonte: PUC-Rio (2022, p. 22).

### 2.5.2 Método de polarização potenciodinâmica linear

Esta técnica baseia-se na aplicação de sobretensões, em torno do potencial de corrosão do metal, utilizando-se de um potenciostato, exercendo-se uma polarização ao material. Na polarização potenciodinâmica varia-se continuamente o potencial de eletrodo  $E$ , e registra-se a variação de  $\Delta i$  ( $i$  = densidade de corrente) (Santos, 2013).

As curvas de polarização possuem muitas aplicações no estudo dos comportamentos dos materiais frente à corrosão. A exemplo, por meio dela pode-se obter a densidade de corrente de corrosão  $i_{\text{corr}}$  e umas das formas de se realizar isso é por meio da extrapolação de Tafel. Por possuir natureza logarítmica as curvas devem ser representadas em um gráfico  $E$  vs  $\log |\Delta i|$  para facilitar a obtenção do  $i_{\text{corr}}$  determinando a extrapolação da reta de Tafel até o  $E_{\text{corr}}$  (Mennucci, 2006).

É possível por meio dessas curvas e relacionando  $E_{\text{corr}}$  e  $i_{\text{corr}}$  obter informações de  $R_p$ , (resistência à polarização) ( $V/I.\text{cm}^2$ ) ou ( $\Omega.\text{cm}^2$ ), como indicado na equação 1:

$$R_p = \Delta E / \Delta i \text{ (equação 1)}$$

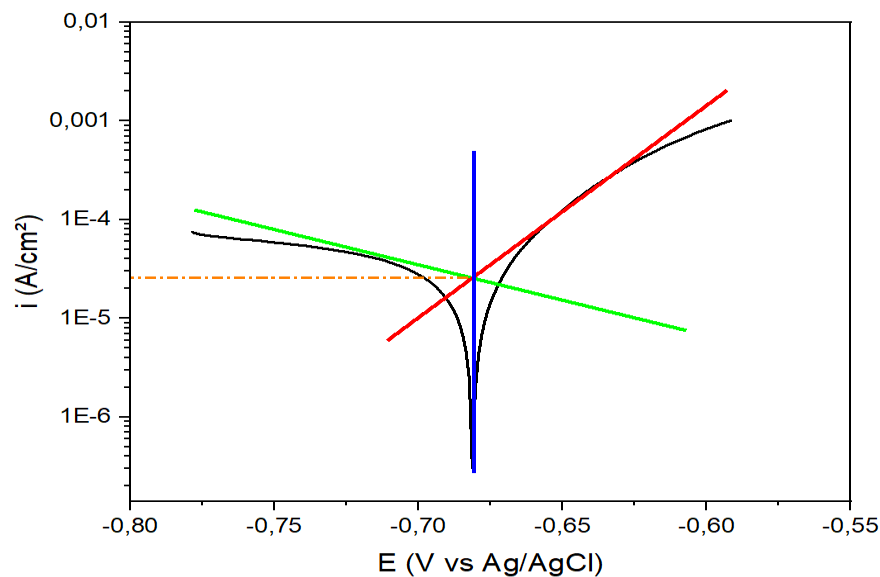
Sendo:

- $\Delta E$  = faixa de tensão (ddp) – V (volt)
- $\Delta i$  = Faixa de corrente – A (ampére)

Os valores medidos de  $R_p$  são usados para determinar a capacidade protetora de revestimentos eletrodepositados, uma vez que os valores de  $R_p$  registrados são inversamente proporcionais à corrente de corrosão (maior resistência à polarização significa menor corrosão). A resistência de polarização é definida como a resistência do corpo de prova à oxidação durante a aplicação de um potencial externo (JONES, 1992).

Na figura 6, exemplifica-se uma curva de polarização potenciodinâmica linear com a aplicação da extrapolação de Tafel para obtenção da corrente.

Figura 6 – Curva de polarização com utilização de extrapolação de Tafel.



Fonte: elaboração própria.

Nesse gráfico, é possível perceber que as retas tangenciam o ramo catódico (à esquerda) e o ramo anódico (à direita), nas regiões mais regulares dos seus respectivos ramos, interceptando a reta que parte do potencial de corrosão, no eixo x. A partir dessa interceptação, obtém-se a densidade de corrente como resultado no eixo y, indicada pela reta “traço-ponto”.

## 2.6 Técnicas de caracterização

### 2.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A Microscopia Eletrônica de Varredura ou MEV utiliza-se de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro, explorando a superfície da amostra, transmitindo o sinal do detector a uma tela catódica, em que a varredura está perfeitamente sincronizada com o feixe incidente

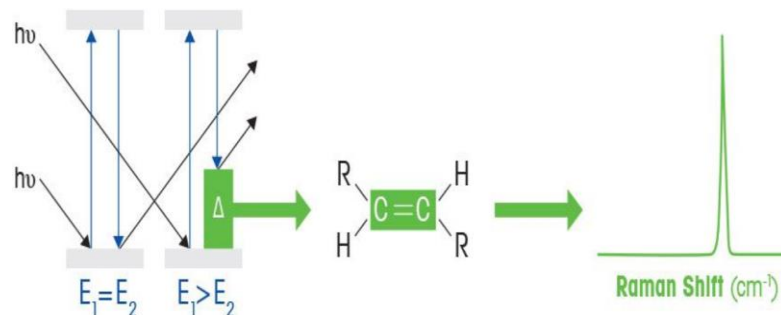
(DEDAVID, 2007). Essa técnica é empregada para produzir imagens de alta resolução e amplificação da superfície de uma amostra. As imagens criadas têm uma aparência tridimensional que é útil para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra (FOP, 2022).

### 2.6.2 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman é uma técnica que permite a identificação da estrutura química do material analisado. As informações obtidas são extraídas a partir do espalhamento sofrido pela radiação eletromagnética após a interação dela com o material, que pode ser inorgânico ou orgânico (LACAPC, portal USP). Essa fornece um espectro característico das vibrações específicas de uma molécula, o que pode ser chamado de identidade molecular (CARDOSO, 2012; MARQUES, 2021).

Na figura 7, demonstra-se esquematicamente o princípio de funcionamento da espectroscopia Raman. Nela, vê-se que a luz, ao interagir com as moléculas do material a ser estudado, tem a grande maioria dos seus fótons dispersos com a mesma energia dos fótons incidentes. Dessa maneira, o espectro gerado coleta a “assinatura” vibracional de uma molécula, demonstrando sua formação, assim como a maneira em que interage com outras moléculas ao seu redor.

Figura 7 – Esquema demonstrativo do princípio de espectroscopia Raman



Fonte: adaptado de Mettler Toledo (2022).

### 2.7 Revisão dos principais trabalhos que envolvem o tema

Há uma grande variedade de artigos publicados acerca do tema de corrosão, especificamente aqueles que envolvem o uso de  $CO_2$ , denominado *sweet corrosion*. Esses se utilizam desde variadas amostras de materiais até o eletrólito utilizado, passando pelos métodos de aplicação de corrente no material, por exemplo. Abaixo, segue o quadro 2 com os principais artigos encontrados que envolvem o tema de corrosão e uma breve descrição de cada um deles.

Quadro 2 – Principais trabalhos sobre o tema de corrosão

Referência	Breve resumo
Nazari, Allahkaram e Kermani (2010)	Estudou o aço X70 à pressão atmosférica em um intervalo de temperatura de 55°C a 85°C, em que houve formação de filme de FeCO <sub>3</sub>
Rodrigues (2016)	Submeteu amostras de aço X65 sob temperatura de 50°C e pressões de 10, 15 e 20 Mpa e observou que as taxas de corrosão aumentaram com a elevação da pressão
Xu <i>et al.</i> (2016)	Estudou o efeito da pressão de CO <sub>2</sub> na corrosão dos aços X60, X65, X70 e X80. Observou-se que a corrosão diminuiu com o aumento da pressão. Também submeteu os ensaios eletroquímicos à temperatura de 50°C e pressões de 8, 10 e 12 Mpa
Liu <i>et al.</i> (2019)	Estudou-se o efeito da água do mar em aço baixa liga em condições de tempo diversas, avaliando-se as amostras submetidas a tais condições ao EDX e DRX. Constatou-se a presença de produtos de corrosão importantes, tais como goethita, lepidocrocita, óxido de ferro e magnetita
Silva <i>et al.</i> (2022)	Abordou-se, nesse artigo, a influência do gás oxigênio imerso na solução aquosa de NaCl saturado com CO <sub>2</sub> , comparando-se as taxas de corrosão com ausência e presença do gás O <sub>2</sub> em amostras de armaduras de tração. Observou-se, por meio do MEV e DRX, a formação de produtos de corrosão como siderita e chukanovita, em que formavam camadas depositadas sobre a superfície do material que barravam o avanço da corrosão

Fonte: elaboração própria.

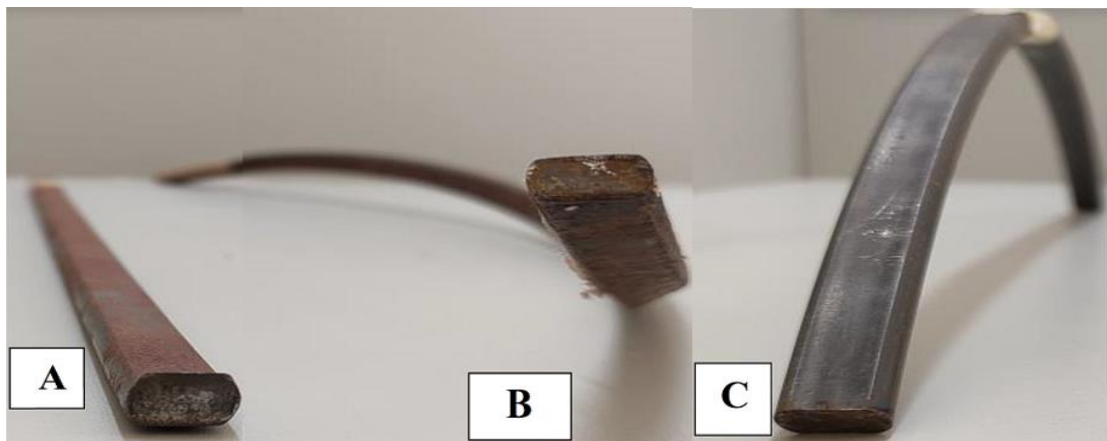
### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir, serão destacados os materiais e a metodologia utilizados neste trabalho a fim de se atingir os objetivos programados.

#### 3.1 Arames

Os materiais usados neste trabalho foram aços perlíticos recebidos na forma de arames, inicialmente denominados de arames 1, 2 e 3 como mostra a figura 8.

Figura 8 – Formato dos arames na condição como recebidos: a) Arame 1 (plano), b) Arame 2 (torcido) e c) Arame 3 (curvado)



Fonte: elaboração própria.

#### 3.2 Composição química

A tabela 2 demonstra a composição química de cada um dos arames. Para análise química, foi usado um espectrômetro de emissão ótica modelo PDA 700 (Shimadzu) pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) da Universidade Federal do Ceará.



Tabela 2 – Composição química (% de massa) dos arames

ARAME	Composição química (% em massa)											
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	V	Al	Mo	Ti	Fe
1	0,77	0,50	0,20	0,008	0,006	0,024	0,024	0,006	-	0,006	0,001	bal
2	0,76	0,56	0,18	0,011	0,003	0,015	0,026	-	-	0,004	0,001	bal
3	0,73	0,58	0,26	0,004	0,004	0,018	0,019	0,001	0,033	0,003	0,002	Bal

Fonte: elaboração própria.

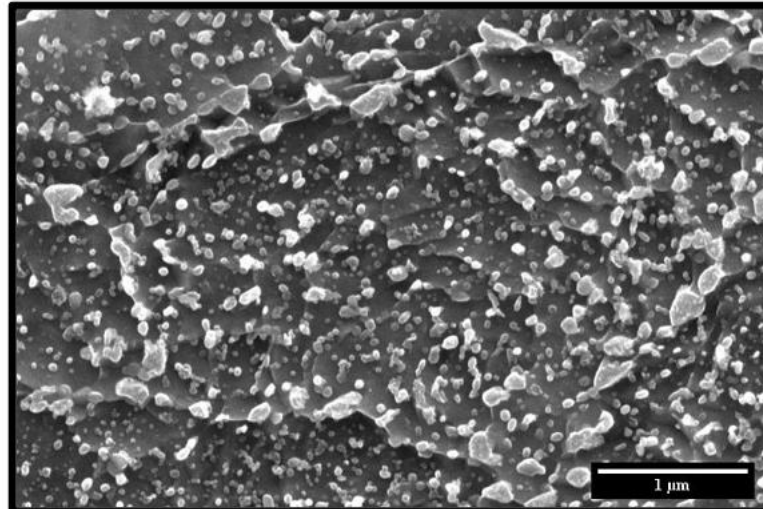
### 3.3 Caracterização microestrutural das amostras

Utilizou-se a técnica de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) por meio do equipamento Quanta 450 FEG - FEI para a aquisição de imagens da microestrutura do material na Central analítica da UFC. Para tal procedimento, as amostras dos arames foram embutidas em baquelite, lixadas de 100 a 1200 mesh e polidas com pasta de diamante de 3 a 1  $\mu$ . As amostras foram borrifadas com álcool e secadas a quente. Ambas foram atacadas com Nital 2% para revelar sua microestrutura. As amostras foram avaliadas próximas às faces externas dos arames.

As microestruturas dos três aços são mostradas nas figuras 9, 10 e 11.

Na figura 9, observa-se a micrografia do arame 1. Nele, consegue-se visualizar a presença de cementita globular e perlita descontínua (quebradiça). Esse arame será denominado de PCE – Perlita de Cementita Esferoidizada.

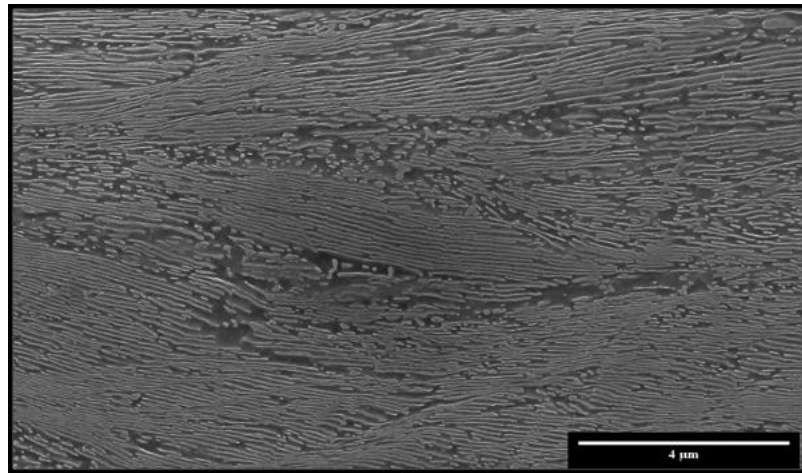
Figura 9 – Micrografia da seção transversal do arame 1 (obtida próxima à superfície)



Fonte: elaboração própria.

Na figura 10, apresenta-se a micrografia do arame 2. Sua microestrutura é majoritariamente lamelar com alguns resquícios de cementita globular. Nesse arame, devido à presença de lamelas de cementita, acredita-se que esse passou por tratamento térmico de patenteamento. Esse arame será denominado de PCL – Perlita de Cementita Lamelar.

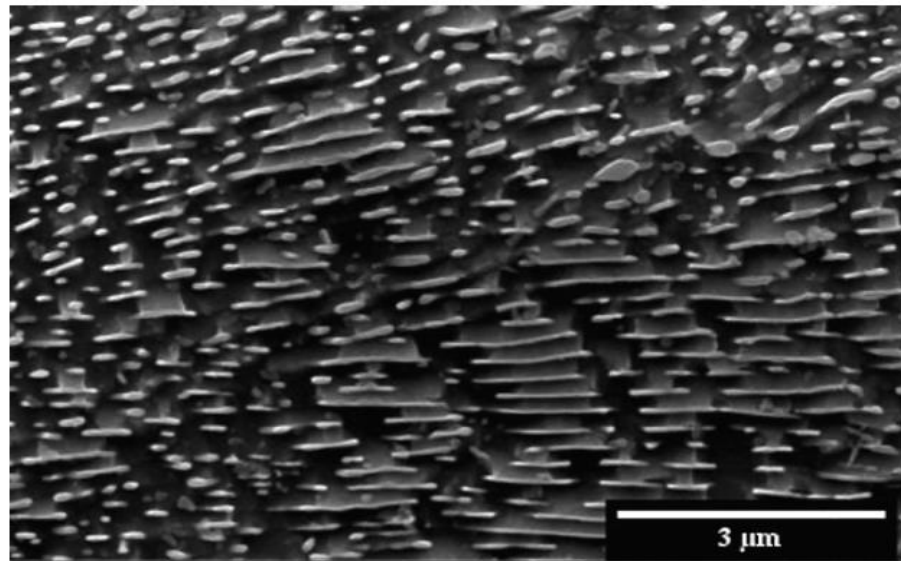
Figura 10 – Micrografia da seção transversal do arame 2 (obtida próxima a superfície)



Fonte: elaboração própria.

Na micrografia da amostra do arame 3, figura 11, é possível perceber uma microestrutura perlítica, apresentando uma cementita quebradiça, além de uma pequena porção de cementita esferoidizada. Esse arame será denominado de PCQ – Perlita de Cementita Quebradiça.

Figura 11 – Micrografia da seção transversal do arame 3 (obtida próxima à superfície)



Fonte: elaboração própria.

### 3.4 Ensaios eletroquímicos

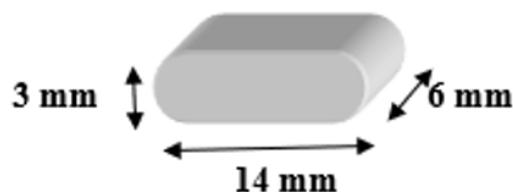
Ensaios eletroquímicos constituem ferramentas de avaliação do comportamento dos materiais quando submetidos a um meio corrosivo. Os ensaios que foram realizados no presente trabalho consistiram em monitoramento de potencial de circuito aberto (OCP – *Open Circuit Polarization*) e polarização potenciodinâmica linear.

#### 3.4.1 Preparação dos corpos de prova

As amostras foram retiradas dos arames da maneira como recebidos. Os três arames possuíam 14 mm de largura por 6 mm de espessura, tendo o seu comprimento variado.

Cada corpo de prova retirado do arame foi cortado obedecendo-se às seguintes dimensões: 14 mm de largura, 6 mm de comprimento e 3 mm de espessura, como mostrado na figura 12.

Figura 12 – Representação gráfica das amostras cortadas



Fonte: elaboração própria.

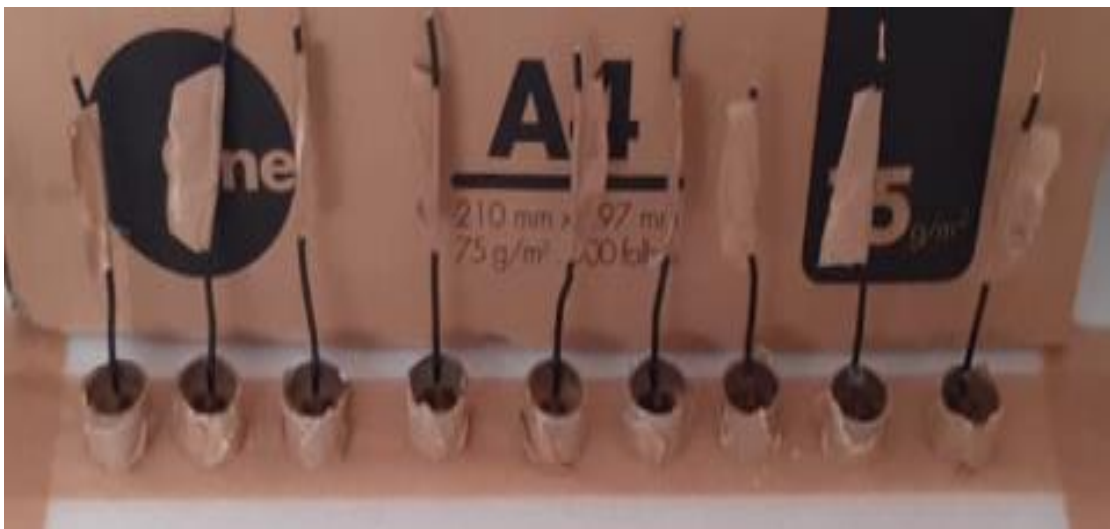
Os corpos de prova receberam tratamento superficial a fim de remover óxidos e impurezas. Essa ação foi realizada por lixamento com carbetto de silício com granulometrias variadas (100, 220, 320, 400 e 600).

Após o lixamento, as amostras foram borrifadas com álcool e depois secadas a quente.

### 3.4.2 Montagem dos corpos de prova

As amostras foram embutidas em resina-epóxi e conectadas a um fio condutor de cobre, a fim de obter-se contato elétrico como mostra a figura 13. Apenas a superfície frontal dos corpos de prova foi exposta ao meio do ensaio.

Figura 13 – Amostras embutidas em resina epóxi



Fonte: elaboração própria.

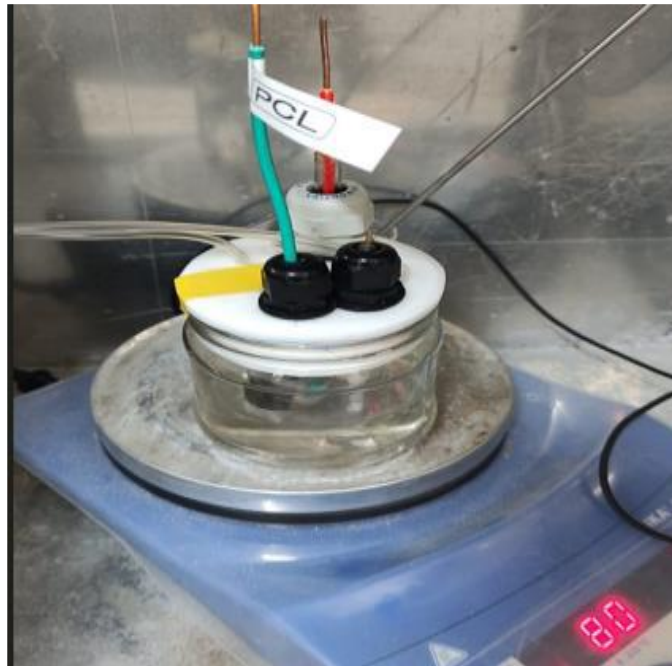
Os ensaios de imersão foram conduzidos à pressão de 1 atm em uma célula contendo os corpos de prova. As soluções usadas nessa célula foram 3,5% de NaCl, 0,1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e as duas soluções anteriores misturadas. Os experimentos foram realizados nesses meios utilizando-se CO<sub>2</sub> à 99,99% de pureza à vazão de  $1 \times 10^{-4}$  m<sup>3</sup>/s, sendo previamente desaerada a célula com gás N<sub>2</sub>. Além disso, submeteram-se as soluções anteriores à temperatura de 80°C, como utilizado por Nazari (2010).

Ademais, para as soluções de NaCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e suas respectivas concentrações, utilizou-se a temperatura ambiente do local do ensaio (23°C) e ausência de gás CO<sub>2</sub>, bem como

N<sub>2</sub> como forma de comparar-se a influência da ausência de gás e temperatura diferente da ambiente no resultado de corrosão dos corpos de prova submetidos aos experimentos.

Na figura 14, pode-se observar o ensaio eletroquímico em execução.

Figura 14 – Ensaio eletroquímico em execução:  
utilizou-se chapa aquecedora para atingir-se a temperatura final desejada



Fonte: elaboração própria.

Quadro 3 – Resumo dos ensaios eletroquímicos realizados

<b>Arames/Soluções</b>	<b>NaCl (3,5%)</b>	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1M)</b>	<b>NaCl (3,5%) + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1M)</b>
<b>PCE</b>	CO <sub>2</sub> saturado à 80°C		CO <sub>2</sub> saturado à 80°C
<b>PCL</b>	CO <sub>2</sub> saturado à temperatura ambiente		
<b>PCQ</b>	Aerado e à temperatura ambiente		

Fonte: elaboração própria.

### **3.4.3 Monitoramento de Potencial de circuito aberto (OCP)**

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula convencional de três eletrodos como mostrado na figura 14. Os eletrodos de trabalho foram as amostras, a saber, de PCE, PCL e PCQ. O eletrodo de Ag<sub>(s)</sub>/AgCl<sub>(s)</sub>/Cl<sup>-</sup><sub>(aq)</sub>KCl saturado foi utilizado como sendo de referência e o eletrodo de platina como contraeletrodo. Os eletrólitos utilizados foram NaCl

solução 3,5% de concentração e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M. As medidas foram tomadas a partir de um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT30 (Autolab, Methrom-Eco Chemie) com coleta de dados feita por meio do software NOVA 2.1 no Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC) da UFC. O tempo de OCP programado foi de 900 s (15 min), tempo no qual houve a estabilização do potencial da amostra para aquelas condições estudadas.

#### ***3.4.4 Polarização potenciodinâmica linear***

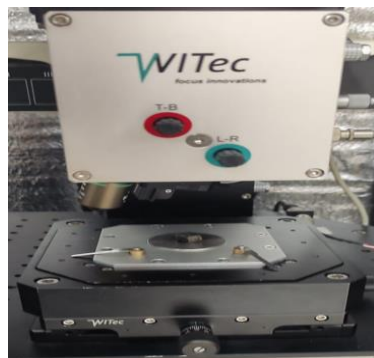
A polarização potenciodinâmica linear foi realizada com velocidade de varredura de 1mV/s de forma contínua e crescente, com início em -0,1 V a 2,0 V de sobrepotencial com a finalidade de analisar as etapas do processo. A corrente de corte estabelecida foi de 1mA.

### **3.5 Técnicas de caracterização**

#### ***3.5.1 Espectroscopia Raman***

A espectroscopia Raman foi realizada na Central Analítica da UFC para identificação dos produtos de corrosão utilizando-se um espectrômetro modelo Witec alpha300. As áreas selecionadas para essa técnica de caracterização foram aquelas mais expostas ao ambiente corrosivo. Adotou-se a metodologia de avaliar os cupons que obtiveram melhores resultados diante da corrosão para cada meio estudado. A faixa espectral Raman avaliada foi de 200 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  uma vez que os principais óxidos encontrados nos bancos de dados anteriormente avaliados se encontravam nessa faixa.

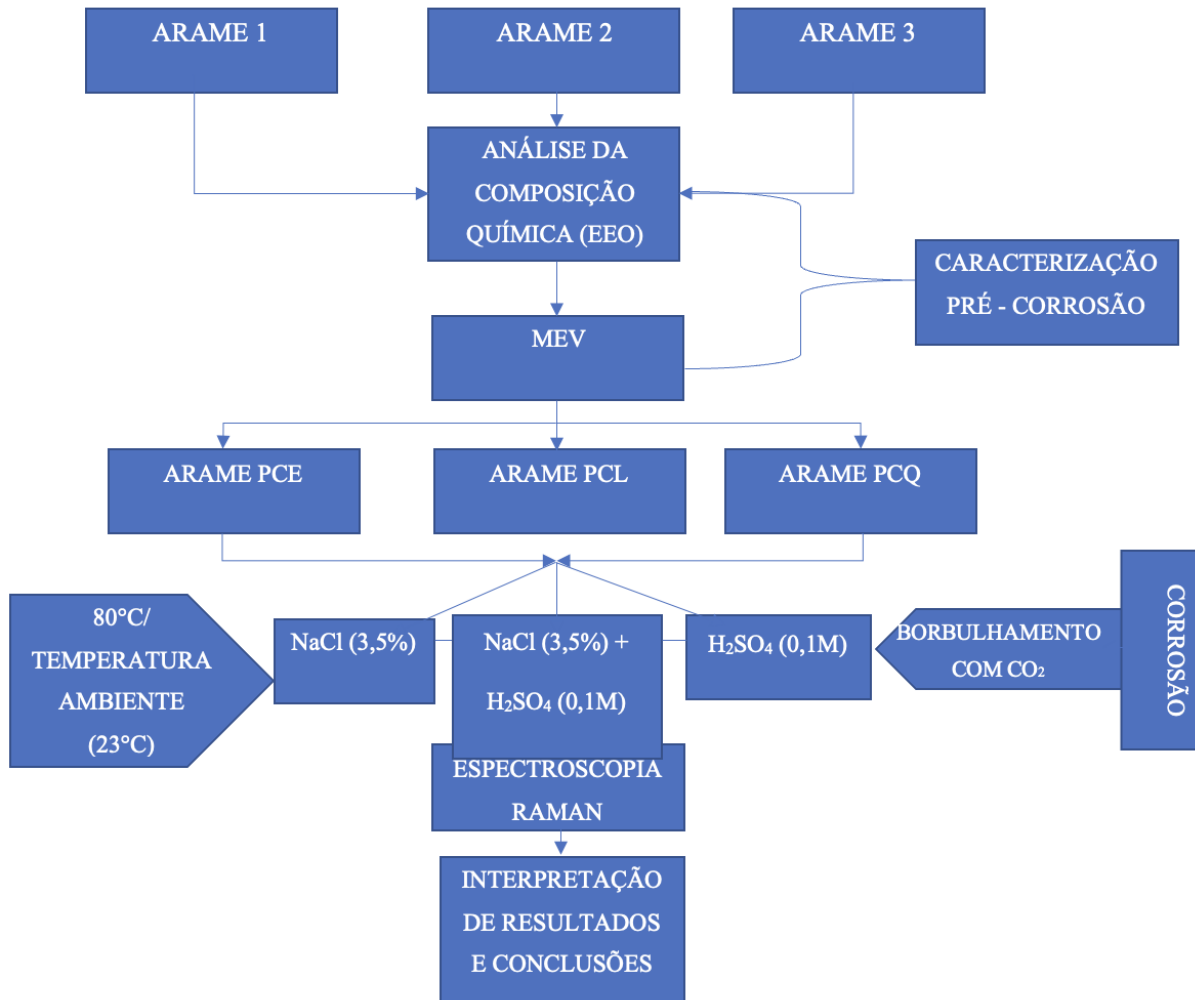
Figura 15– Equipamento Witec Alpha 300 em operação para obtenção de espectrômetros Raman



Fonte: elaboração própria.

Abaixo, no fluxograma, segue a descrição metodológica desta pesquisa.

Figura 16 – Fluxograma de descrição metodológica da pesquisa



Fonte: elaboração própria.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, serão avaliados os resultados da pesquisa e observados os pontos levantados nos objetivos.

### 4.1 Ensaio eletroquímico

Estão apresentados abaixo os gráficos com os respectivos OCP's e curvas de polarização linear obtidos como resultado dos ensaios eletroquímicos. Esses experimentos foram realizados com as três amostras (PCE, PCL e PCQ). Em ambos os corpos de prova, foram utilizadas as soluções de NaCl (3,5%), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 M) e ambas as soluções anteriores misturadas com e sem CO<sub>2</sub>, além do uso de temperatura ambiente (23°C) e temperatura de 80°C.

#### 4.1.2 Solução de NaCl

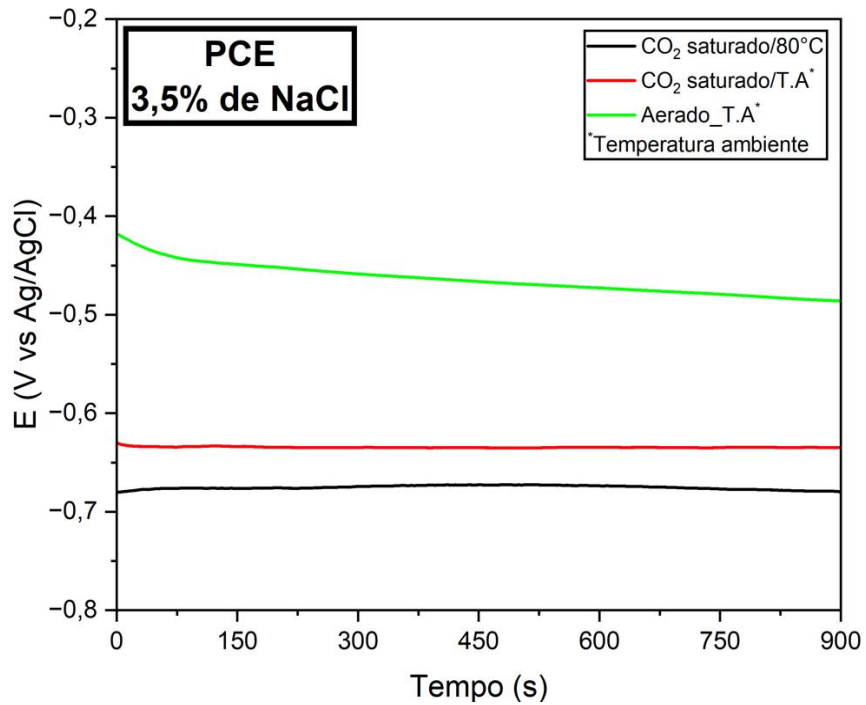
A pesquisa bibliográfica identificou que o percentual médio de salinidade da água do mar gira em torno de 3,5%. Para produção de petróleo *offshore*, o CO<sub>2</sub> está presente no fluido produzido em elevadas concentrações, como também no fluido de injeção, este último usado para manutenção da pressão no reservatório, por vezes apresentando-se em temperaturas elevadas. Como forma de simular as condições de exploração, as amostras utilizadas nesta pesquisa foram inseridas nessas condições e puderam-se obter resultados do seu comportamento eletroquímico para cada corpo de prova.

##### 4.1.2.1 Arame PCE (*Perlítico de Cementita Esferoidizada*)

As figuras 17 e 18 demonstram respectivamente os resultados dos ensaios obtidos para OCP e polarização linear.

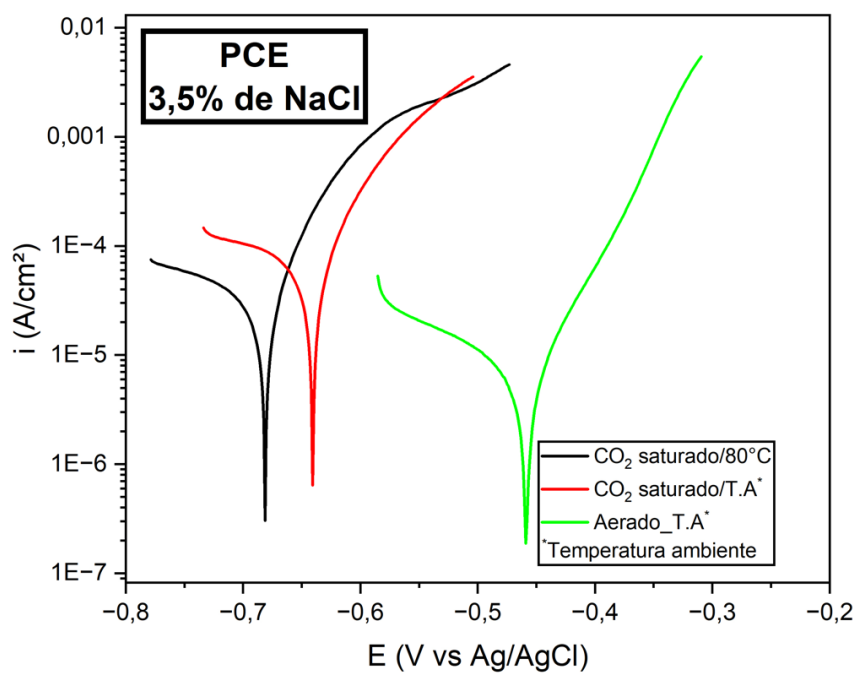


Figura 17 – Curvas de OCP para o arame PCE em solução aquosa de 3,5% de NaCl com CO<sub>2</sub> saturado a 80°C, CO<sub>2</sub> saturado à temperatura ambiente (23°C) e aerado à temperatura ambiente (23°C)



Fonte: elaboração própria.

Figura 18 – Curvas de polarização linear para o arame PCE em solução aquosa de 3,5% de NaCl com CO<sub>2</sub> saturado a 80°C, CO<sub>2</sub> saturado à temperatura ambiente (23°C) e aerado à temperatura ambiente (23°C)



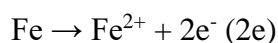
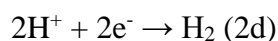
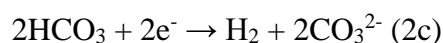
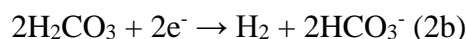
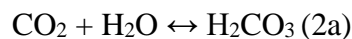
Fonte: elaboração própria.

Na figura 17, vê-se que o tempo estabelecido para o OCP foi de 900 s (15 min), o mesmo praticado para os demais ensaios, devido à estabilização do potencial aplicado ao material. Houve grande similaridade entre os OCP's do PCE na condição em que havia CO<sub>2</sub> saturado. No entanto, esse mesmo potencial não foi próximo na condição ausente de CO<sub>2</sub>. Tal fato demonstra maior sensibilidade da amostra PCE ao dióxido de carbono. Em contrapartida, o uso da temperatura diferente da ambiente não demonstrou grande diferença quando a amostra foi submetida a 80°C.

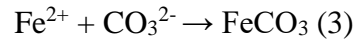
A figura 18, em consonância aos resultados do OCP, demonstra as curvas de polarização. Nesse gráfico, as amostras de CO<sub>2</sub> apresentaram maior Densidade de Corrente Anódica (DCA), mostrando que as amostras foram mais suscetíveis à corrosão e percebe-se uma diferença entre as resistências à corrosão para cada amostra, uma vez que, no eixo das ordenadas, é possível identificar a densidade de corrente dos corpos de prova pelo método de extrapolação de Tafel. Essas densidades foram bastante similares entre as amostras com CO<sub>2</sub> saturado à 80°C e aerado à temperatura ambiente, enquanto a amostra com CO<sub>2</sub> saturado à temperatura ambiente mostrou ter uma densidade de corrosão superior aos demais corpos de prova. Isso se dá pela maior agressividade do poder acidificante que é gerado pelo uso de CO<sub>2</sub>, formando H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> quando em contato com água no eletrólito utilizado (GONÇALVES *et al.*, 2018). Tal fato pode ser comprovado pela redução do pH, aferido nessa solução, atingindo valores entre 3 e 4.

A corrosão por CO<sub>2</sub> em aços pode contribuir para a formação de FeCO<sub>3</sub> (carbonato de ferro ou siderita), o que pode levar a reduzir significativamente as taxas de corrosão. Tal fato se dá quando as concentrações de íons Fe<sup>2+</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> superam o limite de solubilidade para a solução avaliada (MISHIRA *et al.*, 1997). Essa característica pode afetar o material a depender da sua morfologia.

Tal mecanismo explica-se, pois, uma vez o CO<sub>2</sub> dissolvido em água, forma-se o ácido carbônico, prejudicial ao aço carbono, detalhado pelas reações abaixo:



As equações 2a-2d constituem-se como reações catódicas (se reduzem) e a equação 2e, como anódica (oxida-se). Já a reação 3 ajuda a compreender o mecanismo de formação do carbonato de ferro, uma vez que, quando os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  excedem o limite de solubilidade, ocorre a formação de  $\text{FeCO}_3$  (PANOSSIAN *et al.*, 2012):

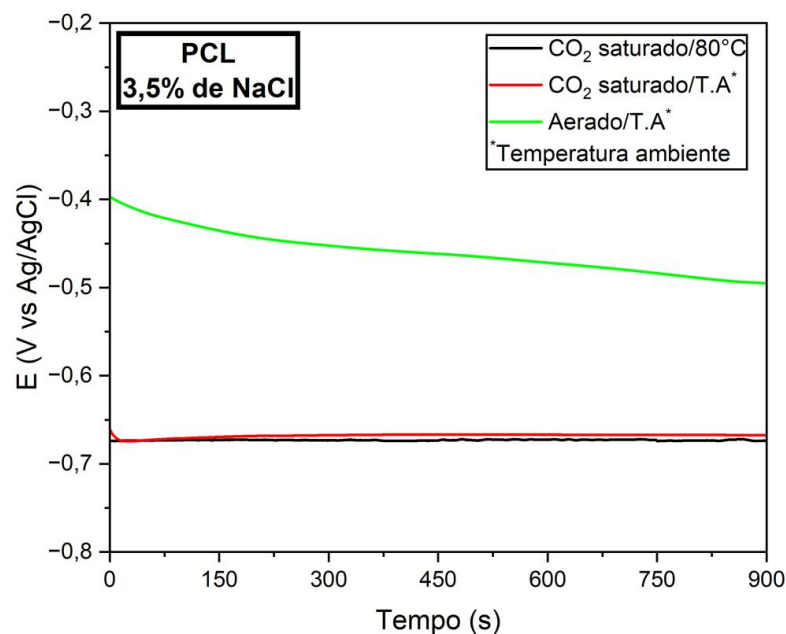


Alguns autores afirmam a correlação existente entre aumento da temperatura e susceptibilidade à formação de siderita, a depender da morfologia, o que ajuda a explicar a redução na densidade de corrente da amostra ensaiada com  $\text{CO}_2$  à temperatura de  $80^\circ\text{C}$  (GULBRADSEN; KVAREKVAL; MILAND, 2011; AL-MOUBARAKI; GANASH; AL-MALWI, 2020; ZHOU *et al.*, 2020).

#### 4.1.2.2 Arame PCL

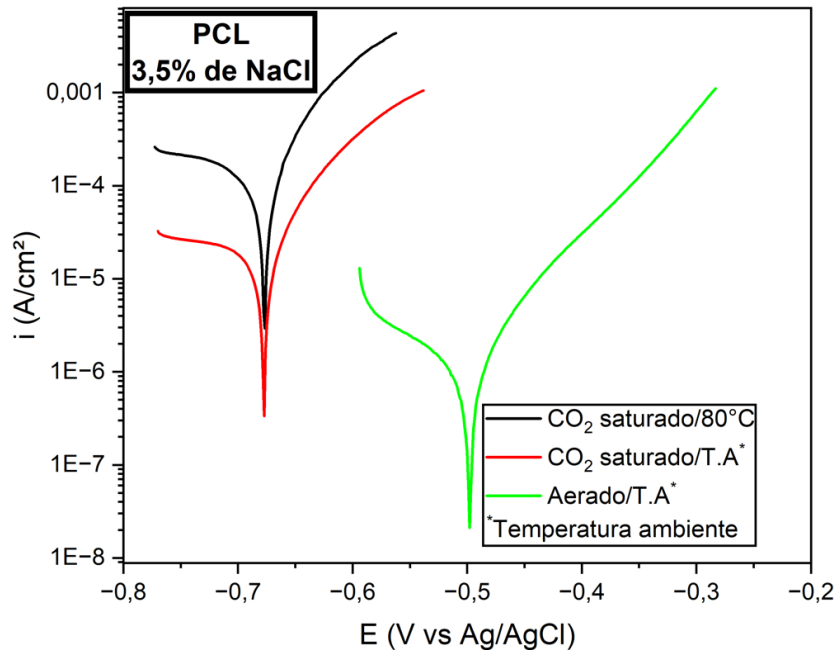
As figuras 19 e 20 representam, respectivamente, os ensaios de OCP e polarização linear.

Figura 19 – Curvas de OCP para o arame PCL em solução aquosa de 3,5% de NaCl com  $\text{CO}_2$  saturado a  $80^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$  saturado à temperatura ambiente ( $23^\circ\text{C}$ ) e aerado à temperatura ambiente ( $23^\circ\text{C}$ )



Fonte: elaboração própria.

Figura 20 – Curvas de polarização linear para o arame PCL em solução aquosa de 3,5% de NaCl com CO<sub>2</sub> saturado a 80°C, CO<sub>2</sub> saturado à temperatura ambiente (23°C) e aerado à temperatura ambiente (23°C)



Fonte: elaboração própria.

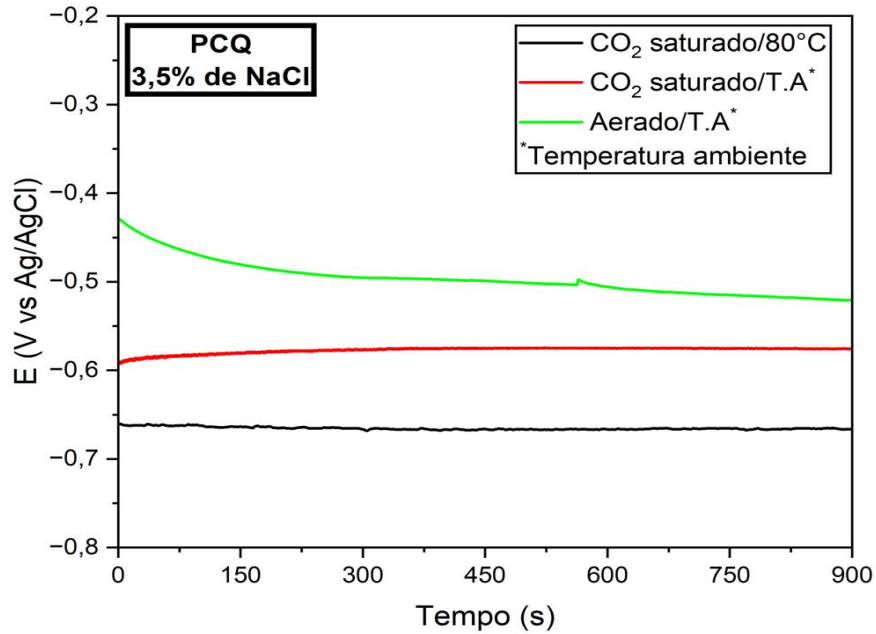
A figura 19, que indica o OCP para o arame PCL, mostrou resultados bastante similares entre os corpos de provas submetidos ao CO<sub>2</sub>, demonstrando mais uma vez que a influência da temperatura não é tão importante para as condições estabelecidas de corrosão quando se trata do potencial de corrosão do material. No entanto, ao retirar-se o gás carbônico, os valores de OCP mostraram-se menos negativos.

Na figura 20, que estabelece o resultado para as curvas de polarização, denota-se a diferença estabelecida entre as densidades de corrente. Entre os corpos de prova com presença de dióxido de carbono, a amostra apresentou maior susceptibilidade à corrosão. A amostra ensaiada na presença de temperatura diferente da ambiente mostrou-se como a mais propensa à corrosão, uma vez que sua densidade de corrente foi maior. Por sua vez, a amostra desaerada e à temperatura de 23°C (ambiente) foi aquela que mostrou menor susceptibilidade à corrosão.

#### 4.1.2.3 Arame PCQ

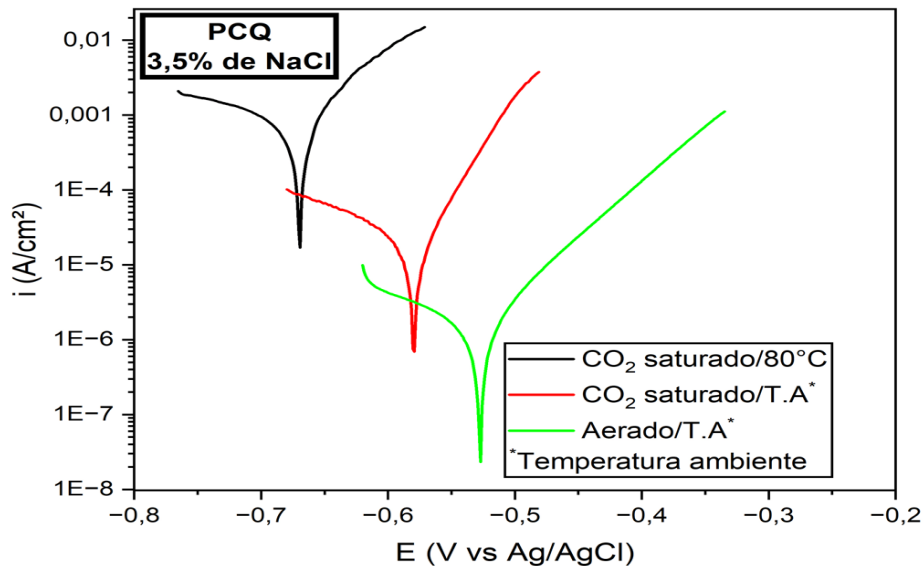
As figuras 21 e 22 representam, respectivamente, os ensaios de OCP e polarização linear.

Figura 21 – Curvas de OCP para o arame PCQ em solução aquosa de 3,5% de NaCl com CO<sub>2</sub> saturado a 80°C, CO<sub>2</sub> saturado à temperatura ambiente (23°C) e aerado à temperatura ambiente (23°C)



Fonte: elaboração própria.

Figura 22 – Curvas de polarização linear para o arame PCQ em solução aquosa de 3,5% de NaCl com CO<sub>2</sub> saturado a 80°C, CO<sub>2</sub> saturado à temperatura ambiente (23°C) e aerado à temperatura ambiente (23°C)



Fonte: elaboração própria.

Diferentemente das amostras anteriores em que houve similaridade bastante considerável entre os resultados de OCP para aquelas saturadas de CO<sub>2</sub>, no arame PCQ (figura

21), essa realidade não teve diferença elevada. Para esse corpo de prova, acredita-se, pelos resultados apresentados, que a temperatura agregou maior capacidade de corrosão, uma vez que o seu OCP foi mais negativo. Segundo Gonçalves (2018), em um processo de corrosão sem a formação de filme protetor na superfície, o aumento da temperatura eleva a taxa de corrosão, o que se aplica diretamente ao caso descrito.

As velocidades de corrosão (figura 22) menos similares, tanto em OCP quanto em densidades de corrente. A solução aerada à temperatura ambiente apresentou resultado menos propenso à corrosão, sendo mais resistente a ela que as demais soluções. Ressalta-se a distância de potencial e densidades de corrente da amostra em CO<sub>2</sub> saturado à temperatura ambiente ser bastante similar àquelas das demais soluções.

Em resumo, para as soluções estudadas, apresentam-se, na tabela 3, os resultados de cada amostra para os eletrólitos ensaiados.

Tabela 3 – Dados estatísticos dos ensaios eletroquímicos em NaCl para as três amostras nas 3 soluções ensaiadas (MD = média e DP = Desvio Padrão)

AMOSTRAS ESTATÍSTICA		Soluções (3,5 % de NaCl)								
		(1) CO <sub>2</sub> saturado/80°C			(2) CO <sub>2</sub> saturado/T.A.			(3) Aerado/T.A.		
		Parâmetros eletroquímicos								
	OCP (V vs Ag/AgCl)	I (A/cm <sup>2</sup> )	Rp (Ω.cm <sup>2</sup> )	OCP (V vs Ag/AgCl)	I (A/cm <sup>2</sup> )	Rp (Ω.cm <sup>2</sup> )	OCP (V vs Ag/AgCl)	I (A/cm <sup>2</sup> )	Rp (Ω. cm <sup>2</sup> )	
P C E	M D	-0,68	4,24E-04	3.847,86	-0,64	4,07E-05	16.317,15	-0,44	1,91E-05	28.362,79
	D P	0,01	3,24E-04	/	0,01	8,55E-06	/	0,02	8,15E-06	/
P C L	M D	-0,68	3,15E-04	3.838,10	-0,66	4,01E-05	17.640,77	-0,47	3,24E-06	145.262,90
	D P	0,01	2,10E-04	/	0,01	1,01E-05	/	0,02	7,00E-08	/
P C Q	M D	-0,66	5,41E-04	3.379,82	-0,56	3,38E-05	17.113,64	-0,51	4,17E-06	154.434,21
	D P	0,01	4,31E-04	/	0,02	6,25E-06	/	0,01	6,01E-08	/

A tabela 3 computa informações acerca dos ensaios eletroquímicos, calculando média e desvio padrão para cada um deles, de acordo com as soluções estudadas. A média foi calculada com base no ensaio original, sua réplica e, em poucos casos, em sua tréplica. O desvio padrão indica o quão uniforme foram os resultados dos ensaios, consistindo em uma medida do nível de dispersão das informações obtidas.

A partir da tabela supracitada, pode ser realizada uma comparação entre as amostras e suas diversas soluções eletrolíticas. Comparando-se os resultados da tabela 3 na vertical, ou seja, as diversas amostras de aços na mesma solução, pode-se obter aquele que teve maior desempenho em potencial e densidade de corrente.

Na solução com 3,5% de NaCl com CO<sub>2</sub> saturado e à temperatura de 80°C, as três amostras obtiveram potenciais muito similares, variando-se os valores apenas na segunda casa decimal. Para o mesmo eletrólito, observou-se diferença entre os arames PCE e PCQ, mostrando-se o primeiro mais resistente à corrosão, uma vez que a sua densidade de corrente obteve menor resultado (diferença maior do que a comparação entre PCE e PCL). Outra observação a ser realizada trata-se dos Rp's entre esses dois arames, apresentando o esferoidizado superior em relação ao quebradiço.

Passando-se a analisar a solução de 3,5% de NaCl com CO<sub>2</sub> saturado e à temperatura ambiente (23°C), a diferença mais notável mostrou-se entre os arames PCL e PCQ, tratando-se do potencial de circuito aberto desses materiais sob as condições anteriormente citadas, obtendo-se diferença de quase 1 casa decimal do primeiro em relação ao segundo. Da mesma maneira, os valores de densidade de corrente para essas mesmas amostras revelaram-se mais distantes comparando-se o lamelar com o quebradiço. No entanto, o arame PCE foi àquele que obteve maior densidade de corrente, o que contribuiu para que sua Rp fosse a menor dentre os arames avaliados nessas condições.

O meio com 3,5% de NaCl aerado e à temperatura ambiente (23°C) foi, de modo geral, o meio menos agressivo avaliado. Nele, obtiveram-se potenciais menos negativos, indicando maior resistência à corrosão pelo material, com destaque para o arame PCE. No entanto, entre as demais amostras, a esferoidizada atingiu maiores densidades de corrente. A amostra lamelar e quebradiça atingiram números muito similares.

Analisando-se os resultados com base na Rp (resistência à polarização), observa-se que o PCE mostrou ser mais resistente à corrosão, degradando-se menos, enquanto o PCQ teve menor resistência na solução 1. Para a solução 2, o PCL obteve resultado para Rp bastante elevado, se comparado ao PCE, sendo essa última a amostra que obteve menor resistência à

corrosão. A solução menos agressiva para as amostras, a de número 3, teve como destaque, para a maior resistência, a amostra PCQ e, para a menor, o PCE.

O quadro 3 apresenta os resultados divididos em níveis de resistência à polarização de cada amostra em função de sua solução.

Quadro 4 – Comparação do resultado de Rp's das amostras em relação às soluções estudadas de 3,5 % de NaCl

<b>Resistência à corrosão</b>	<b>Soluções (3,5% de NaCl)</b>		
	<b>1 CO<sub>2</sub> saturado/80°C</b>	<b>2 CO<sub>2</sub> saturado/T.A.</b>	<b>3 Aerado/T.A.</b>
<b>Maior</b>	PCE	PCL	PCQ
<b>Intermediária</b>	PCL	PCQ	PCL
<b>Menor</b>	PCQ	PCE	PCE

Fonte: elaboração própria.

Analisando-se ao quadro 3, o PCE mostrou ter maior resistência na solução que mais traria danos ao material, a saber, solução 1, e resultados desfavoráveis à resistência naquelas menos danosas, com destaque para a solução 3. Ao contrário disso, a amostra PCQ apresentou baixa resistência na solução 1 e apresentou-se menos corroída na solução menos danosa ao material.

Sob condições similares, Dugstad (2001) avaliou a resistência à corrosão de aços utilizados na indústria petrolífera, em função de suas morfologias. Ele conseguiu identificar que aqueles que apresentavam cementita globular (esferoidizada) obtinham melhores resultados para corrosão, quando submetidos a altas temperaturas (>60°C) e com uso de CO<sub>2</sub> em meio à solução de NaCl. Esse fato também foi identificado por Lopez (2003), que ressaltou em seu trabalho a formação de carbonetos e outros compostos que ajudavam a formar película protetora contra a corrosão do material. O principal composto formado é a siderita FeCO<sub>3</sub>, que outros trabalhos já demonstraram ter diminuído a taxa de corrosão em aços de dutos de petróleo (LUNDE, 1998; XIA; CHOU; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1989; SILVA; MOZART, 2015; DE WAARD; MILLIAND, 1975).



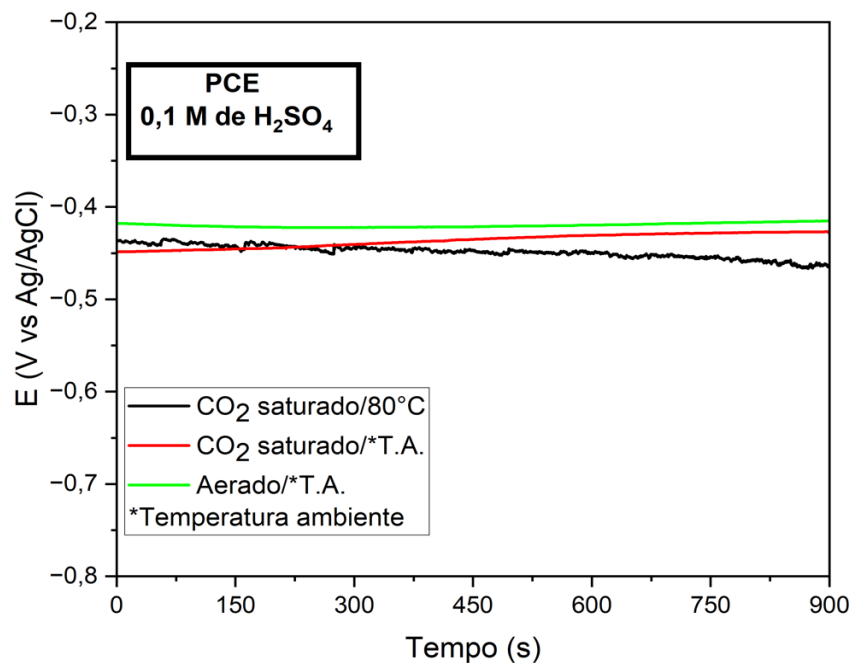
### 4.1.3 Solução de $H_2SO_4$

A escassez de referências bibliográficas envolvendo ensaios eletroquímicos com aços perlíticos em solução de  $H_2SO_4$  levou a submissão dos corpos de prova a uma concentração teste desse eletrólito. Quando atingido potenciais eletroquímicos que resultassem em curvas características de polarização potenciodinâmica, puderam-se avaliar os resultados do ensaio. Dessa maneira, como forma de melhor simular as condições de exploração de petróleo, além da solução citada, utilizou-se injeção de gás  $CO_2$  e temperaturas de  $80^\circ C$  e ambiente ( $23^\circ C$ ).

#### 4.1.3.1 Arame PCE

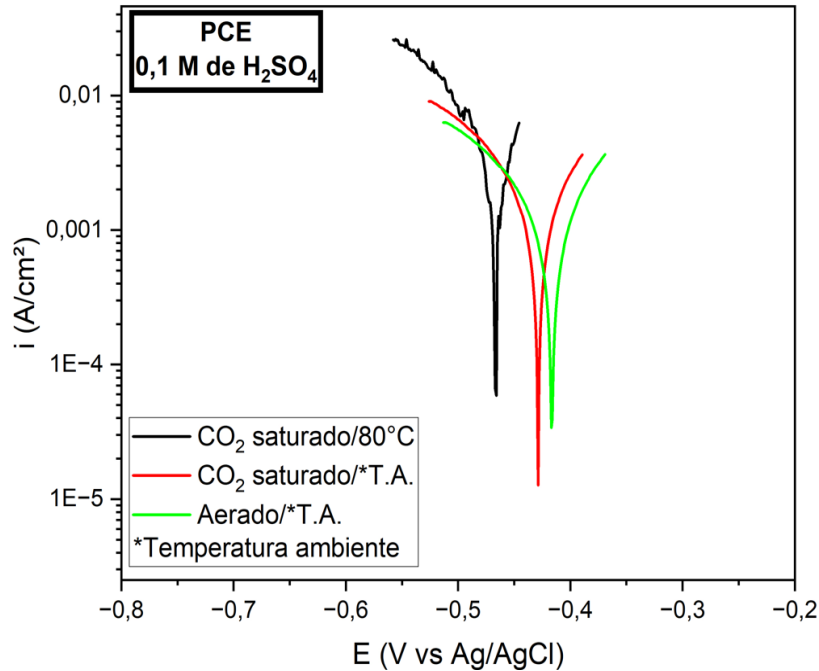
As figuras 23 e 24 demonstram, respectivamente, os dados de OCP e curvas de polarização dos corpos de prova ensaiados nas soluções de  $H_2SO_4$ .

Figura 23 – Curvas de OCP para o arame PCE em solução aquosa de 0,1 M de  $H_2SO_4$  com  $CO_2$  saturado a  $80^\circ C$ ,  $CO_2$  saturado à temperatura ambiente ( $23^\circ C$ ), aerado à temperatura ambiente ( $23^\circ C$ )



Fonte: elaboração própria.

Figura 24 – Curvas de polarização linear para o arame PCE em solução aquosa de 0,1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com  $\text{CO}_2$  saturado a  $80^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$  saturado à temperatura ambiente ( $23^\circ\text{C}$ ) e aerado à temperatura ambiente ( $23^\circ\text{C}$ )



Fonte: elaboração própria.

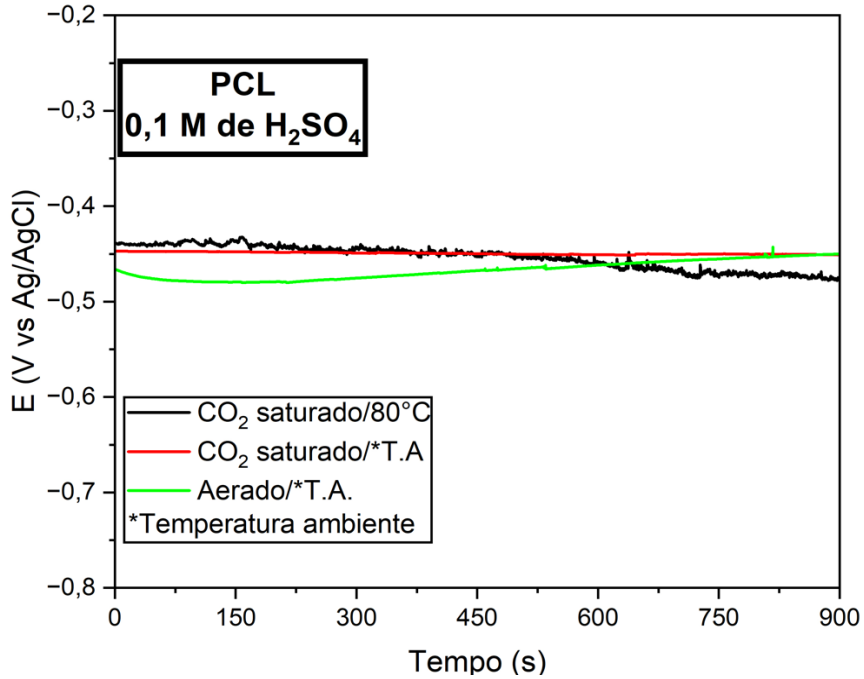
A figura 23 revela os potenciais potenciodinâmicos para amostras PCE. O tempo de OCP, assim como nos ensaios utilizando-se NaCl, foi de 900 s (15 min), tempo utilizado para os demais corpos de prova e determinado mediante a estabilização dos potenciais do gráfico. Para essa amostra, a proximidade dos valores de OCP foi bastante alta, uma vez que todos se localizaram em torno de  $-0,4$  V.

Como forma de melhor prever e diferenciar a tendência à corrosão dessas amostras, a figura 24 identifica as suas densidades de corrente. A solução com  $\text{CO}_2$  a  $23^\circ\text{C}$  apresentou menores velocidades de corrosão, distanciando-se consideravelmente da amostra com maiores velocidades, no caso, com  $\text{CO}_2$  e à temperatura de  $80^\circ\text{C}$ .

#### 4.1.3.2 Arame PCL

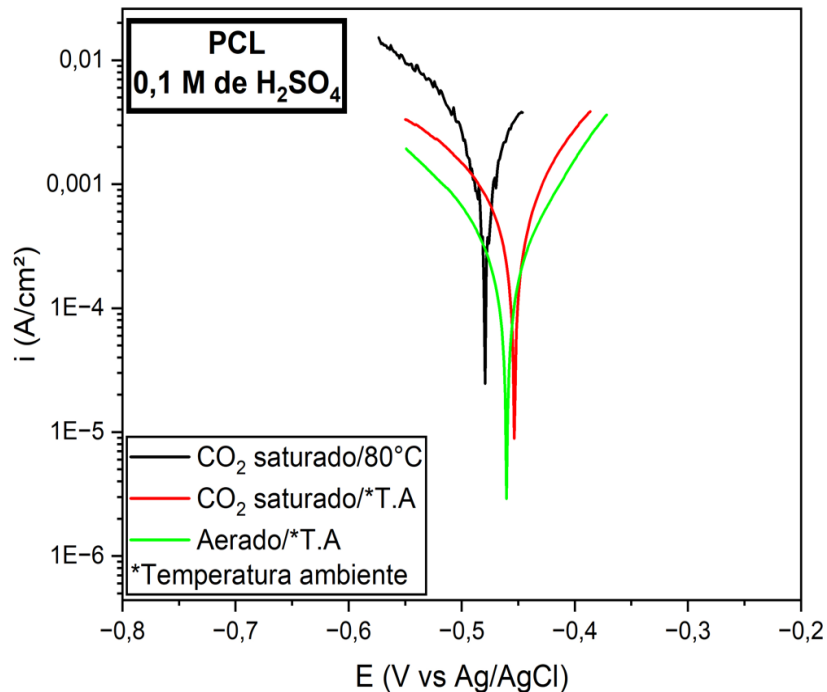
A figura 25 demonstra o OCP e a curva de polarização é identificada na figura 26.

Figura 25 – Curvas de OCP para o arame PCL em solução aquosa de 0,1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com  $\text{CO}_2$  saturado a  $80^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$  saturado à temperatura ambiente ( $23^\circ\text{C}$ ) e aerado à temperatura ambiente ( $23^\circ\text{C}$ )



Fonte: elaboração própria.

Figura 26 – Curvas de polarização linear para o arame PCL em solução aquosa de 0,1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com  $\text{CO}_2$  saturado a  $80^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$  saturado à temperatura ambiente ( $23^\circ\text{C}$ ) e aerado à temperatura ambiente ( $23^\circ\text{C}$ )

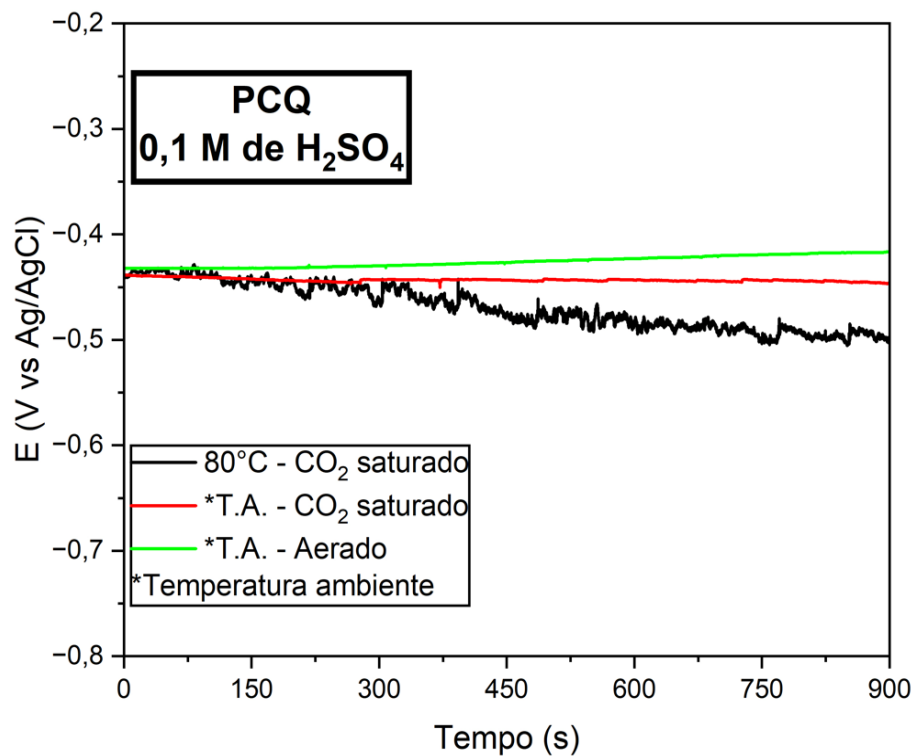


Fonte: elaboração própria.

Na figura 25, assim como na figura 23, não se observou diferença entre os valores de OCP para o arame ensaiado. Dessa maneira, as amostras puderam ser mais bem caracterizadas pelas suas velocidades de corrosão, como mostrado na figura 26. A solução menos agressiva, aerada e à temperatura ambiente obteve menores velocidades de corrosão, enquanto a amostra com CO<sub>2</sub> saturado a 80°C atingiu maiores velocidades.

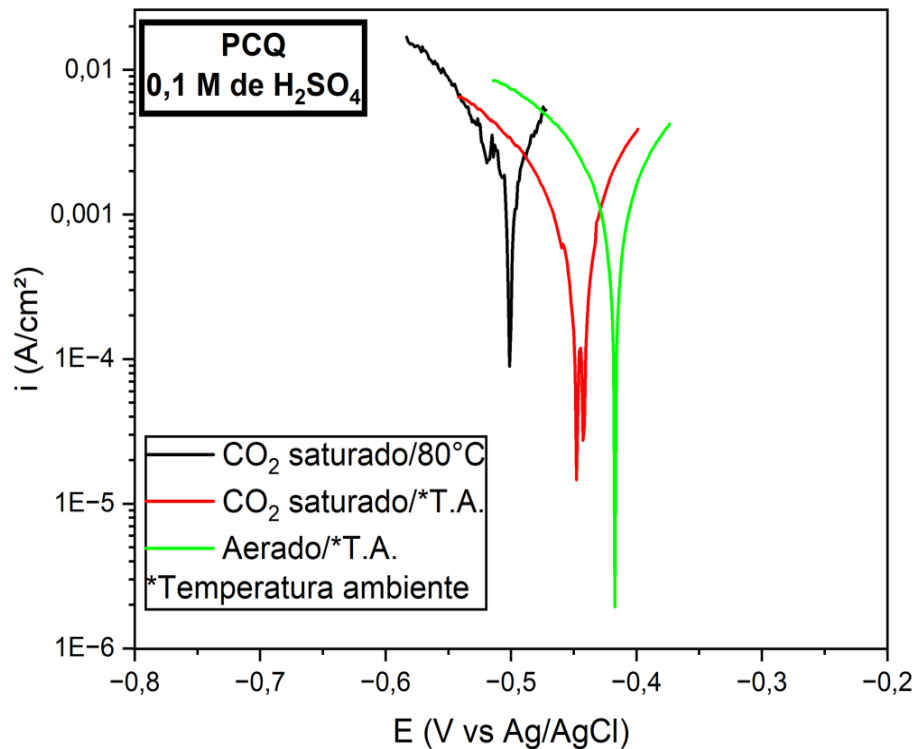
#### 4.1.3.3 Arame PCQ

Figura 27 – Curvas de OCP para o arame PCQ em solução aquosa de 0,1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com CO<sub>2</sub> saturado a 80°C, CO<sub>2</sub> saturado à temperatura ambiente (23°C) e aerado à temperatura ambiente (23°C)



Fonte: elaboração própria.

Figura 28 – Curvas de polarização para o arame PCQ em solução aquosa de 0,1 M de  $H_2SO_4$  com  $CO_2$  saturado a  $80^\circ C$ ,  $CO_2$  saturado à temperatura ambiente ( $23^\circ C$ ), aerado à temperatura ambiente ( $23^\circ C$ )



Fonte: elaboração própria.

O OCP indicado na figura 27, mais uma vez, repete a regularidade dos demais potenciais para os arames ensaiados, ou seja, demonstrando grande similaridade entre os resultados, mesmo para soluções que apresentariam menor susceptibilidade à corrosão. Dessa maneira, cabem aos resultados de polarização potenciodinâmica linear indicar a diferença entre maior tendência à corrosão em meio às soluções apresentadas. Para as amostras ensaiadas na figura 28, houve regularidade entre os resultados que se esperavam, uma vez que a amostra submersa na solução aerada à temperatura ambiente apresentou resultados de densidades de corrente menores e aquela que estava em  $CO_2$  saturado a  $80^\circ C$  apresentou maiores densidades de corrente e, portanto, maiores velocidades de corrosão.

Tabela 4 – Dados estatísticos dos ensaios eletroquímicos em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para as três amostras nas três soluções ensaiadas (MD = média e DP = Desvio Padrão)

AMOSTRAS ESTATÍSTICA		Soluções (0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )								
		(1) CO <sub>2</sub> saturado/80°C			(2) CO <sub>2</sub> saturado/T.A.			(3) Aerado/T.A.		
		Parâmetros eletroquímicos								
		OCP (V vs Ag/AgCl)	I (A/cm <sup>2</sup> )	Rp (Ω.cm <sup>2</sup> )	OCP (V vs Ag/AgCl)	I (A/cm <sup>2</sup> )	Rp (Ω.cm <sup>2</sup> )	OCP (V vs Ag/AgCl)	I (A/cm <sup>2</sup> )	Rp (Ω.cm <sup>2</sup> )
P D C	M	-0,50	9,89E-04	502,40	-0,42	4,21E-04	1.038,99	-0,41	4,72E-04	902,95
	D	0,04	3,15E-05	/	0,00	8,40E-05	/	0,00	9,20E-05	/
	C	-0,47	6,33E-04	769,23	-0,45	1,79E-04	2.544,78	-0,44	9,19E-05	4.790,87
P D L	M	-0,51	8,00E-04	686,67	-0,43	1,88E-04	2.309,14	-0,41	6,37E-04	685,84
	D	0,00	1,18E-04	/	0,01	2,45E-05	/	0,01	0,00	/
	L	0,02	2,00E-04	/	0,01	1,35E-05	/	0,00	1,58E-04	/

Fonte: elaboração própria.

A tabela 4 identifica os dados de OCP (V vs Ag/AgCl), I (A/cm<sup>2</sup>) e resistência à polarização (Ω.cm<sup>2</sup>) das amostras ensaiadas, além de informar dados estatísticos dos ensaios. Essa tabela nos permite interpretar as informações de maneira vertical, ou seja, comparando-se os diferentes corpos de prova (PCE, PCL e PCQ) numa mesma solução. Na solução 1, identificou-se grande similaridade para os três arames, obtendo-se praticamente o mesmo OCP. Essa análise também pode ser confirmada para as curvas de polarização, que não se afastaram dos valores próximos a 10<sup>-4</sup>. Para a solução 2, à temperatura ambiente, o OCP apresentou uma

pequena redução comparando-se ao eletrólito anterior. No entanto, as suas velocidades de corrosão mantiveram-se igualmente similares. Para a última solução, a de número 3, repetiram-se os valores de potenciais de circuito aberto similares e, para polarização potenciodinâmica, observou-se notável redução da densidade de corrente para o arame PCL.

Foi observada, para a solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pouca diferença entre os valores, sejam de OCP ou de polarização linear potenciodinâmica. Tal fato pode evidenciar a alta tendência das amostras analisadas não terem resistência aos íons do ácido utilizado. Ressalta-se que, independente do uso de CO<sub>2</sub> e temperatura, os dados obtidos nos ensaios não sofreram alteração notável e isso pode ser evidenciado pela medição do pH realizado nos experimentos que variou entre 2-3, independente da atmosfera avaliada.

Apesar dessa característica, é importante indicar em números absolutos e com base nas Rp's (resistência à polarização) calculada como média dos Rp's de cada ensaio realizado e destacar-se o corpo de prova com maior desempenho para cada solução, como indicado no quadro 4.

Quadro 5 – Comparação do resultado de Rp's das amostras em relação às soluções estudadas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Resistência à corrosão	Soluções (0,1 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )		
	1 CO <sub>2</sub> saturado/80°C	2 CO <sub>2</sub> saturado/T.A.	3 Aerado/T.A.
<b>Maior</b>	PCL	PCL	PCL
<b>Intermediária</b>	PCQ	PCQ	PCE
<b>Menor</b>	PCE	PCE	PCQ

Fonte: elaboração própria.

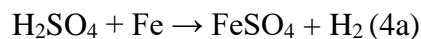
Analisando-se as avaliações feitas no quadro 4, identifica-se que o PCL obteve maiores resistências nas três soluções avaliadas, enquanto o arame PCE possuiu resultados de resistência inferiores em duas das soluções. Como citado por Panossian (2012), muitas são as variáveis que podem acelerar o processo de corrosão, entre as quais se destacam o aumento da temperatura, velocidade relativa e a diluição do ácido. Como identificado nos resultados, a variável temperatura e acidificação da solução não apresentou alteração significativa para o arame PCL. Já o arame PCE só não obteve resultado mais favorável à corrosão no eletrólito

menos crítico. Tal fato levanta o questionamento acerca da influência da microestrutura das amostras no processo corrosivo.

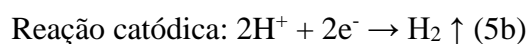
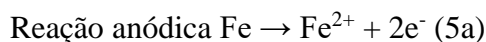
Ferhat (2014), após realização de ensaios eletroquímicos, afirmou que, em meio sulfúrico, ligas Fe-C (aço) são bastante afetadas proporcionalmente ao aumento da concentração de carbono. Lòpez (2003) afirmou haver relação direta entre a formação de filmes passivos em aços submersos em ácido sulfúrico de concentrações diversas e aderência de filme passivo, no entanto, não identificada pelo autor. Ambos os autores afirmam haver relação direta entre a morfologia da cementita (globular, lamelar) com a sua susceptibilidade à corrosão.

Geralmente, ao ser submetido a tratamentos térmicos, alguns aços podem admitir morfologias lamelares, tal como ensaiado o arame perlítico de cementita lamelar (PCL). Essa estrutura corrói a uma taxa relativamente baixa por causa da forma massiva da cementita, se comparada a morfologias menores, porém mais densas da cementita, como a globular (LOPEZ *et al.*, 2003). Tal fato pode ser explicado, pois a cementita lamelar forma sítios preferenciais com menor sobrepotencial favorecendo a evolução do hidrogênio. Isso leva a células microgalvânicas entre as fases ferrita e cementita, resultando na dissolução seletiva da ferrita e em uma influência na cinética por efeito galvânico (LOPEZ *et al.*, 2003).

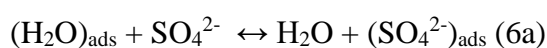
Os aços-carbono, ao entrarem em contato com o ácido sulfúrico, são atacados e formam uma camada protetora na superfície metálica, constituída de sulfato ferroso (FeSO<sub>4</sub>), descrito pela equação 4a (PANOSSIAN *et al.* 2012):



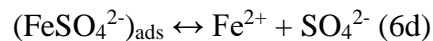
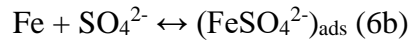
O papel dos ânions na corrosão dos aços-carbono em soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pode ser explicado de acordo com a troca de elétrons por oxidação do metal (reação anódica) e redução de hidrogênio (reação catódica) com as seguintes reações, separadamente (AL-MOUBARAKI; GANASH; AL-MALWI, 2020):



A presença de ânions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> em soluções aquosas pode ser explicado pelo mecanismo da dissolução anódica do ferro, como apresentado a seguir (ZHOU *et al.*, 2017):





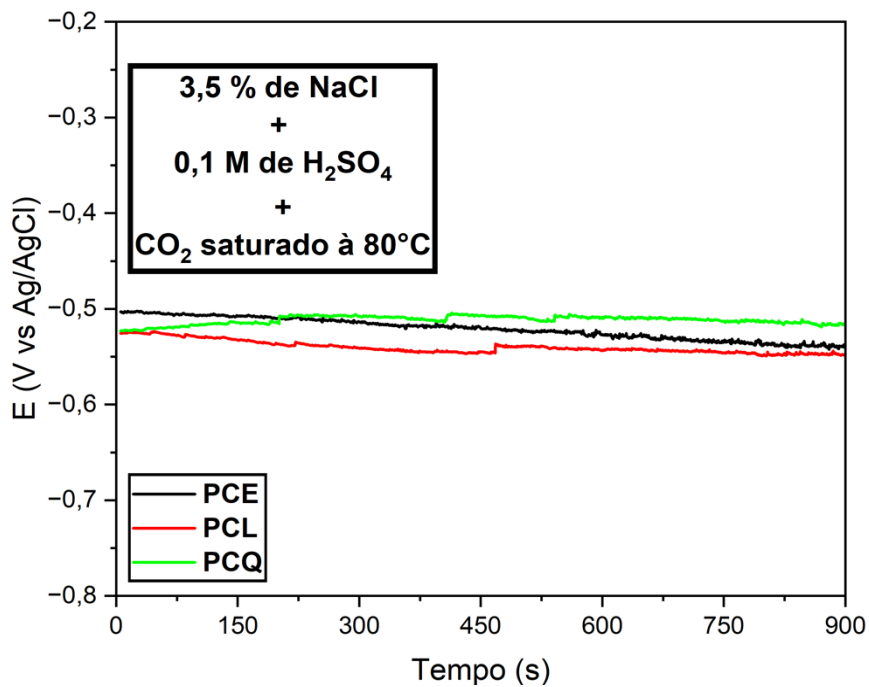


A reação 6b indica a progressão de  $(\text{FeSO}_4^{2-})_{\text{ads}}$ , quando Fe está em contato com íons  $\text{SO}_4^{2-}$ . Tal reação ajuda a explicar a deposição de  $(\text{FeSO}_4^{2-})_{\text{ads}}$  na superfície das amostras ensaiadas.

#### 4.1.4 Solução de NaCl com $\text{H}_2\text{SO}_4$

As figuras 29 e 30 indicam, respectivamente, as curvas de OCP e polarização linear para os três arames estudados. Para a solução de 3,5% de NaCl com 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , decidiu-se realizar os ensaios apenas na situação mais agressiva para as amostras, a saber, em presença de  $\text{CO}_2$  saturado a  $80^\circ\text{C}$  como forma de apontar aquele arame mais suscetível à corrosão nas suas condições operacionais habituais.

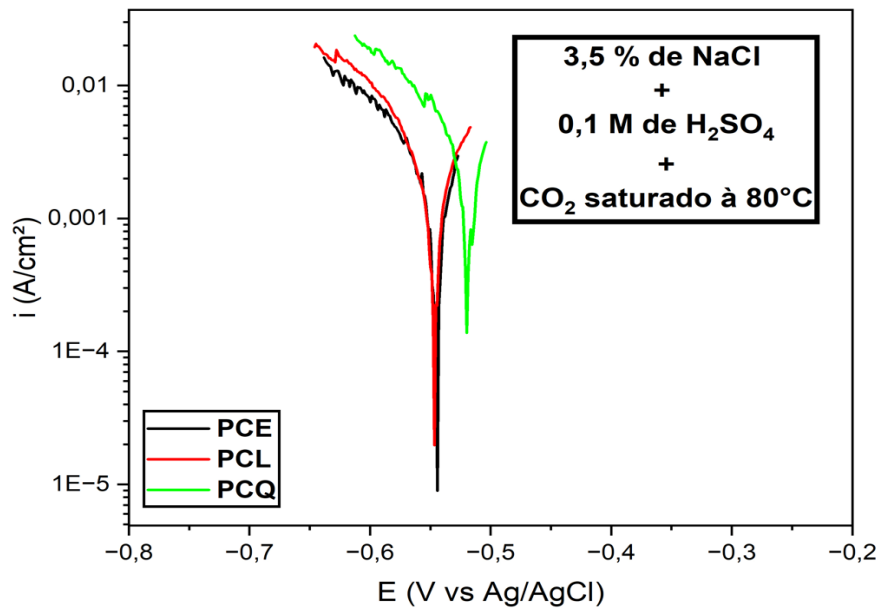
Figura 29 – Curvas de OCP para os arames PCE, PCL e PCQ em solução aquosa de 3,5% de NaCl com 0,1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com  $\text{CO}_2$  saturado a  $80^\circ\text{C}$



Fonte: elaboração própria.

Em linhas gerais, a figura 29 ajuda a descrever o potencial em circuito aberto do material estudado nas condições estabelecidas no ensaio. Para as três amostras, os valores foram significativamente similares, variando-se de -0,5 a -0,55 V.

Figura 30 – Curvas de polarização para os arames PCE, PCL e PCQ em solução aquosa de 3,5% de NaCl com 0,1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com CO<sub>2</sub> saturado a 80°C



Fonte: elaboração própria.

A figura 30 demonstra a densidade de corrente atingida para cada amostra no meio em estudo. De maneira geral, os arames PCE e PCL atingiram valores bastante similares, o que não foi experimentado pelo arame PCQ, denotando-se, nesse último, maiores velocidades de corrosão, sendo mais suscetível a essa.

Tabela 5 – Dados estatísticos dos ensaios eletroquímicos em NaCl com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para as três amostras nas três soluções ensaiadas

AMOSTRAS	ESTATÍSTICA	Soluções		
		3,5% de NaCl + 0,1 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com CO <sub>2</sub>		
		saturado/80°C		
		Parâmetros eletroquímicos		
		OCP (V vs Ag/AgCl)	I (A/cm <sup>2</sup> )	Rp (Ω.cm <sup>2</sup> )
PCE	MÉDIA	-0,54	8,45E-04	642,95
	DESVIO PADRÃO	0,01	9,85E-05	
PCL	MÉDIA	-0,55	7,61E-04	719,14
	DESVIO PADRÃO	0,02	5,65E-05	
PCQ	MÉDIA	-0,51	9,70E-04	521,01
	DESVIO PADRÃO	0,01	2,05E-05	

Fonte: elaboração própria.

A tabela 5 permite uma melhor compreensão acerca do OCP, densidade de corrente e resistência à polarização linear de cada uma das amostras, comparando-as e podendo indicar aquela que possui melhores resultados para corrosão nas condições estudadas. Como feito nos demais ensaios, realizou-se a média entre o ensaio original e sua réplica e o desvio padrão foi calculado entre os dois experimentos. Essa informação valeu-se para o OCP e densidade de corrente.

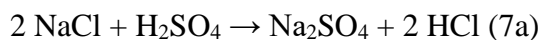
O quadro 5 indica, em ordem, aquelas amostras que obtiveram melhores resultados para a solução com os dois compostos misturados, NaCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Quadro 5 – Comparação do resultado de Rp's das amostras em relação a soluções estudadas de NaCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

<b>Solução (3,5% de NaCl com 0,1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b>	
<b>Resistência à corrosão</b>	
Maior	PCL
Intermediária	PCE
Menor	PCQ

Fonte: elaboração própria.

A solução misturada apresentou resultados mais próximos àqueles indicados em solução única de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Tal fato ajuda a explicar a maior sensibilidade das amostras ensaiadas ao ácido. É válido ressaltar que, para essa solução, houve a medição do pH, que indicou valores entre 0,8-1, mostrando um maior poder acidificante do meio. Isso pode ser explicado pela formação de HCl (ácido clorídrico) resultado da reação entre NaCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, formando também o sal sulfato de sódio como produto, indicado na reação 7a:



#### ***4.1.5 Caracterização das amostras ensaiadas – Espectroscopia Raman***

A análise das superfícies de corpos provas submetidos a um meio corrosivo destina-se a avaliar possíveis óxidos que se formam sobre a superfície das amostras. Técnicas de caracterização como MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), EDS (Espectroscopia de Raios-X por dispersão em Energia) e Espectroscopia Raman são as principais metodologias empregadas para a obtenção de informações de camadas depositadas nos materiais, uma vez submetidos a condições adversas.

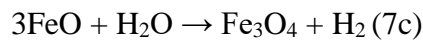
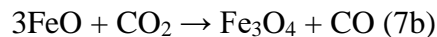
A técnica empregada neste trabalho foi a Espectroscopia Raman. Pretendeu-se averiguar a formação de óxidos na superfície do material que podem ajudar a reduzir o processo corrosivo, simulando uma camada passiva. Os principais filmes que se formam sobre as amostras estudadas, neste trabalho e em condições similares ao de corrosão aqui avaliados, são FeCO<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e FeSO<sub>4</sub>, como citados na literatura (SHEIKH, 2023; BUZGAR; BUZATU; SANISLAV, 2009).

Como descrito por Banás (2007), o dióxido de carbono, ao entrar em contato com água, forma o ácido carbônico que, uma vez dissociado, um dos íons é o  $\text{CO}_3^{2-}$  que, ao reagir com o  $\text{Fe}^{2+}$ , resulta em carbonato de ferro. Tal composto pôde ser detectado por espectroscopia Raman em alguns comprimentos de onda, a saber, 290, 520, 734 e  $1080 \text{ cm}^{-1}$ , como resultado de filme passivante sobre a superfície de metais (SIMPSON; MELENDRES, 1996).

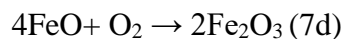
Sheik (2023) avaliou a superfície de metais aço-carbono por meio da espectroscopia Raman. O meio usado para os ensaios eletroquímicos foi NaCl 3,5% e  $\text{CO}_2$  saturado. O resultado obtido na caracterização foi a formação de uma película de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Tais compostos podem ser explicados pela decomposição de  $\text{FeCO}_3$  (HEUER; STUBBINS, 1999), a saber, pelas reações 7a – 7d:



A transformação de FeO se dá pela reação 7b (ISLAM; FARHAT, 2015):



Na presença de oxigênio, ocorre a transformação para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



Tais características ajudam a compreender a formação de óxidos sobre a superfície de metais e a possibilidade de encontrá-los em técnicas de caracterização, tais como o Raman.

O próximo composto a ser avaliado é o sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ), classificado como sal inorgânico. Este já foi estudado pela literatura, especialmente como resultado da corrosão entre materiais ferrosos e compostos sulfurosos com destaque para o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . O mecanismo de corrosão de aços macios em ácido sulfúrico pode ser definido tomando-se como referência a ação dos ânions  $\text{SO}_4^{2-}$ , agente corrosivo importante para esse processo corrosivo, uma vez que participam diretamente da dissolução anódica e reação catódica durante a corrosão (BANÁS *et al.*, 2007).

#### 4.1.4.1 Espectrometrias das amostras

A seguir, na tabela 6, estão indicados os espectros das amostras ensaiadas com suas respectivas regiões de obtenção. Ressalta-se que foram utilizadas quatro amostras divididas de acordo com a solução ensaiada. É válido destacar que a metodologia utilizada para o alcance dos espectros se concentrou em submeter ao espectro Raman aquelas amostras que obtiveram melhores resistências à corrosão. Tal abordagem partiu do pressuposto que, dessa maneira, seria mais provável encontrar óxidos ou sais que reduzissem as taxas de corrosão, uma vez que os valores de  $R_p$  foram mais elevados naquele eletrólito.

Os espectros foram avaliados de acordo com a variação de cores das imagens obtidas pelo microscópio do equipamento. Assim, foram definidas e denominadas as regiões de foco do laser do equipamento para consequente obtenção dos espectros de acordo com o tipo de corrosão ali encontrado, a saber, região de corrosão generalizada, sem corrosão aparente e corrosão localizada.

Tabela 6 – Picos característicos identificados nas amostras

POSIÇÕES DE CAPTURA DO ESPECTRO	AMOSTRAS (SOLUÇÕES)			
	1 PCE (3,5% de NaCl com CO <sub>2</sub> saturado a 80°C)	2 PCL (0,1 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com CO <sub>2</sub> saturado a 80°C)	3 PCE e 4 PCL (3,5% de NaCl e 0,1 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com CO <sub>2</sub> saturado a 80°C)	
Espectro	Deslocamentos Raman e respectivas referências			
1 (corrosão generalizada)	378 (LI; HIHARA, 2015), 700 (MÜLLER <i>et al.</i> , 2016), 1300 (DUBOIS <i>et al.</i> , 2008; DEMOULIN <i>et al.</i> , 2010; CHIABERGE, 2011), 1580 (DEMOULIN <i>et al.</i> , 2010)	265 (CHIO; SHARMA; MUENOW, 2007), 390 (OHTSUKA, 1996; DE FARIA; VENÂNCIO SILVA; DE OLIVEIRA, 1997; OH; COOK; TOWNSEND, 1998; NEFF <i>et al.</i> , 2004; NEFF <i>et al.</i> , 2005) 697 (MÜLLER <i>et al.</i> , 2016),	250 (NEFF <i>et al.</i> , 2006), 350 (LI; HIHARA, 2015), 500 (CHIO; SHARMA; MUENOW, 2007) 700 OHTSUKA, 1996), 1300 (DUBOIS <i>et al.</i> , 2008; DEMOULIN <i>et al.</i> , 2010; CHIABERGE, 2011; MÜLLER <i>et al.</i> , 2016), 1600 (DE FARIA; VENÂNCIO SILVA; DE OLIVEIRA, 1997; DUBOIS <i>et al.</i> , 2008; DEMOULIN <i>et al.</i> , 2010; CHIABERGE, 2011)	267 (CHIO; SHARMA; MUENOW, 2007); BOUCHERIT; HUGOT-LE GOFF; JOIRET, 1991), 400 (DUBOIS <i>et al.</i> , 2008; DEMOULIN <i>et al.</i> , 2010; CHIABERGE, 2011; CHIO; SHARMA; MUENOW, 2007), 682 (DUBOIS <i>et al.</i> , 2008; DEMOULIN <i>et al.</i> , 2010; CHIABERGE, 2011) 1330 (DUBOIS <i>et al.</i> , 2008; DEMOULIN <i>et al.</i> , 2010; CHIABERGE, 2011) 1567 (DEMOULIN <i>et al.</i> , 2010)

<p><b>2</b> (sem corrosão aparente)</p>	<p><b>252</b> (NEFF <i>et al.</i>, 2006), <b>387</b> (OHTSUKA, 1996; DE FARIA; VENÂNCIO SILVA; DE OLIVEIRA, 1997; OH; COOK; TOWNSEND, 1998; NEFF <i>et al.</i>, 2004; NEFF <i>et al.</i>, 2005), <b>667</b> (BOUCHERIT; HUGOT-LE GOFF; JOIRET, 1991), <b>1332</b> (NEFF <i>et al.</i>, 2006)</p>	<p><b>300</b> (THIBEAU; BROWN; HEIDERSBACH, 1978; DUBOIS <i>et al.</i>, 2008; DEMOULIN <i>et al.</i>, 2010; CHIABERGE, 2011) <b>400</b> (DUBOIS <i>et al.</i>, 2008; DEMOULIN <i>et al.</i>, 2010; CHIABERGE, 2011) <b>700</b> (DE FARIA; VENÂNCIO SILVA; DE OLIVEIRA, 1997; MÜLLER <i>et al.</i>, 2016)</p>	<p><b>697</b> (MÜLLER <i>et al.</i>, 2016), <b>919</b> (PARK <i>et al.</i>, 2019), <b>1562</b> (CHIABERGE, 2011)</p>	<p><b>390</b> (OHTSUKA, 1996; DE FARIA; VENÂNCIO SILVA; DE OLIVEIRA, 1997; OH; COOK; TOWNSEND, 1998; NEFF <i>et al.</i>, 2004; NEFF <i>et al.</i>, 2005), <b>700</b> (BOUCHERIT; HUGOT-LE GOFF; JOIRET, 1991; NEFF <i>et al.</i>, 2006; DE FARIA; VENÂNCIO SILVA; DE OLIVEIRA, 1997; MÜLLER <i>et al.</i>, 2016), <b>1340</b> (CHIO; SHARMA; MUENOW, 2007), <b>1600</b> (CHIO; SHARMA; MUENOW, 2007)</p>
<p><b>3</b> (corrosão localizada)</p>	<p><b>407</b> (DUBOIS <i>et al.</i>, 2008; DEMOULIN <i>et al.</i>, 2010; CHIABERGE, 2011), <b>710</b> (MÜLLER <i>et al.</i>, 2016), <b>930</b> (PARK <i>et al.</i>, 2019) <b>1380</b> (DEMOULIN <i>et al.</i>, 2010), <b>1590</b> (DEMOULIN <i>et al.</i>, 2010)</p>	<p><b>382</b> (LI; HIHARA, 2015; THIBEAU; BROWN; HEIDERSBACH, 1978; CHIO; SHARMA; MUENOW, 2007) <b>667</b> (MÜLLER <i>et al.</i>, 2016), <b>1569</b> (MÜLLER <i>et al.</i>, 2016)</p>	<p><b>342</b> (CHIO; SHARMA; MUENOW, 2007) <b>692</b> MÜLLER <i>et al.</i>, 2016) <b>1330</b> (DUBOIS <i>et al.</i>, 2008; DEMOULIN <i>et al.</i>, 2010; CHIABERGE, 2011), <b>1585</b> (CHIABERGE, 2011)</p>	<p><b>314</b> (BOUCHERIT; HUGOT-LE GOFF; JOIRET, 1991), <b>690</b> (MÜLLER <i>et al.</i>, 2016), <b>1329</b> (DUBOIS <i>et al.</i>, 2008; DEMOULIN <i>et al.</i>, 2010; CHIABERGE, 2011), <b>1582</b> (CHIO; SHARMA; MUENOW, 2007)</p>

Fonte: elaboração própria.

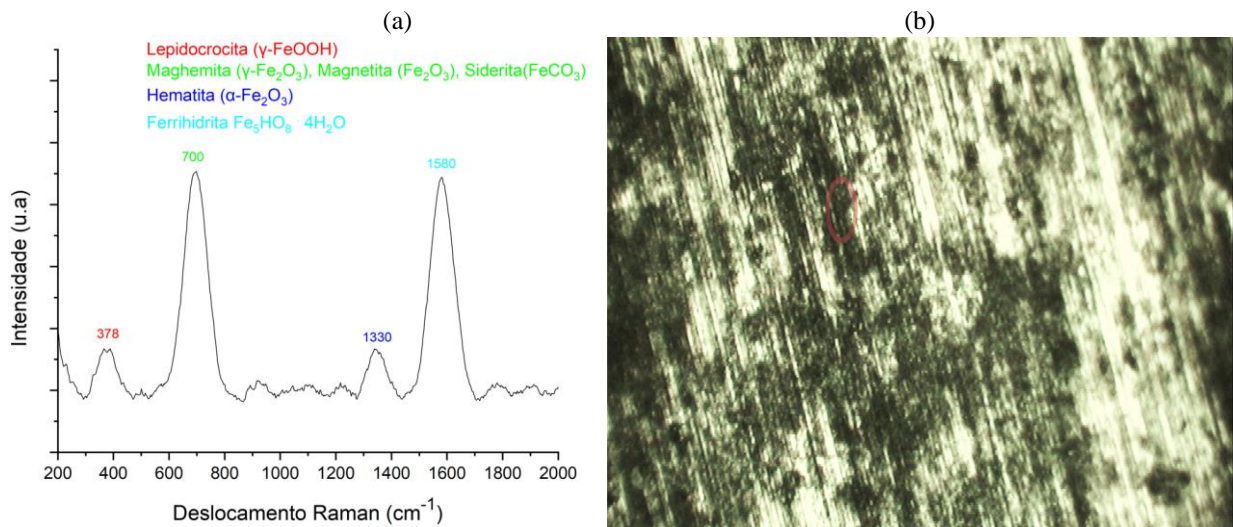
As figuras seguintes (31-42) destacam os deslocamentos Raman com seus respectivos óxidos ou sais encontrados, além de indicar o local de captura identificado na amostra.

#### 4.1.4.1.1 Amostra PCE em NaCl

A avaliação se inicia com a amostra PCE submetida às condições mais severas de corrosão quando usada a solução de NaCl. A figura 31b, com o círculo em vermelho, identifica uma região de corrosão mais generalizada. Nela, foram encontrados lepidocrocita, maghemita, magnetita, siderita, hematita e ferrihidrita. Desses óxidos, destaca-se o sal de caráter ácido

$\text{FeCO}_3$  (siderita), obtido pela reação do dióxido de carbono com íons  $\text{Fe}^{+2}$  (PANOSSIAN *et al.*, 2012), dissolvidos na solução aquosa usada na pesquisa. Os demais óxidos indicam a reação entre os íons Fe e oxigênio da água, o que possivelmente levou à formação de manchas escurecidas na superfície da amostra.

Figura 31 – Amostra PCE (imersa em solução aquosa de NaCl 3,5% com  $\text{CO}_2$  saturado a  $80^\circ\text{C}$ ): a) picos característicos de espectroscopia Raman para a corrosão generalizada e b) micrografia da amostra com destaque para o ponto de captura de espectro Raman

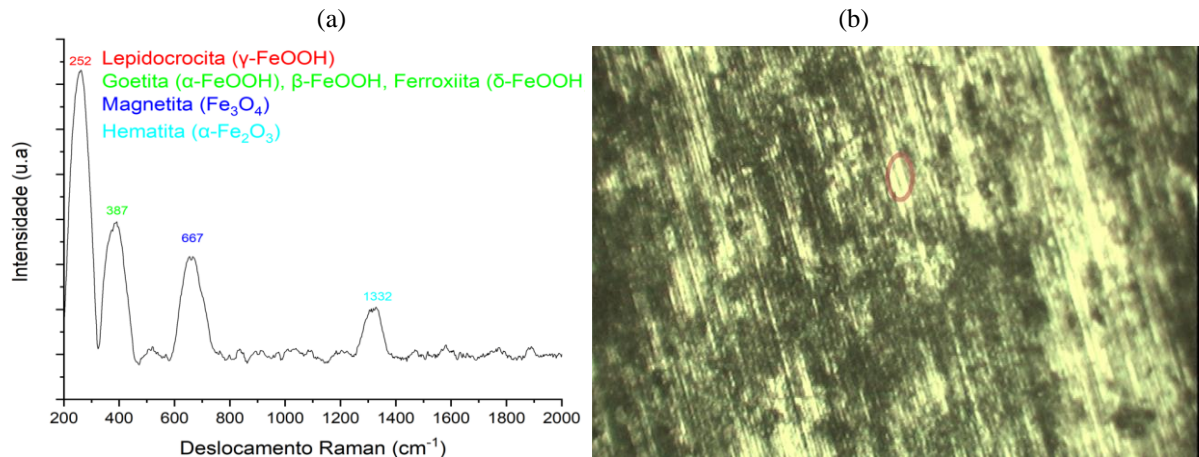


Fonte: elaboração própria.

A figura 32 se refere à captura do deslocamento Raman em uma região mais clara da amostra. Essa foi denominada de área sem corrosão aparente. Nessa região, surgiram goetita e ferroxiita, óxidos que não foram detectados na figura 31. A observação a ser feita nessa amostra é que não se detectou presença de picos de siderita, o que leva a se supor que esse óxido não necessariamente surge como camada protetora de regiões não corroídas, como identificado por alguns autores (MISHRA *et al.*, 1997).



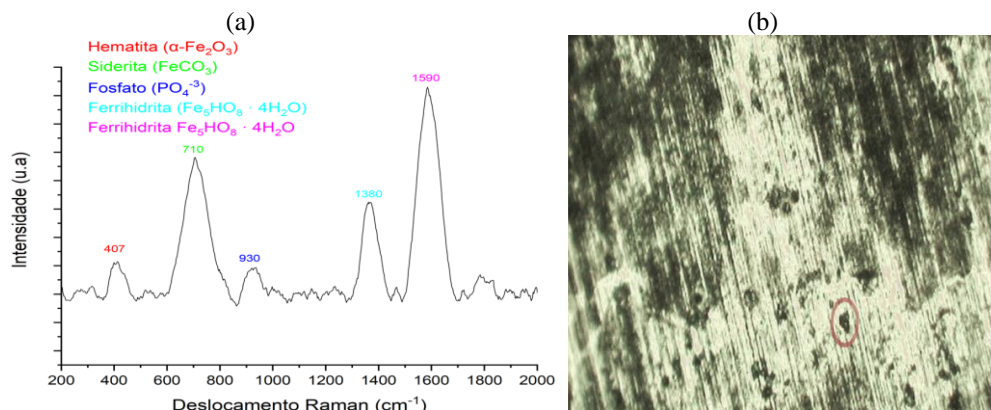
Figura 32 – Amostra PCE (imersa em solução aquosa de NaCl 3,5% com CO<sub>2</sub> saturado a 80°C):  
 a) picos característicos de espectroscopia Raman para área sem corrosão aparente e b) micrografia da amostra com destaque para o ponto de captura de espectro Raman



Fonte: elaboração própria.

O espectro da figura 33 foi capturado em uma região denominada de corrosão localizada. Seus espectros característicos identificaram óxidos e o sal (siderita) como as outras regiões da mesma amostra. No entanto, resalta-se o deslocamento Raman para o fosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), que ainda não havia sido identificado, sendo resultado, provavelmente do fosfato da composição química do material. Tal íon possivelmente se formou pela presença de fósforo na composição dos aços avaliados. No entanto, não se encontrou literatura que discutisse com propriedade a relação de picos Raman de fosfatos em aços, tendo-se apenas o seu pico característico (PARK *et al.*, 2019).

Figura 33 – Amostra PCE (imersa em solução aquosa de NaCl 3,5% com CO<sub>2</sub> saturado a 80°C):  
 a) picos característicos de espectroscopia Raman para área com corrosão localizada e b) micrografia da amostra com destaque para o ponto de captura de espectro Raman



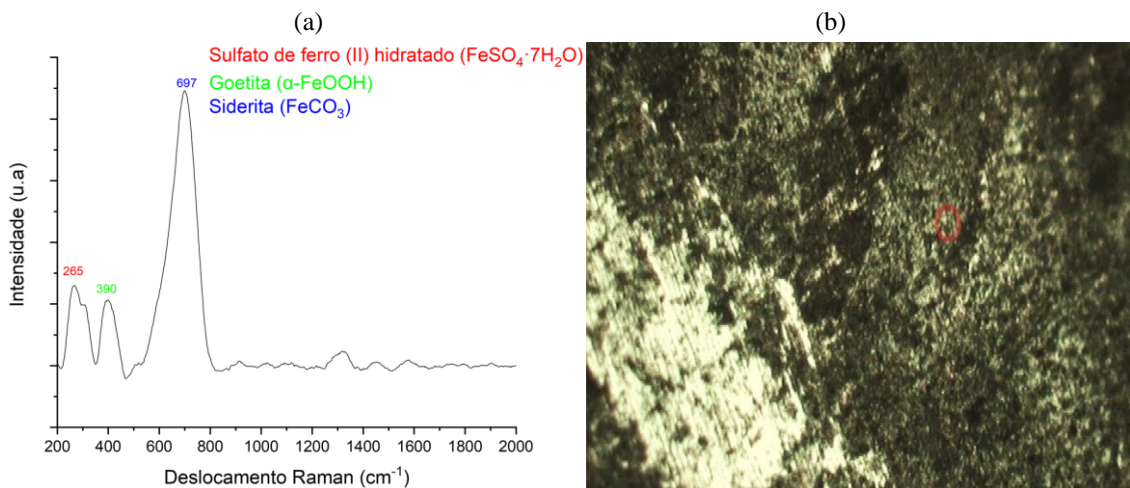
Fonte: elaboração própria.

#### 4.1.4.1.2 Amostra PCL em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

As imagens seguintes (34-36) identificam picos Raman para três regiões diferentes de uma amostra de PCL imersa em ácido sulfúrico 0,1 M em meio a CO<sub>2</sub> saturado e a 80°C.

A figura 34a possui picos para a região em que houve corrosão generalizada. A primeira análise a ser realizada trata-se das áreas de corrosão que, se comparadas à amostra imersa em NaCl, demonstraram estar mais degradadas (figura 34b), o que se repete nas áreas seguintes, figuras 35b e 36b. Ademais, foram encontrados picos Raman com presença de enxofre, identificado no primeiro pico da figura 34a. Esse sal, sulfato de ferro II hidratado (FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O), também chamado de melanterita (CHIO; SHARMA; MUENOW, 2007), é tipicamente encontrado quando aços são submetidos a condições ricas em enxofre, especialmente em meio a íons SO<sup>-4</sup> (AL-MUBARAKI; GANAHI; AL-MALWI, 2020). Não se percebeu haver relação direta entre a formação do sal (FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O) e menores taxas de corrosão, como afirmado por Ferhat (2014), já que esse sal foi encontrado em região generalizada de corrosão. Além disso, foram encontrados óxidos de goetita e siderita; essa última já encontrada na amostra anterior de PCE em NaCl.

Figura 34 – Amostra PCL (imersa em solução aquosa de 0,1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com CO<sub>2</sub> saturado a 80°C): a) picos característicos de espectroscopia Raman para área com corrosão generalizada e b) micrografia da amostra com destaque para o ponto de captura de espectro Raman

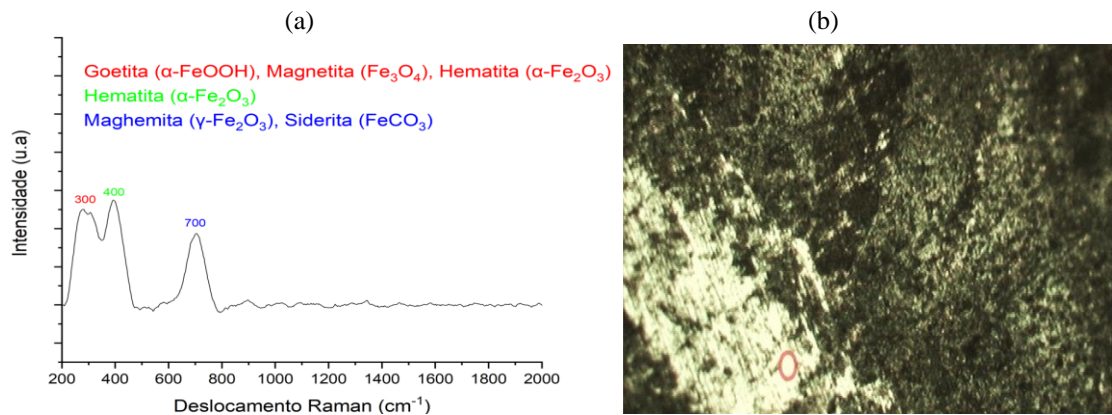


Fonte: elaboração própria.

Uma área sem corrosão aparente é identificada na figura 35b e seu picos mostrados na figura 35a. Grande parte dos picos encontrados também o foram em solução de NaCl. No

entanto, não foram detectados picos característicos de sulfatos ou outros elementos com enxofre.

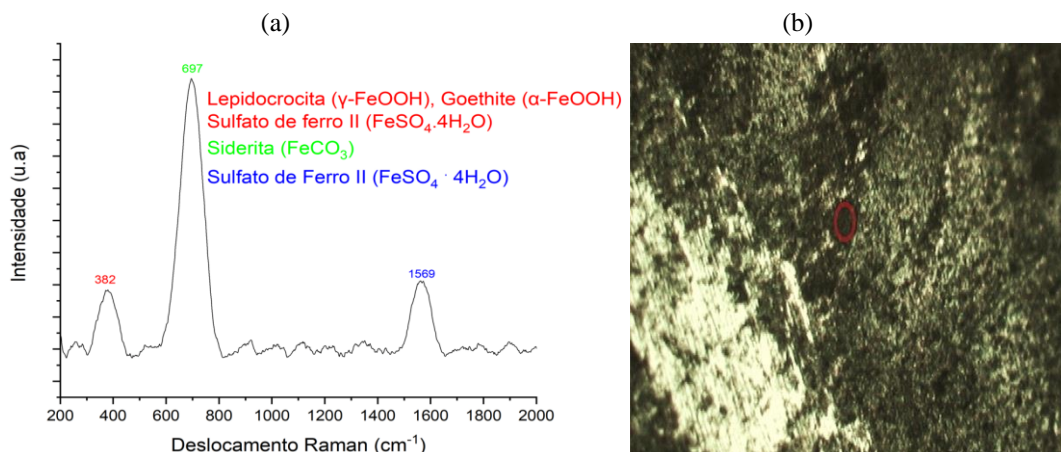
Figura 35 – Amostra PCL (imersa em solução aquosa de 0,1M de  $H_2SO_4$  com  $CO_2$  saturado a  $80^\circ C$ ): a) picos característicos de espectroscopia Raman para área sem corrosão aparente e b) micrografia da amostra com destaque para o ponto de captura de espectro Raman



Fonte: elaboração própria.

A figura 36a demonstra captura de picos Raman em uma região mais escura da figura 36b, denominada de corrosão localizada. Além dos óxidos anteriormente citados nas demais amostras, resultado da presença de íons Fe em contato com oxigênio da água, encontrou-se a siderita e o  $FeSO_4 \cdot 4H_2O$  (sulfato de ferro II tetra hidratado), como indentificado por Chio (2007). Esses resultam da combinação de  $Fe^{+2}$  com  $CO_3^{-2}$  e  $SO_4^{-2}$ , respectivamente Mishra (1997) e Al-Moubaraki (2020).

Figura 36 – Amostra PCL (imersa em solução aquosa de 0,1M de  $H_2SO_4$  com  $CO_2$  saturado a  $80^\circ C$ ): a) picos característicos de espectroscopia Raman para área com corrosão localizada e b) micrografia da amostra com destaque para o ponto de captura de espectro Raman



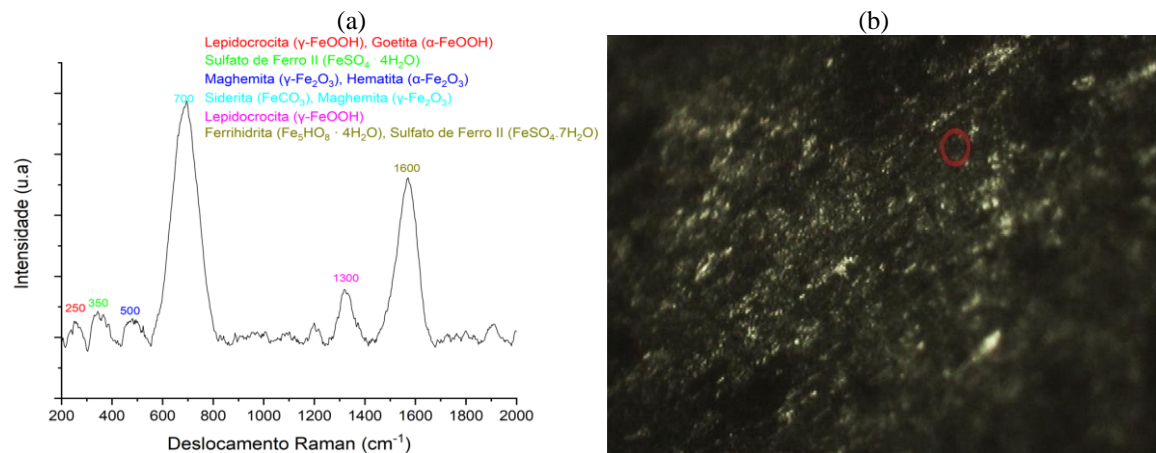
Fonte: elaboração própria.

#### 4.1.4.1.3 PCE em NaCl com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

As figuras 37-39 identificam deslocamentos Raman com suas respectivas áreas de coleta espectral para a solução imersa em solução aquosa de NaCl 3,5% com 0,1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> saturado a 80°C. As amostras se apresentaram muito mais degradadas que nas condições anteriormente avaliadas, independente do material.

A figura 37 identifica uma região de corrosão generalizada e mescla óxidos de ferro, com sais de caráter ácido (carbonato de ferro e sulfatos de ferro). Vale ressaltar que os deslocamentos Raman de maior intensidade foram aqueles citados na literatura como esperados por formarem camadas que diminuem e reduzem as velocidades de corrosão), a saber, siderita e sulfato de ferro II (LÓPEZ, 2003; PANOSSIAN, 2012).

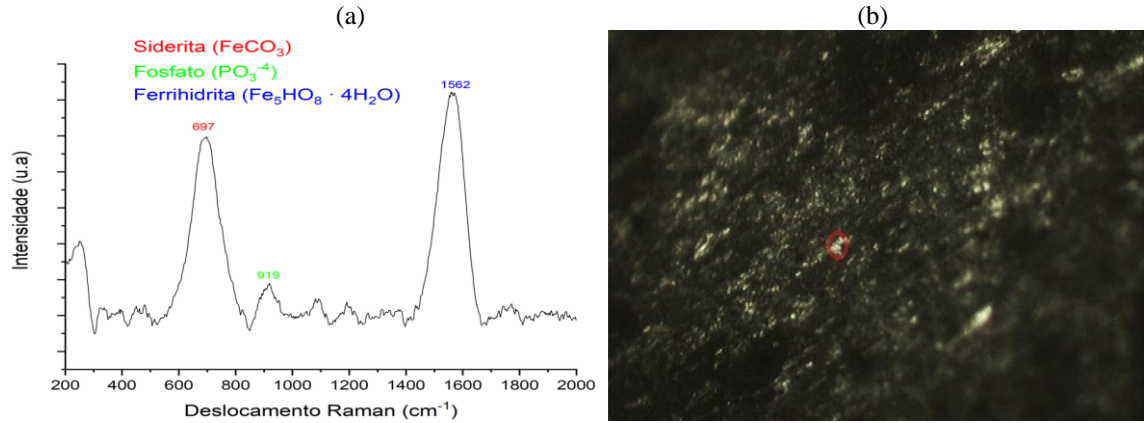
Figura 37 – Amostra PCE (imersa em solução aquosa de NaCl 3,5% com 0,1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> saturado a 80°C): a) picos característicos de espectroscopia Raman para área com corrosão generalizada e b) micrografia da amostra com destaque para o ponto de captura de espectro Raman



Fonte: elaboração própria.

Na figura 38, que representa uma área sem corrosão aparente, destaca-se o pico de fosfato. Esse íon já foi encontrado na amostra anterior de PCE, o que mostra possível tendência à formação desses íons para esta morfologia. Um contraponto é levantado nessa condição avaliada, uma vez que houve a formação de siderita em região com menor corrosão, o que leva a acreditar na influência da siderita nas reduções das taxas de densidade de corrente (DUSGTAD, 2001).

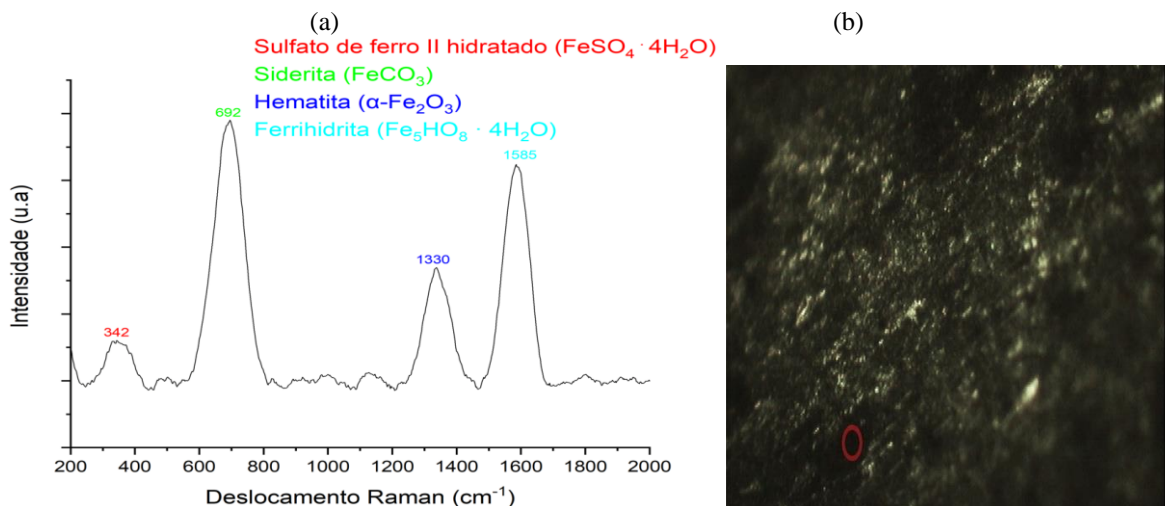
Figura 38 – Amostra PCE (imersa em solução aquosa de NaCl 3,5% com 0,1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> saturado a 80°C): a) picos característicos de espectroscopia Raman para área sem corrosão aparente e b) micrografia da amostra com destaque para o ponto de captura de espectro Raman



Fonte: elaboração própria.

Em contrapartida, a figura 39 reporta a formação de siderita e sulfato em região de corrosão localizada, indicando ausência de possível resistência à oxidação nessas regiões, o que também é confirmado pela presença de outros óxidos.

Figura 39 – Amostra PCE (imersa em solução aquosa de NaCl 3,5% com 0,1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> saturado a 80°C): a) picos característicos de espectroscopia Raman para área com corrosão localizada e b) micrografia da amostra com destaque para o ponto de captura de espectro Raman



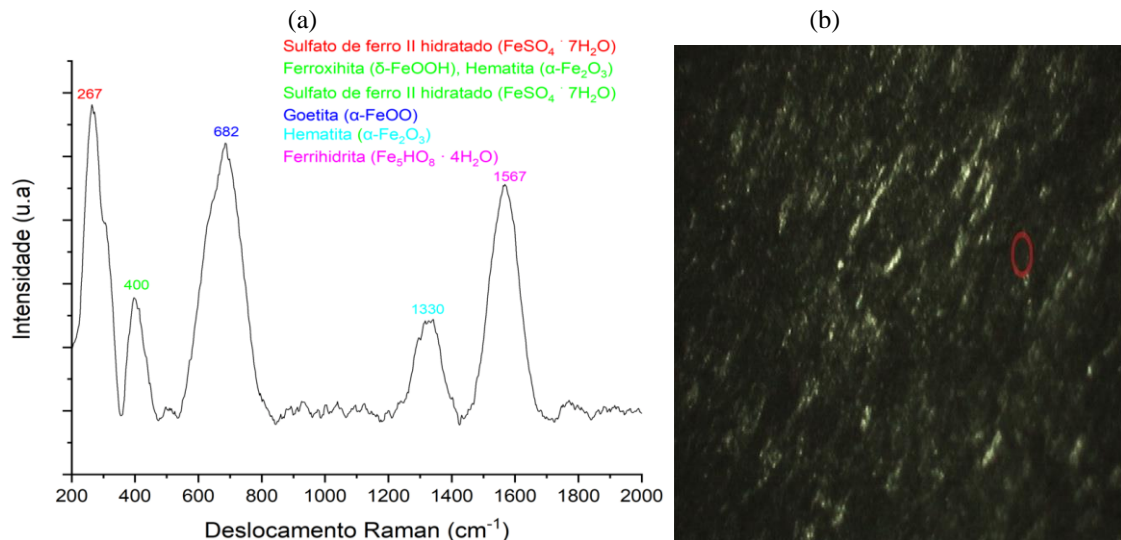
Fonte: elaboração própria.

#### 4.1.4.1.4 PCL em NaCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Para a amostra PCL, as imagens obtidas foram muito similares às aquelas obtidas para o PCE na mesma solução. Isso mostra não haver diferença visível de corrosão para as amostras avaliadas, o que confirma os resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos.

A seguir, avaliam-se os picos Raman da figura 40 em área de corrosão generalizada. Os deslocamentos com presença de melanterita são notáveis, especialmente no deslocamento de 238 cm<sup>-1</sup>, além dos outros óxidos já encontrados em outras amostras.

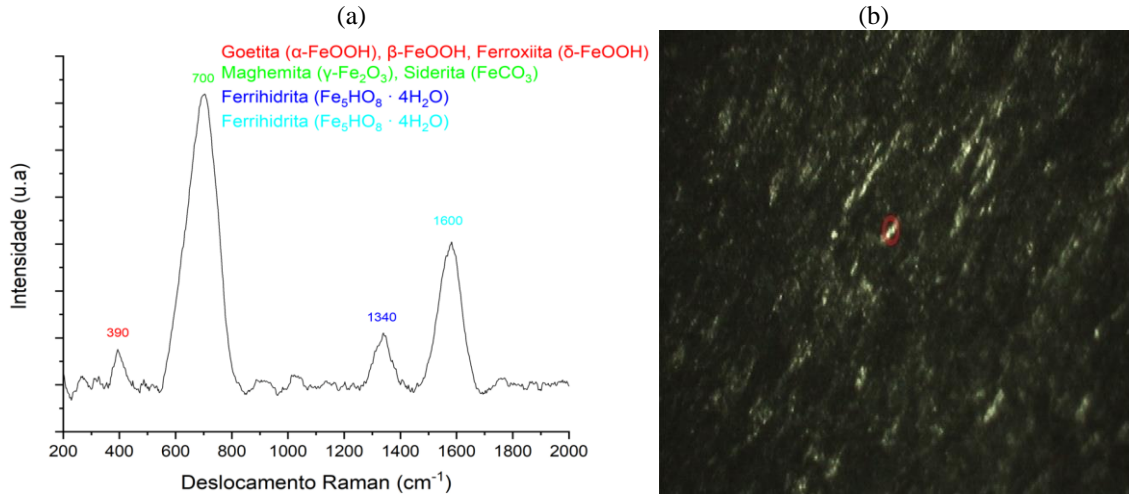
Figura 40 – Amostra PCL (imersa em solução aquosa de NaCl 3,5% com 0,1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> saturado a 80°C): a) picos característicos de espectroscopia Raman para área com corrosão generalizada e b) micrografia da amostra com destaque para o ponto de captura de espectro Raman



Fonte: elaboração própria.

A figura 41, em área sem corrosão, não apresentou presença de sulfatos, diferentemente da maioria das amostras submetidas ao meio sulfúrico. Apesar dessa ausência, um novo deslocamento Raman surgiu do óxido β-FeOOH, também denominado akaganeita.

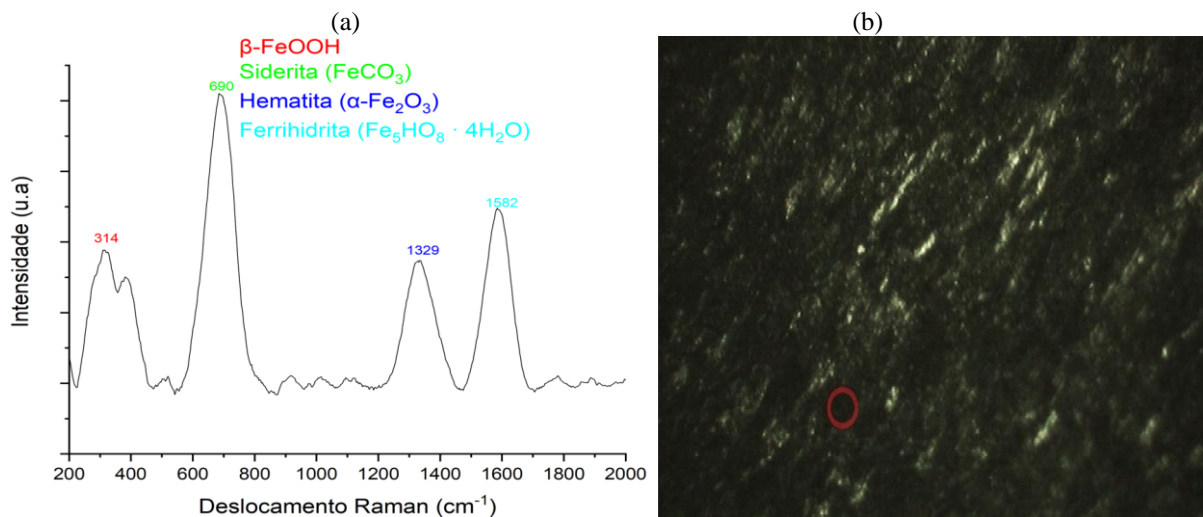
Figura 41 – Amostra PCL (imersa em solução aquosa de NaCl 3,5% com 0,1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> saturado a 80°C): a) picos característicos de espectroscopia Raman para área sem corrosão aparente e b) micrografia da amostra com destaque para o ponto de captura de espectro Raman



Fonte: elaboração própria.

Os últimos picos avaliados, na figura 42, também não apresentaram sais de sulfato. Houve também a formação de  $\beta$ -FeOOH, como afirmado em Chio (2007). O pico de maior destaque foi o de siderita com 690 cm<sup>-1</sup>.

Figura 42 – Amostra PCL (imersa em solução aquosa de NaCl 3,5% com 0,1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> saturado a 80°C): a) picos característicos de espectroscopia Raman para área com corrosão localizada e b) micrografia da amostra com destaque para o ponto de captura de espectro Raman



Fonte: elaboração própria.

## 5 CONCLUSÃO

Após os ensaios eletroquímicos e com a obtenção dos dados de OCP, I e resistência à polarização, conseguiu-se determinar quantitativamente os arames que possuíam maiores resistências à corrosão em cada condição avaliada. Assim, o arame PCE (Perlítico de Cementita Esferoidizada), em solução de NaCl, obteve maior valor de resistência à polarização na condição mais severa de corrosão. Já o arame PCL (Perlítico de Cementita Lamelar), em meio ao ácido sulfúrico, obteve maiores resultados de  $R_p$ , quando em atmosfera de  $CO_2$  e sob altas temperaturas. Na solução avaliada de número 3, contendo ácido sulfúrico e cloreto de sódio, o arame PCL se manteve como mais resistente à corrosão, o que leva a acreditar que haja uma maior tendência à morfologia de cementitas lamelares a resistirem à corrosão em meios sulfurosos, como afirmado por alguns autores.

Para a identificação de possíveis compostos que pudessem se formar sobre as superfícies dos corpos de prova, foi realizada a técnica de caracterização de espectroscopia Raman. As amostras utilizadas obtiveram resultados similares no que se refere aos óxidos e sais encontrados. O destaque se deu aos sais, pois encontrou-se siderita ( $FeCO_3$ ) e sulfato de ferro II, como previstos pela literatura. No entanto, não se pôde afirmar haver relação direta entre as morfologias das amostras e a sua tendência à formação de óxidos, diferentemente do que foi observado nos ensaios eletroquímicos. Portanto, os arames PCE, PCL e PCQ distinguiram-se nos resultados dos ensaios eletroquímicos, porém, não se pôde correlacionar as suas resistências à formação de óxidos encontrados com espectros Raman.



## **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Como sugestões para trabalhos futuros indica-se: realizar ensaios eletroquímicos de espectroscopia de impedância eletroquímica e perda de massa; aplicar diferentes tratamentos térmicos aos materiais e diferentes graus de laminação para que seja avaliada a influência desses fatores no grau de corrosão; aplicar técnicas de caracterização pré e pós-corrosão, tais como: MEV, EBSD, EDS e DRX; utilizar pressões diferentes de 1 atm para avaliar a relação desse fator na corrosão e utilizar fluxo contínuo de solução para se avaliar a influência desse fator no desgaste das amostras.

## REFERÊNCIAS

- ABREU, Eliakin Luz de. **Corrosão em armaduras de tração de dutos flexíveis em diferentes pressões parciais de H<sub>2</sub>S**. 2021. 71 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) — Escola Politécnica, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021.
- AL-MOUBARAKI, Aisha; GANASH, Aisha; AL-MALWI, Salwa. Investigation of the corrosion behavior of mild steel/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> systems. **Moroccan Journal of Chemistry**, Rabat, v. 8, n. 1, p. 264-279, 2020.
- BANAŚ, Jacek *et al.* Effect of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S on the composition and stability of passive film on iron alloys in geothermal water. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 52, n. 18, p. 5704-5714, 2007.
- BARBOSA FILHO, Olavo. **Estudo da formação de incrustações inorgânicas em membranas de nanofiltração utilizadas em processos de dessulfatação**. 2006. 210 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais e Metalurgia) — Centro de Tecnologia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- BARROS, Adriana Lopes. **Corrosão dos aços SAE 1010, API K55 e API N80 na presença de CO<sub>2</sub> em condições de armazenamento geológico de carbono**. 2015. 165 p. Tese (Doutorado Engenharia e Tecnologia de Materiais) — Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- BOUCHERIT, Nadir; HUGOT-LE GOFF, Anne; JOIRET, Suzanne. Raman studies of corrosion films grown on Fe and Fe-6Mo in pitting conditions. **Corrosion Science**, Amsterdam, v. 32, p. 497-507, 1991.
- BOTT, Ivani de Souza. **Avaliação do comportamento em corrosão dos aços API 5LX70 e API 5LX80 em meio contendo CO<sub>2</sub> por técnicas de análise superficiais e eletroquímicas**. 2006. 102f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia) — Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- BUZGAR, Nicolae; BUZATU, Andrei; SANISLAV, Ioan Vasile. The Raman study on certain sulfates. **An. Stiint. U. Al. I-Mat**, Iași, v. 55, n. 1, p. 5-23, 2009.
- CALLISTER JR, William. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- CARDOSO, Amanda da Silva. **Estudo da corrosão de ligas Fe-Cr-Mo em água artificial de tanque de armazenamento de petróleo saturada com CO<sub>2</sub>**. 2012. 50 p. Dissertação (Mestrado em Química) — Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- CARDOSO, Jorge Luiz *et al.* Corrosion behavior of austenitic stainless steels in CO<sub>2</sub>-saturated synthetic oil field formation water. **Materials Research**, Basiléia, v. 22, n. 4, p. 1-11, 2019.

CHIABERGE, Marcello (ed.). **New trends and developments in automotive system engineering**. Londres: IntechOpen, 2011.

CHIAVERINI, Vicente. **Tecnologia mecânica**. 2. ed. São Paulo: Makron Books, 1986. 3v.

CHIAVERINI, Vicente. **Aços e ferros fundidos** 7. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2008.

CHIO, Chi Hong; SHARMA, Shiv.; MUENOW, David. The hydrates and deuterates of ferrous sulfate (FeSO<sub>4</sub>): a Raman spectroscopic study. **Journal of Raman Spectroscopy**, Nova Jersey, v. 38, n. 1, p. 87-99, 2007.

COUTINHO, Thiago Monteiro Novaes Coutinho. **Análise global de configurações de dutos flexíveis flexíveis em águas profundas**. 2018. 60 p. Projeto de Graduação (Bacharel em Engenharia Mecânica) — Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/40186/40186.PDF>. Acesso em: 29 jun. 2022.

DA COSTA, Carlos Henrique Oliveira *et al.* Caracterização das Propriedades Mecânicas das Camadas de um Duto flexível. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS, 2., 2003, Rio de Janeiro. **Anais [...]**. Rio de Janeiro: ABPG/UFRJ, 2003. p. 1-6.

DAS, Sourav; BRADLEY, Paul; HALDAR, Arunansu. Medium carbon fully pearlitic steel: microstructures and properties after wire drawing. **Materials Science and Technology**, v. 35, n. 5, p. 585-595, 2019.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmen Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura-aplicação e preparação de amostras**. Porto Alegre: ediPUCRS, 2007.

DE FARIA, Dalva Lúcia Araújo; VENÂNCIO SILVA, Sérgio; DE OLIVEIRA, Múcio Tavares. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. **Journal of Raman spectroscopy**, Nova Jersey, v. 28, n. 11, p. 873-878, 1997.

DEMOULIN, Amélie *et al.* The evolution of the corrosion of iron in hydraulic binders analysed from 46-and 260-year-old buildings. **Corrosion Science**, Amsterdam, v. 52, n. 10, p. 3168-3179, 2010.

DE SOUZA CANELAS, André Luís. **Evolução da importância econômica da indústria de petróleo e gás natural no Brasil: contribuição a variáveis macroeconômicas**. 2007. 120 p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

DE WAARD, C.; MILLIAMS, Derek Edward. Carbonic acid corrosion of steel. **Corrosion**, [s.l.], v. 31, n. 5, p. 177-181, 1975.

DUBOIS, François *et al.* Raman mapping of corrosion products formed onto spring steels during salt spray experiments. A correlation between the scale composition and the corrosion resistance. **Corrosion Science**, Amsterdam, v. 50, n. 12, p. 3401-3409, 2008.

DUGSTAD, Arne; HEMMER, Hallstein; SEIERSTEN, Marion. Effect of steel microstructure on corrosion rate and protective iron carbonate film formation. **Corrosion**, [s.l.], v. 57, n. 04, 2001.

EDUOK, Ubong; SZPUNAR, Jerzy. Corrosion inhibitors for sweet oilfield environment (CO<sub>2</sub> corrosion). *In*: SAJI, Viswanathan; UMOREN, Saviour. **Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Industry**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2020. p. 177-227. cap. 7.

FANG, Haitao; BROWN, Bruce.; NEŠIĆ, Srdjan. Effects of sodium chloride concentration on mild steel corrosion in slightly sour environments. **Corrosion**, [s.l.], v. 67, n. 1, p. 015001/1-12, 2011.

FELLET, Melissa; NYBORG, Rolf. Understanding corrosion of flexible pipes at subsea oil and gas wells. **MRS Bulletin**, Basileia, v. 43, n. 9, p. 654-655, 2018.

FERHAT, Mahmoud *et al.* Corrosion behaviour of Fe-C alloys in a Sulfuric Medium. **J. Mater. Environ. Sci**, [s.l.], v. 5, n. 4, p. 1059-1068, 2014.

FOP. **Microscópio eletrônico de varredura (MEV) - JEOL JSM 5600 PV - acoplado com sistema de EDX**. Campinas: Unicamp, 2022. Disponível em: <https://www.fop.unicamp.br/index.php/pt-br/cmi-equipamentos/cmi-mev.html>. Acesso em: 14 jun. 2022.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2011.

GONÇALVES, Maria Cláudia *et al.* Avaliação eletroquímica na formação dos produtos de corrosão no aço API X65 em meios contendo CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S em diferentes temperaturas e concentrações de cloreto. *In*: INTERCORR, 6., 2018, São Paulo. **Anais [...]**. São Paulo: Associação Brasileira de Corrosão, 2018. p. 1-23. Disponível em: [https://abraco.org.br/src/uploads/intercorr/2018/INTERCORR2018\\_105.pdf](https://abraco.org.br/src/uploads/intercorr/2018/INTERCORR2018_105.pdf). Acesso em: 15 jun. 2023.

GULBRANDSEN, Egil; KVAREKVAL, Jon; MILAND, Harald. Effect of oxygen contamination on the inhibition of CO<sub>2</sub> corrosion. **Corrosion**, [s.l.], v. 61, n. 11, 2001.

HAN, Jiabin; CAREY, J. William; ZHANG, Jinsuo. Effect of sodium chloride on corrosion of mild steel in CO<sub>2</sub>-saturated brines. **Journal of Applied Electrochemistry**, Basileia, v. 41, n. 6, p. 741-749, 2011.

HEUER, Jonas.; STUBBINS, James. An XPS characterization of FeCO<sub>3</sub> films from CO<sub>2</sub> corrosion. **Corrosion science**, Amsterdam, v. 41, n. 7, p. 1231-1243, 1999.

HU, Qian *et al.* The corrosion behavior of carbon steel in CO<sub>2</sub>-saturated NaCl crevice solution containing acetic acid. **Materials and corrosion**, Nova Jersey, v. 63, n. 8, p. 720-728, 2012.

ISLAM, Aminul; FARHAT, Zoheir. Characterization of the corrosion layer on pipeline steel in sweet environment. **Journal of Materials Engineering and Performance**, Basileia, v. 24, p. 3142-3158, 2015.

JONES, Denny. **Principles and prevention of corrosion**. Nova York: Macmillan, 1992.

LI, Shengxi; HIHARA, Lloyd. A micro-Raman spectroscopic study of marine atmospheric corrosion of carbon steel: the effect of akaganeite. **Journal of The Electrochemical Society**, [s.l.], v. 162, n. 9, p. C495-C502, 2015.

LI, Yizhou *et al.* Crevice corrosion of N80 carbon steel in CO<sub>2</sub>-saturated environment containing acetic acid. **Corrosion Science**, Amsterdam, v. 112, p. 426-437, 2016.

LI, Yizhou.; GUO, Xingpeng.; ZHANG, Guoan. Synergistic effect of stress and crevice on the corrosion of N80 carbon steel in the CO<sub>2</sub>-saturated NaCl solution containing acetic acid. **Corrosion Science**, Amsterdam, v. 123, p. 228-242, 2017.

LIU, Zhenguang *et al.* Corrosion behavior of low-alloy steel used for flexible pipes exposed to seawater environment. **Materiali in tehnologije**, Ljubljana, v. 53, n. 1, p. 123-131, 2019.

LOPEZ, Damian. *et al.* The influence of carbon steel microstructure on corrosion layers: an XPS and SEM characterization. **Applied surface science**, Amsterdam, v. 207, n. 1-4, p. 69-85, 2003.

LOPEZ, Damian.; SIMISON, Silvia Noemí.; DE SANCHEZ, Susana. The influence of steel microstructure on CO<sub>2</sub> corrosion. EIS studies on the inhibition efficiency of benzimidazole. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 48, n. 7, p. 845-854, 2003.

LUNDE, Liv. How to control corrosion/erosion problems in multiphase pipelines for oil and gas. **Noregian Petroleum**, [s.l.], v. 9, p. 20-22, 1992.

MAC, Duy-Hung; SICSIC, Paul. Uncertainties propagation within offshore flexible pipes dutos flexíveis design. **Procedia engineering**, Amsterdam, v. 213, p. 708-719, 2018.

MARQUES, Davi Alves. **Efeito do tratamento térmico nas propriedades eletroquímicas e comportamento de corrosão do aço inoxidável classe 410 em solução de cloreto**. 2021. 68 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021.

MAY, Mousa. Corrosion behavior of mild steel immersed in different concentrations of NaCl solutions. **Journal of Sebha University**, Sabhā, v. 15, n. 1, p. 1-12, 2016.

MELCHERS, Robert. Development of new applied models for steel corrosion in marine applications including shipping. **Ships and Offshore Structures**, Londres, v. 3, n. 2, p. 135-144, 2008.

MENNUCCI, Marina Martins; **Avaliação da potencialidade de aditivos como inibidores de corrosão do aço carbono CA-50 usado como armadura de estruturas de concreto**. 2006. 118 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) — Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2006.

- METTLER TOLETO. **Espectroscopia raman**. Columbus: Mettler Toledo, 2022. Disponível em: [https://www.mt.com/br/pt/home/applications/L1\\_AutoChem\\_Applications/Raman-Spectroscopy.html](https://www.mt.com/br/pt/home/applications/L1_AutoChem_Applications/Raman-Spectroscopy.html). Acesso em: 15 jun. 2022.
- MISHRA, B. et al. Development of a predictive model for activation-controlled corrosion of steel in solutions containing carbon dioxide. **Corrosion**, [s.l.], v. 53, n. 11, p. 852-859, 1997.
- MÜLLER, Jan *et al.* Raman spectroscopy of siderite at high pressure: Evidence for a sharp spin transition. **American Mineralogist**, Chantilly, v. 101, n. 12, p. 2638-2644, 2016.
- MUNDRA, Shishir *et al.* Application of electrochemical methods for studying steel corrosion in alkali-activated materials. **Materials and Corrosion**, Nova Jersey, p. 988-1008, 2023.
- NAZARI, M. Honarvar; ALLAHKARAM, Saeed Reza.; KERMANI, Bijan. The effects of temperature and pH on the characteristics of corrosion product in CO<sub>2</sub> corrosion of grade X70 steel. **Materials & Design**, Amsterdam, v. 31, n. 7, p. 3559-3563, 2010.
- NEFF, Delphine *et al.* Structural characterization of corrosion products on archaeological iron: an integrated analytical approach to establish corrosion forms. **Journal of Raman Spectroscopy**, Nova Jersey, v. 35, n. 8-9, p. 739-745, 2004.
- NEFF, Delphine *et al.* Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system. **Corrosion science**, Amsterdam, v. 47, n. 2, p. 515-535, 2005.
- NEFF, Delphine *et al.* Raman imaging of ancient rust scales on archaeological iron artefacts for long-term atmospheric corrosion mechanisms study. **Journal of Raman Spectroscopy**, Nova Jersey, v. 37, n. 10, p. 1228-1237, 2006.
- OH, Sei J.; COOK, Desmond.; TOWNSEND, Herbert. Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel. **Hyperfine interactions**, Basileia, v. 112, n. 1-4, p. 59-66, 1998.
- OHTSUKA, Toshiaki. Raman spectra of passive films of iron in neutral borate solution. **Materials transactions — JIM**, [s.l.], v. 37, n. 1, p. 67-69, 1996.
- PANNONI, Fabio Domingos. **Aços estruturais**. Porto Alegre: Açominas, 2001.
- PANOSSIAN, Zehbour *et al.* Corrosão do aço-carbono em ácido sulfúrico concentrado. *In*: INTERCORR, 3., 2012, Salvador. **Anais [...]**. Salvador: Associação Brasileira de Corrosão, 2012. p. 1-24. Disponível em: [https://abraco.org.br/src/uploads/intercorr/2012/INTERCORR2012\\_56.pdf](https://abraco.org.br/src/uploads/intercorr/2012/INTERCORR2012_56.pdf). Acesso em: 10 jun. 2023.
- PANOSSIAN, Zehbour *et al.* Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid: a review. **Corrosion Science**, Amsterdam, v. 58, p. 1-11, 2012.
- PARK, Yeonju *et al.* Investigation of the phase transition mechanism in LiFePO<sub>4</sub> cathode using in situ Raman spectroscopy and 2D correlation spectroscopy during initial cycle. **Molecules**, Bethesda, v. 24, n. 2, p. 291, 2019.

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO (PUC-Rio). **Voltametria**. Rio de Janeiro: Sistema Maxwell, 2022. Disponível em: [https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/14472/14472\\_2.PDF](https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/14472/14472_2.PDF). Acesso em: 15 jun. 22.

RODRIGUES, Tania Regina Schmitz de Azevedo. **Corrosão do aço API5L X65 por CO<sub>2</sub>**: propriedades dos filmes de produtos de corrosão em pressões subcríticas e supercríticas. 2016. 132 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

SANTOS, Cristiane Frauches dos. **Síntese e avaliação experimental e teórica da atividade anticorrosiva de cloridratos de 4-fenil-5-(X-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas**. 2013. 168 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2013.

SHEIKH, Ali. Effect of Microalloying with Ti on the Corrosion Behaviour of Low Carbon Steel in a 3.5 wt.% NaCl Solution Saturated with CO<sub>2</sub>. **Archives of Foundry Engineering**, Varsóvia, v. 2023, n.1, p. 5-10, 2023.

SILVA; Amanda Van-Geem Adeodato; MOZART, Patricia Camelo. **Formação da camada de carbonato de ferro (FeCO<sub>3</sub>) na corrosão com dióxido de (CO<sub>2</sub>)**. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: [https://www.pucRio.br/ensinopesq/ccpg/pibic/relatorio\\_resumo2015/relatorios\\_pdf/ctc/DEMA/DEQM-Amanda%20Van-Geem%20e%20Mozart.pdf](https://www.pucRio.br/ensinopesq/ccpg/pibic/relatorio_resumo2015/relatorios_pdf/ctc/DEMA/DEQM-Amanda%20Van-Geem%20e%20Mozart.pdf). Acesso em: 22 jun. 2022.

SILVA, André Luiz Vasconcelos da Costa e.; MEI, Paulo Roberto. **Aços e ligas especiais**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

SILVA, Pedro. *et al.* The effect of oxygen on the CO<sub>2</sub> corrosion of tensile wires in simulated annulus environments of flexible pipes. **Materials and Corrosion**, Nova Jersey, v.73, p. 669-686, 2022.

SIMPSON, Lin.; MELENDRES, Carlos. Surface-Enhanced Raman Spectroelectrochemical Studies of Corrosion Films on Iron in Aqueous Carbonate Solution. **Journal of the Electrochemical Society**, [s.l.], v. 143, n. 7, p. 2146, 1996.

SOUZA, Amanda *et al.* Medidas de potencial de circuito aberto: um experimento para o ensino de eletroquímica. *In*: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE BIOQUÍMICA, 32., 2009. **Anais [...]**. Fortaleza: Sociedade Brasileira de Química, 2009. p. 756-760.

STANSBURY, Ele Eugene; BUCHANAN, Robert Angus. **Fundamentals of electrochemical corrosion**. Detroit: ASM international, 2000.

TAGLIARI, Mariana dos Reis *et al.* Tensile armor wires submitted to slow strain rate tests in a corrosive environment and cathodic protection: a comparison between two different microstructures. **Materials Research**, Basiléia, v. 22, n. 3, p. 1-11, 2019.

THERMO FISHER. **Energy-dispersive X-ray spectroscopy**. Waltham: Thermo Fisher Scientific, 2022. Disponível em: <https://www.thermofisher.com/br/en/home/materials-science/eds-technology.html> Acesso em 15 jun. 2022.

THIBEAU, Richard J.; BROWN, Chris W.; HEIDERSBACH, Robert H. Raman spectra of possible corrosion products of iron. **Applied spectroscopy**, [s.l], v. 32, n. 6, p. 532-535, 1978.

VERMA, Chandrabhan *et al.* Corrosive electrolytes. **International Journal of Corrosion and Scale Inhibition**, [s.l], v. 9, n. 4, p. 1261-1276, 2020.

XIA, Zhiyue; CHOU, Kuo-Chen; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Zuzanna. Pitting corrosion of carbon steel in CO<sub>2</sub>-containing NaCl brine. **Corrosion**, [s.l], v. 45, n. 8, p. 636-642, 1989.

XU, Minghe *et al.* Effect of pressure on corrosion behavior of X60, X65, X70, and X80 carbon steels in water-unsaturated supercritical CO<sub>2</sub> environments. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, Amsterdam, v. 51, p. 357-368, 2016.

ZHOU, Yang *et al.* Corrosion control of mild steel in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution by benzimidazole and its derivatives: an experimental and theoretical study. **RSC advances**, [s.l], v. 7, n. 39, p. 23961-23969, 2017.