

WALDIR LUIZ CARLOS DE MIRANDA JUNIOR

Corrosão por CO₂ em tecnologia de captura e armazenamento de carbono

Santos
2019

WALDIR LUIZ CARLOS DE MIRANDA JUNIOR

Corrosão por CO₂ em tecnologia de captura e armazenamento de carbono

Monografia de Trabalho de Formatura
apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Bacharelado em Engenharia
de Petróleo

Orientador: Prof. Dr. Jean Vicente Ferrari

Santos
2019

WALDIR LUIZ CARLOS DE MIRANDA JUNIOR

Corrosão por CO₂ em tecnologia de captura e armazenamento de carbono

Monografia de Trabalho de Formatura
apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Bacharelado em Engenharia
de Petróleo

Orientador: Prof. Dr. Jean Vicente Ferrari

Santos
2019

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

Catálogo-na-publicação

Miranda, Waldir

Corrosão por CO₂ em tecnologia de captura e armazenamento de carbono / W. Miranda -- São Paulo, 2019.

47 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo.

1. Corrosão por CO₂ 2. Estado Supercrítico I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo II. t.

RESUMO

A mudança climática global se tornou um dos maiores problemas ambientais enfrentados pela comunidade mundial. Neste cenário, a tecnologia de captura e armazenamento de carbono (CCS) é considerada uma das principais soluções para a redução da concentração do CO₂ na atmosfera. Para se realizar o transporte e o armazenamento de maneira mais segura e eficiente, o dióxido de carbono é transportado em estado supercrítico por meio de dutos de aço-carbono ou ligas mais resistentes à corrosão. O fluido capturado das plantas industriais possui diversas impurezas junto com o CO₂ como água, oxigênio, metano, óxidos de nitrogênio e enxofre, entre outros. O CO₂ puro não corrói as estruturas de aço, no entanto, pode se tornar um agente corrosivo na presença de impurezas, principalmente a água. Este trabalho realiza uma revisão na literatura com o objetivo de avaliar o processo de corrosão quanto à presença de impurezas e quanto a composição da liga metálica utilizada nos dutos dedicados ao transporte. Por meio da análise crítica de trabalhos da literatura foi possível verificar que as especificações máximas exigidas em termos da concentração de água no CO₂, para ligas de aço carbono são muito rigorosas em comparação com os resultados atualmente apresentados pelos autores Y.Hua *et al* (2015), H. Morland *et al.*(2016), Y. Zhang *et al* (2011) e Yevtushenko *et al.* (2013), e que, as ligas metálicas mais nobres podem ser uma alternativa para as instalações de CCS próximas dos locais de armazenamento o que dispensaria um processamento mais rigoroso do CO₂.

Palavras-Chave: Corrosão. CO₂ supercrítico. Captura e armazenamento de carbono. Teor de água.

ABSTRACT

Global climate changes have become one of the biggest environmental problems facing the global community. In this scenario, carbon capture and storage (CCS) technology are considered one of the main solutions for the reduction of CO₂ concentration in the atmosphere. To carry out transport and storage more safely and efficiently, carbon dioxide is transported in supercritical state using steel alloys or corrosion resistant alloys pipelines. The fluid captured from industrial plants has several impurities along with CO₂ such as water, oxygen, methane, oxides of nitrogen and sulfur, among others. Pure CO₂ does not corrode steel structures. However, it can become a corrosive agent in the presence of impurities, especially water. This work reviews the corrosion process regarding the presence of impurities and the composition of the metal alloy applied in the pipelines dedicated to transportation. Through the literature review, it was possible to verify that the maximum specifications required in terms of CO₂ water concentration for carbon steel alloys are very strict in comparison with the results currently presented by the authors Y. Hu et al (2015), H. Morland et al (2016), Y. Zhang et al (2011) and Yevtushenko et al. (2013), and that the noblest metal alloys may be an alternative to CCS installations near storage sites which would require more stringent processing of CO₂.

Keywords: Corrosion. Supercritical CO₂. Carbon capture and storage. Water content.

SUMÁRIO

1	Introdução	07
2	Objetivo.	09
3	Metodologia	10
4	Fundamentação	10
4.1	Estado supercrítico	10
4.2	Fontes de CO ₂ na tecnologia CCS	12
4.3	Processo de Corrosão pelo CO ₂	15
5	Revisão da literatura	19
5.1	Métodos de captura do CO ₂	19
5.2	Fatores importantes que influenciam a corrosão pelo CO ₂ em estado supercrítico	24
5.3	Análise quanto ao material da tubulação.	31
6	Discussão	36
7	Conclusão	39

1. Introdução

Com a expansão da economia em um âmbito global, a demanda por combustíveis fósseis tem aumentado continuamente levando à emissão de grandes quantidades de gases que intensificam o efeito estufa [1]. O dióxido de carbono (CO_2) tem sido o composto de maior relevância para o aumento da temperatura média do planeta, tendo sua principal fonte com a combustão de combustíveis fósseis [2] ligados ao transporte, à geração de energia e calor e à processos industriais. Ao longo dos últimos anos as fontes alternativas, como solar, eólica, geotérmica, biomassa e ondas, evidenciaram uma boa evolução na geração de energia, porém ainda não são suficientes para suprir a demanda de energia atual [3].

A mudança climática global se tornou um dos maiores problemas ambientais enfrentados pela comunidade mundial, o que leva pesquisadores a buscarem diversas formas de reduzir a intensificação deste [4]. Neste cenário, a tecnologia de captura e armazenamento de carbono (CCS, na sigla em inglês) é considerada uma das principais soluções para a redução da concentração de CO_2 na atmosfera [5], pois é uma solução a curto e médio prazo para a redução da emissão de gases do efeito estufa para atmosfera enquanto as tecnologias para fontes alternativas estão sendo desenvolvidas. [6]

Setores industriais e políticos ao redor do mundo têm dado atenção especial ao CCS, por este lidar com o efeito estufa sem impor mudanças drásticas na política de combustíveis fósseis [7].

Segundo a *Global CCS Institute* o método CCS é definido como “um conjunto integrado de tecnologias que têm como objetivo evitar que grandes quantidades de dióxido de carbono (CO_2), provenientes dos combustíveis fósseis, sejam liberadas na atmosfera, reduzindo os impactos do efeito estufa” [8]. O método consiste em três etapas: separar o CO_2 da fonte, transportar por meio de tubulações ao local de armazenamento e depositar em formações geológicas, como reservatórios de óleo e gás, regiões com camadas de carvão, domos de sal ou aquíferos [9]. O CO_2 capturado também pode ser utilizado como método de recuperação avançado, a partir da injeção em reservatórios de petróleo com o objetivo de melhorar a recuperação do campo e aumentar a sua vida útil, método conhecido como EOR- CO_2 (do inglês, Enhanced Oil Recovery) [10].

O transporte do dióxido de carbono pode ser praticada por dutos, navios, tanques, trens, caminhões. Porém, na logística em larga escala, associado à produção de CO_2

em usinas de energia e outras atividades industriais, apenas os dutos e os navios apontam para uma opção viável [11].

Para se realizar o transporte e o armazenamento de maneira mais eficiente no ponto vista financeiro e de segurança, o dióxido de carbono é transportado por meio de dutos de aço e em seu estado supercrítico [12], é preferível efetuar o transporte nestas condições, pois no estado supercrítico o CO_2 assume uma fase densa, com densidade semelhante à fase líquida da água, porém sua viscosidade continua aproximadamente equivalente a do CO_2 no estado gasoso. Assim, o volume transportando por unidade será maior e a perda de pressão ao longo do percurso será menor se comparado ao transporte no estado gasoso [6].

O fluido capturado das plantas industriais contem diversas impurezas junto com o CO_2 supercrítico como, água (H_2O), oxigênio (O_2), nitrogênio (N_2), metano (CH_4), argônio (Ar), inclusive alguns elementos tóxicos como óxidos de enxofre (SO_x) e nitrogênio (NO_x), cujas quantidades e tipos variam de acordo com o método de captura utilizado e do tipo de combustível que foi alimentado. Entre esses componentes a água é o maior problema, pois a sua presença é capaz de causar ataques de corrosão na tubulação durante o transporte, devido à dissolução do CO_2 na fase aquosa e a formação do ácido carbônico [13, 14].

No âmbito do cenário para o transporte de CO_2 supercrítico e CSS, muitos trabalhos focaram na taxa de corrosão por CO_2 em estado supercrítico na presença de tipos e concentrações diferentes de impureza, incluindo a água. Outros autores enfatizaram a comparação da taxa de corrosão entre diversas ligas metálicas sob determinadas condições fixas de CO_2 supercrítico. Isto se deve ao fato de as pesquisas em relação à taxa de corrosão por CO_2 em estado supercrítico no processo de CCS ainda estarem em desenvolvimento.

2. Objetivo

Este trabalho objetiva abordar a corrosão por dióxido de carbono (CO_2) em estado supercrítico em dutos dedicados ao transporte de CO_2 para aplicações de captura e armazenamento deste gás. Por meio da análise crítica de trabalhos da literatura, serão explorados os efeitos que alguns fatores-chave exercem sobre a corrosão de estruturas ou equipamentos envolvidos, principalmente com relação à: (i) presença e concentração de impurezas (incluindo a água), provenientes dos métodos de processamento deste gás disponíveis e (ii) ao desempenho dos materiais metálicos quando expostos a este meio específico. Como resultado, espera-se dar uma contribuição com relação à: relevância que o meio de exposição (CO_2 supercrítico com ou sem contaminantes), os materiais metálicos a serem empregados e o processo adotado no processamento do gás exercem sobre os custos do projeto (despesas de capital e operacional).

3. Metodologia

No método científico de pesquisa, a abordagem metodológica é usualmente dividida em três tipos: empírica, teórico-empírica e teórica. As pesquisas com viés empírico constituem da reprodução de experimentos, controle e sistematização de dados empíricos através de análises estatísticas, com o objetivo de buscar descrever e explicar os fenômenos, por meio das relações entre eles. Os estudos com metodologia teórico-empírico não se baseiam tanto em métodos estatísticos para descrever os resultados, porém privilegiam estudos teóricos e a análise de documentos. Já no estudo com abordagem teórica, a confirmação dos resultados obtidos é realizada através de resultados de outras pesquisas e de argumentação lógica, baseado em pesquisas teóricas e bibliográficas [15].

Este trabalho é realizado a partir de uma abordagem teórica que conta com uma análise crítica de trabalhos publicados em bases de dados de caráter mais científico, como a Science Direct, e de bases de dados de caráter mais tecnológico, como Onepetro, além de livros. O trabalho está estruturado de acordo com os seguintes tópicos: introdução, objetivo, metodologia, fundamentação, estudo da arte, discussão, conclusão e referências bibliográficas.

4. Fundamentação

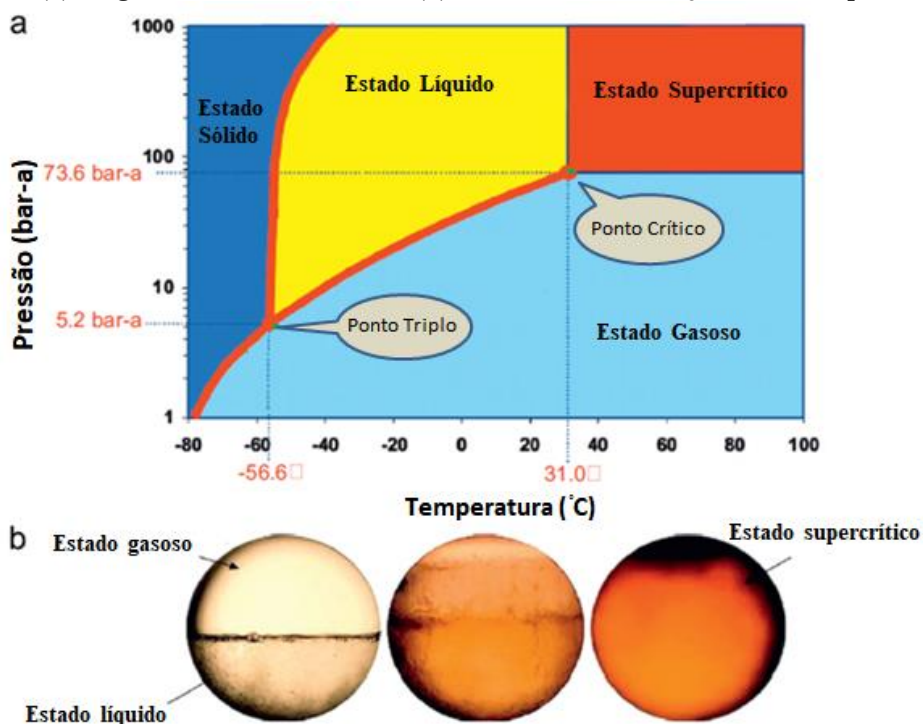
4.1. Estado supercrítico

Um composto atinge o estado de fluido supercrítico quando sua pressão e temperatura estão acima de seus respectivos valores supercríticos. No caso do dióxido de carbono, o mesmo alcança este estado a partir de pressão e temperatura superior a 73,6 bar e 31°C, respectivamente [16], enquanto que a água possui um ponto crítico mais elevado, atingindo este ponto somente à pressão de 220,89 bar e 374°C [17], como demonstrado nas Figuras 1-a e 2. Portanto, no estado supercrítico do CO₂, a água se apresenta em seu estado líquido.

Os fluidos supercríticos manifestam características peculiares que os tornam especiais, como por exemplo, o dióxido de carbono apresenta densidade próxima do estado líquido e coeficiente de viscosidade e difusão próximas do estado gasoso, atingindo um caráter denso como mostrado na Figura 1-b. Estes atributos são facilitadores em instalações de CCS, tanto no transporte, devido a sua densidade que faz com que o volume transportado

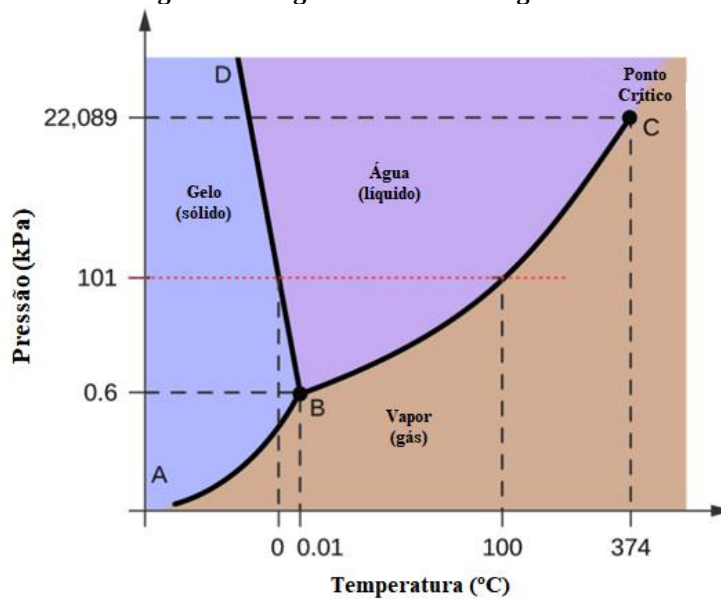
por unidade seja maior, como no armazenamento, pois são capazes de penetrar mais na matriz sólida devido à tensão superficial e viscosidade desprezível [18].

Figura 1 - (a) Diagrama de fases CO_2 P-T e (b) Fases de transformação do CO_2 supercrítico.



Fonte: Zhu *et al.* (2012) adaptado [19].

Figura 2 - Diagrama de fases da água P-T.

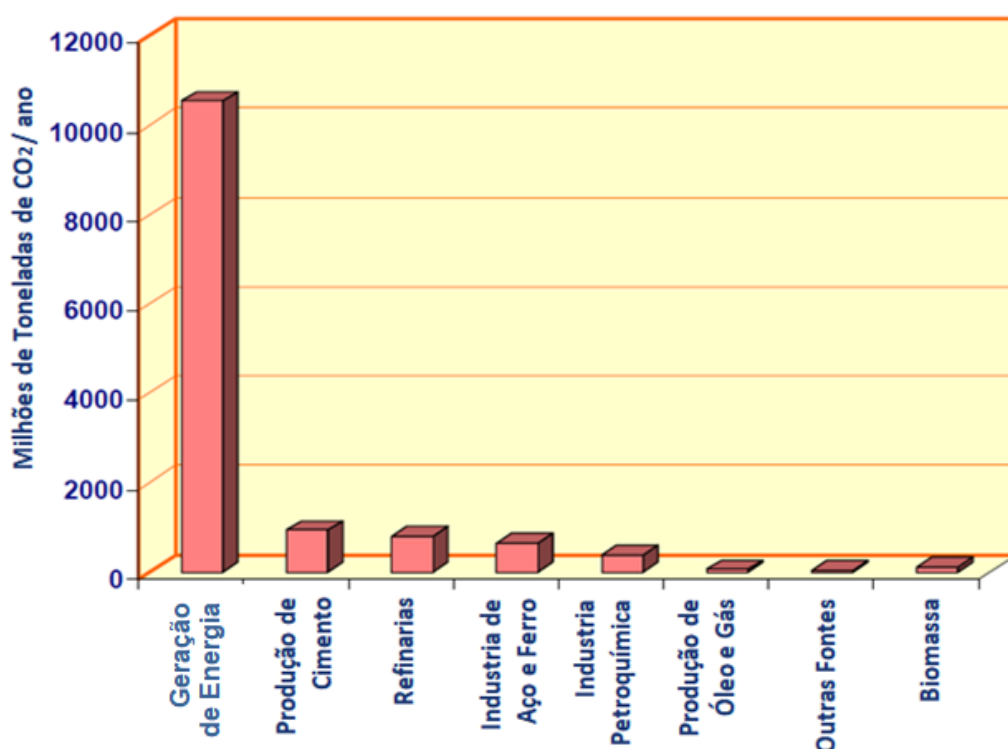


Fonte: [17] adaptado.

4.2. Fontes de CO₂ na tecnologia do CCS

O dióxido de carbono ou gás carbônico (CO₂) surge principalmente pela combustão de combustíveis fósseis (gás natural, carvão e petróleo) nas atividades humanas em diferentes setores industriais. Fabricação de cimento, biomassa, refinarias são exemplos de processos industriais que contribuem com a produção do CO₂ antropogênico. A Figura 3 apresenta diferentes setores industriais responsáveis pela produção do principal gás intensificador do efeito estufa, indicando que o setor de geração de energia é o encarregado pela maior parte da emissão [20].

Figura 3 - Perfil por indústria de grandes fontes de CO₂



Fonte: IPCC (2007) adaptado [20].

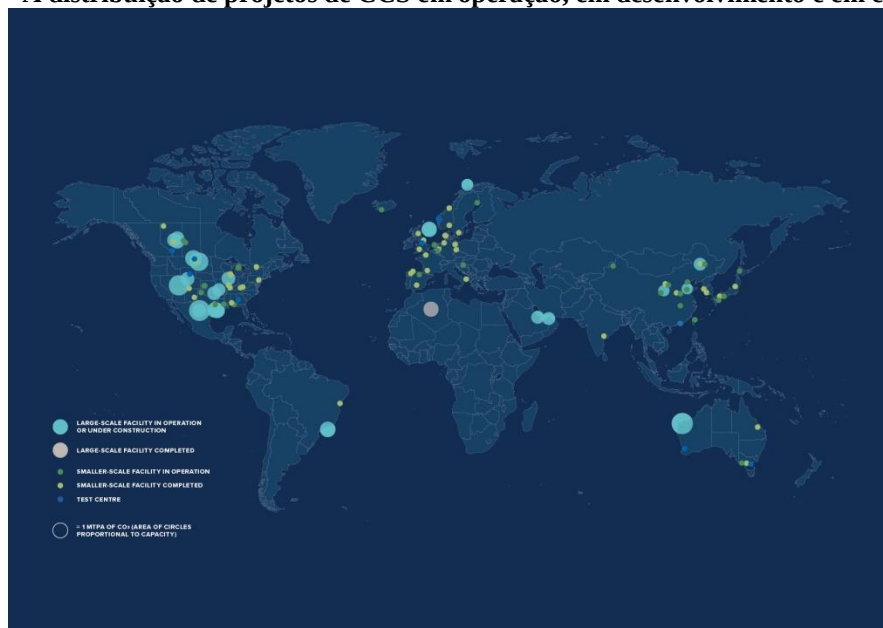
Segundo a Global CCS Institute até 2018, 19 usinas de CCS de grande escala já estão em plena operação, 5 estão sob construção e 19 avançaram para a fase de desenvolvimento, totalizando 43 projetos de captura e armazenamento de carbono em larga escala pelo mundo. Atualmente as 19 instalações são capazes de capturar até 40 milhões de toneladas de carbono da atmosfera por ano. Os Estados Unidos lideram o mercado com 6 instalações em operação, seguidos por Canadá e China com 3, Noruega com 2 e Brasil,

Arábia Saudita, Emirados Árabes Unidos e Coréia com apenas 1 instalação em operação em grande escala, como mostrados na Figura 4 [8].

São considerados de grande escala os sistemas de CCS com capacidade de captura de até 800.000 toneladas de CO₂ por ano para plantas industriais à base de carvão, ou até, pelo menos, 400.000 toneladas para outros processos industriais que emitem CO₂, como o processamento de gás natural [8].

A Tabela 1 apresenta com mais detalhes os projetos de CCS em operação, mostrando a localização, processo industrial, a tecnologia de captura e destino dado ao CO₂. Analisando-a é possível notar que a maioria dos sistemas de CCS são utilizados em usinas de carvão para a geração de energia elétrica, e o CO₂ sequestrado tem como destino a injeção em reservatório de petróleo, para serem utilizados em métodos de recuperação avançado (CO₂-EOR, na sigla em inglês), para aumentar a vida útil e a recuperação do campo.

Figura 4 - A distribuição de projetos de CCS em operação, em desenvolvimento e em construção.



Fonte: Global CCS Institute [8].

No Brasil há duas instalações de captura e armazenagem de dióxido de carbono, uma unidade de larga escala, localizada no pré-sal da Bacia de Santos, atuando no campo de Lula e de Sapinhoá, projeto operado pela Petrobras por meio dos FPSO's Cidade Angra dos Reis, Cidade Paraty e Cidade São Paulo, com capacidade de captura de até 2,5 milhões de toneladas por ano [21]. A outra instalação está localizada na Bahia, no campo de Buracica. Foram construídos 70 km de dutos para coletar o CO₂ produzido pela Fábrica de Fertilizantes (FAFEN) e pela empresa petroquímica (OXITENO) em Camaçari, com destino

ao campo de Buracica, onde são injetadas até 36 mil toneladas de CO₂ por ano, evitando sua emissão para a atmosfera e aumentando a produção do poço [22]. Sendo ambos os projetos de CCS o gás carbônico é aplicado exclusivamente como método de recuperação avançado nos reservatórios.

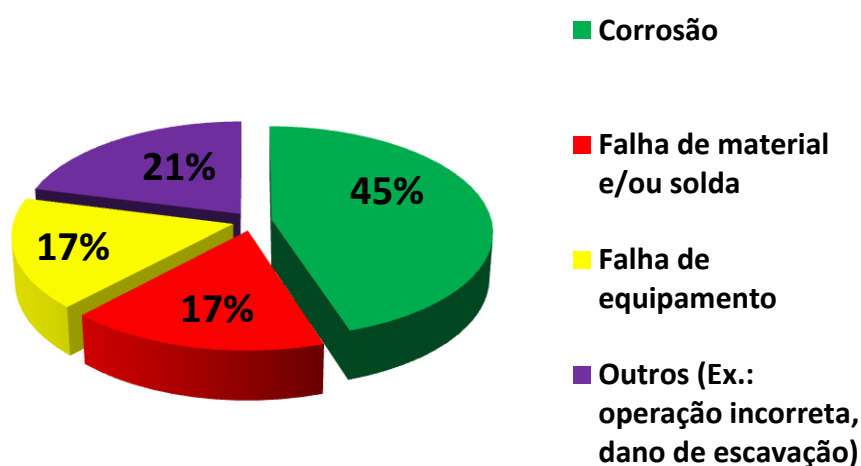
Tabela 1 - Plantas industriais de CCS em operação.

Nome do Projeto	Localização	Processo Industrial	Processo de Captura	Destino do CO ₂	Capacidade de Captura	Distância de dutos	Referências
Kemper County	EUA	Geração de Energia	Pré-Combustão	EOR	3 M Toneladas/ano	96 Km	[23, 24]
Petra Nova	EUA	Geração de Energia	Pós-Combustão	EOR	1,4 M Tonelada/ano	132 Km	[23, 24]
Century Plant	EUA	Processamento de Gás Natural	Pré-Combustão	EOR	8,4 M Toneladas/ano	160 Km	[24]
Indústria de Illinois	EUA	Biomassa	Pós-Combustão	Aquífero	1 M Toneladas/ano	-	[24]
Coffeyville	EUA	Produção de Fertilizantes	Pré-Combustão	EOR	1 M Toneladas/ano	112 Km	[24]
Val Verde Gas Plant	EUA	Processamento de Gás natural	Pré-Combustão	EOR	0,5 M Toneladas/ano	132 Km	[23, 24]
Boundary Dam	Canadá	Geração de Energia	Pós-Combustão	EOR	1 M Toneladas/ano	66 Km	[23, 24]
Quest	Canadá	Geração de Energia	Pós-Combustão	Aquífero	1 M Toneladas/ano	65 Km	[24]
Weyburn-Midale	Canadá	Produção Química	Pré-Combustão	EOR	3 M Toneladas/ano	330 Km	[24]
Yanchang	China	Geração de Energia	Pré-Combustão	EOR	0,44 M Toneladas/ano	140 Km	[25]
Shengli	China	Produção Química	Pós-Combustão	EOR	0,5 M Toneladas/ano	83 Km	[23]
Jilin	China	Processamento de Gás Natural	Pré-Combustão	EOR	0,4 M Toneladas/ano	-	[23]
Korea CCS-1	Coréia	Geração de Energia	Oxi-Combustão	Aquífero ou Reservatório de Gás	0,44 M Toneladas/ano	-	[23]
Al Reyadah	Emirados Árabes	Produção de Aço	Pós-Combustão	EOR	0,5 M Toneladas/ano	50 Km	[24]
Uthmaniyah	Arábia Saudita	Geração de Energia	Pré-Combustão	EOR	0,6 M Toneladas/ano	85 Km	[24]
Pré-sal Bacia de Santos	Brasil	Processamento de Gás Natural	Pré-Combustão	EOR	2,5 M Toneladas/ano	FPSO	[21, 24]
Snøhvit	Noruega	Processamento de Gás Natural	Pré-Combustão	EOR	0,7 M Toneladas/ano	153 Km	[24]
Sleipner	Noruega	Processamento de Gás Natural	Pré-Combustão	EOR	1 M Toneladas/ano	-	[24]
Gorgon	Austrália	Processamento de Gás Natural	Pré-Combustão	Aquífero	1,0 – 2,5 M Toneladas/ano	9 Km	[24]

4.3. Processo de Corrosão pelo CO₂

A corrosão é um dos grandes obstáculos operacionais enfrentados pela indústria do petróleo. Seu controle e gerenciamento são ações vitais para o sucesso de um projeto do ponto de vista econômico e de segurança. De acordo com Kermani (2003), as falhas por corrosão, em sua maioria devido à presença do dióxido de carbono, são responsáveis por 25% de todos os incidentes de segurança na indústria do petróleo [26]. A Det Neorske Veritas (DNV) analisou todos os relatos de incidentes relacionados ao transporte de CO₂ em tubulações, entre o período de 1986 até 2008. Os 29 casos estão resumidos na Figura 5, adaptada da pesquisa de Johnson *et al* (2009), os quais indicam que a corrosão é a principal adversidade no transporte de CO₂ [27].

Figura 5 - Conjunto de falhas ocorridas em sistemas de tubulação de transporte por CO₂ nos Estados unidos.



Fonte: Johnson *et al.* (2008) adaptado [27].

A corrosão pode se manifestar de várias formas. De acordo com seus agentes, como, por exemplo, a corrosão por CO₂ (*sweet corrosion*), corrosão por H₂S (*sour corrosion*) e a corrosão por oxigênio, sendo estas as formas mais frequentes encontradas nas operações de produção e injeção em poços de petróleo. E de acordo com a morfologia de ataque, atuam na forma de corrosão uniforme (generalizada), corrosão em camadas (mesa) ou corrosão localizada (pites) [26], sendo este último o tipo mais complicado de ataque de corrosão por CO₂, devido à dificuldade de previsão, mesmo em condições de baixa pressão que é amplamente estudado [28].

A intensidade destes tipos de corrosão dependerá das condições operacionais, sendo influenciadas principalmente por fatores como pH, temperatura, pressão, presença de impurezas e velocidade do fluxo, os quais serão detalhados mais a seguir.

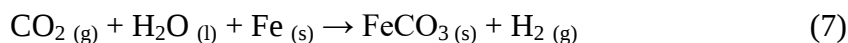
Para as tubulações de injeção, somente a corrosão geral é tolerada, independente do material utilizado, já a corrosão localizada deve ser evitada, pois reduz a vida útil do material [29].

O CO₂ seco não corrói as tubulações de aço, no entanto, pode se tornar corrosivo devido à presença de impurezas, principalmente água, SO₂, NO_x, H₂S e O₂ [30]. A água é o grande vilão nas operações de transporte de hidrocarbonetos e deve ser removida em níveis de se evitar a formação de hidratos, congelamento e até mesmo corrosão [31].

O processo característico de corrosão por CO₂ é composto pela dissolução do CO₂ em água formando ácido carbônico (1), em equilíbrio com o íon bicarbonato e carbonato (3), pelas reações catódicas de redução do ácido carbônico em íons bicarbonato (2) e de redução de íons hidrogênio (4). A reação anódica é representado pela reação (5) de dissolução do ferro. A reação (6) representa a precipitação de carbonato de ferro [32].

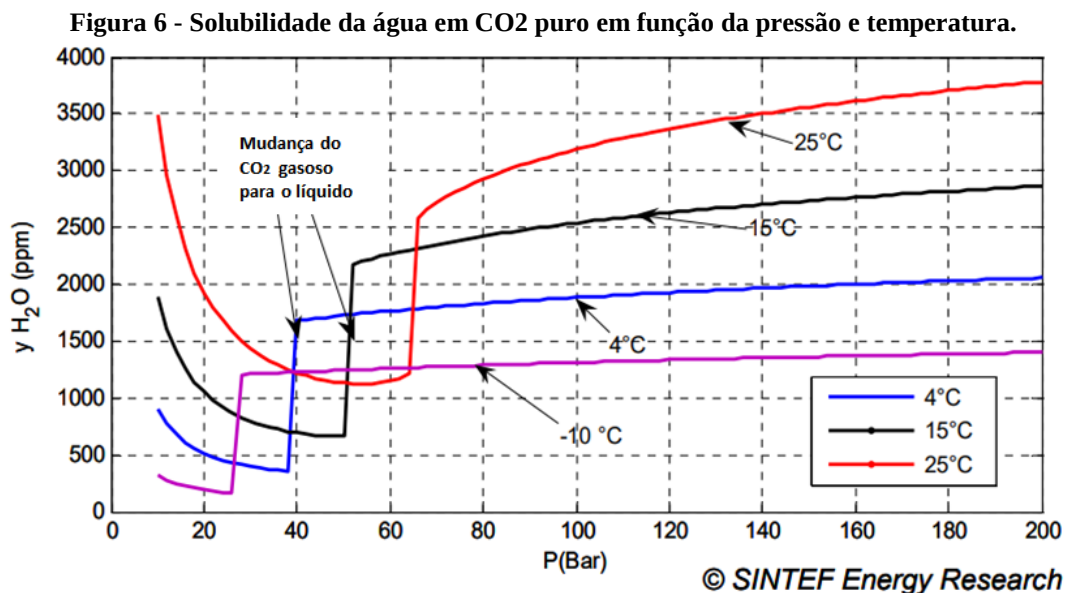


Desta maneira, a reação de corrosão por CO₂ pode ser resumida da seguinte forma [32]:



A água é o principal fator para a integridade da tubulação. O CO₂ úmido é altamente corrosivo e representa uma ameaça aos dutos. Assim, a presença de água em CO₂ deve ser controlada e não deve ultrapassar o ponto de orvalho nas condições operacionais, a ponto de evitar a presença de água no estado líquido. A ocorrência de corrosão interna pode causar danos à estrutura e reduzir vida útil da rede de tubulação, que deve ser de 40 anos. A

Figura 6 apresenta a solubilidade da água em CO₂ puro em função da pressão e temperatura para CO₂ até estado líquido [33].



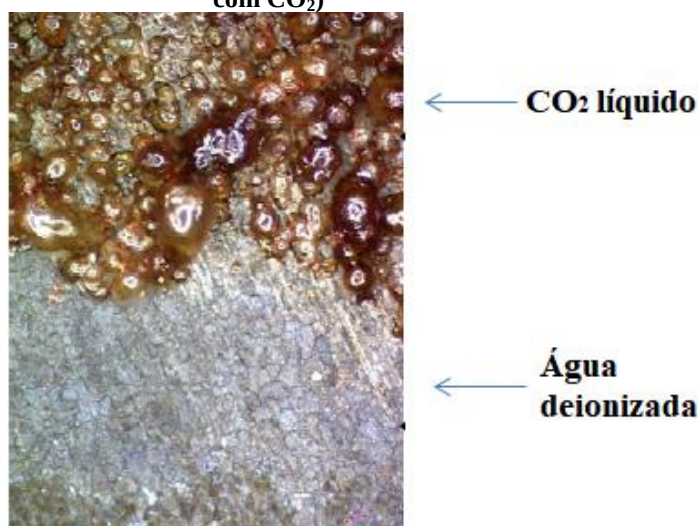
Fonte: Austegard *et al.* (2006) adaptado [33].

Com relação à corrosão pelo CO₂ em estado supercrítico, ela pode ocorrer em dois cenários. O primeiro refere-se a abordagem deste trabalho no qual o CO₂ é utilizado em tecnologia de CCS: o dióxido de carbono é a fase predominante e a água é o agente contaminante, cuja concentração está na faixa que varia de 20 ppmv a 650 ppmv [34]. Cenário semelhante já foi abordado por McGrail e colaboradores [35], que realizaram testes do comportamento corrosivo de um aço carbono lixado num reator contendo CO₂ líquido e com contaminações de água da ordem de 610 ppm e 998 ppm, na pressão parcial na ordem de 62,5 bar e temperatura de 22°C. Neste, os autores mencionam que solubilidade da água no CO₂ líquido é de aproximadamente 1.100 ppm, de acordo com estudos de Spycher e colaboradores¹ (2003, apud McGrail, 2009), para enfatizar esta contaminação de água está totalmente dissolvida no CO₂ líquido. No caso do teste contendo contaminação de 610 ppm de água, nenhuma corrosão foi detectada mesmo após 42 dias de teste, o que não ocorreu na outra condição de teste contendo 998 ppm de água dissolvida, no qual produtos de corrosão foram observados após 21 dias de teste. No caso do resultado do teste com contaminação de 998 ppmv de água, os autores enfatizam que a corrosão pode ocorrer na ausência de água dissolvida (água livre) no CO₂ líquido.

¹ N. Spycher, K. Pruess and J. Ennis-King, *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 (2003) 3015-3031.

O segundo cenário pode ocorrer durante a produção de petróleo em reservatórios ricos em CO_2 , pela injeção de CO_2 , ou até mesmo para um caso de transporte de CO_2 com elevada contaminação de água, onde a presença de água pode ser maior em relação ao cenário anterior e, portanto, excedendo sua solubilidade neste gás, o que muitos autores atribuem a nomenclatura de água livre, conforme mencionado no parágrafo anterior. McGrail e colaboradores [35] mencionam que o CO_2 em estado supercrítico em todas as faixas de temperatura e pressão relevantes ao sequestro geológico de CO_2 é menos denso que a fase aquosa (por exemplo, uma salmoura). Continuando seu trabalho experimental, os autores utilizando um reator injetaram CO_2 líquido e água deionizada líquida. O CO_2 em estado líquido se situou acima da fase aquosa, assim como demonstrada na Figura 7. Nestas condições, os autores mencionam que a densidade deste CO_2 líquido era de 751 kg/m^3 .

Figura 7 - Experimento com CO_2 líquido (saturado com água) e água deionizada (provavelmente saturada com CO_2)



Fonte: McGrail *et al.* (2009) adaptado [35].

Da Figura 7, já após 48 horas de teste, verificou-se uma intensa corrosão na fase contendo CO_2 líquido saturado com água, enquanto a fase aquosa ficou protegida, apesar de estar saturada de CO_2 . Com relação ao cenário anterior, o ataque ao aço-carbono foi mais rápido e intenso. Provavelmente neste caso está envolvida uma célula de concentração, no qual a fase aquosa se tornou o catodo (maior condutividade e maior disponibilidade de H^+ , reagente catódico) e, a fase com CO_2 líquido o anodo (menor condutividade e menor disponibilidade de H^+ , reagente catódico, devido a menor presença de água). Börner *et al.* realizando experimentos laboratoriais para estudar os efeitos do CO_2 nas propriedades elétricas da água contida em meio poroso para aplicações do CO_2 em CSS, citam que o CO_2

supercrítico puro na pressão de 130 bar e temperatura de 50°C, possui uma condutividade de $9,6 \times 10^{-3} \mu\text{S/cm}$ [36]. Como referência, mesmo em condições ambientes, convém citar que a água deionizada possui uma condutividade da ordem de $0,1 \mu\text{S/cm}$ [37].

Para finalizar, convém mencionar que McGrail e colaboradores [35] também consideraram o primeiro cenário descrito (CO_2 líquido contendo somente água saturada, ou seja, sem água livre), entretanto, na presença de contaminação com H_2S (8,2 MPa a 24°C na presença de 408 ppm de H_2O e 321 ppm de H_2S). Neste caso, o aço carbono testado foi designado como sendo o X70 (lixado ou jateado com areia). Após 48 dias de exposição, na amostra de aço carbono X70 lixada a corrosão foi mais pronunciada na parte inferior. Por outro lado, a amostra jateada apresentou intenso ataque uniforme sobre toda a superfície. Estes resultados indicam o importante efeito do estado da superfície do metal e da presença de contaminação para além da H_2O . No caso do teste anteriormente citado, contendo contaminação de 610 ppm de água, nenhuma corrosão foi detectada mesmo após 42 dias de teste, o que não foi o caso quando da presença do H_2S .

5. Revisão da literatura

5.1. Métodos de captura do CO_2

O dióxido de carbono pode ser produzido em grandes quantidades por diversos setores industriais importantes, como em usinas termelétricas, na produção de aço, na fabricação de produtos químicos e petroquímicos, na produção de cimento e na purificação de gás natural [4].

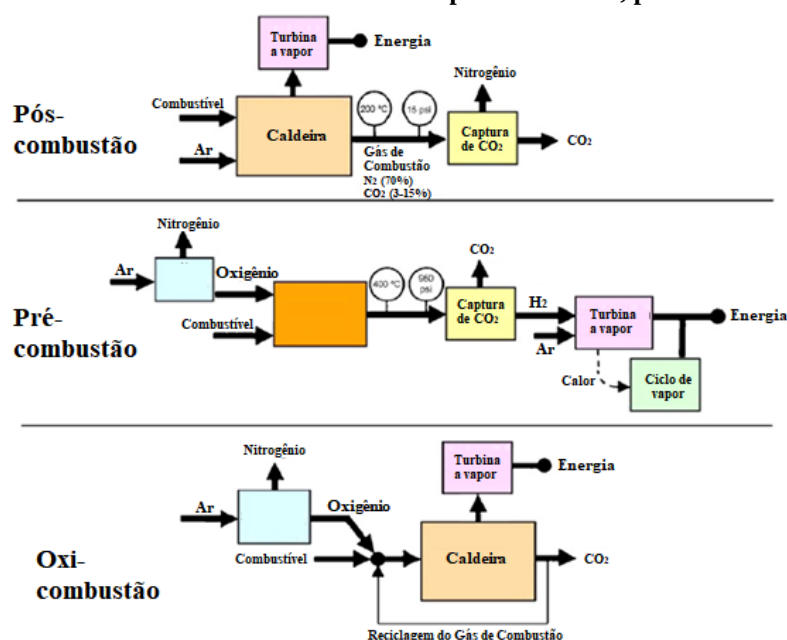
Além disso, segundo a Administração de Informação sobre Energia (EIA), um terço das emissões de CO_2 nos Estados Unidos é proveniente de usinas termoelétricas e com o crescimento da economia global a demanda por energia elétrica irá continuar crescendo e segundo estimativa, pode aumentar em até 40% nos próximos 25 anos, nos Estados Unidos [38].

O objetivo da etapa de captura é produzir um fluxo com alta concentração de CO_2 que esteja apropriado para o transporte até o local de armazenamento, com um baixo teor de impureza a fim de minimizar a corrosão no gasoduto [39].

Há três formas de se realizar a captura de dióxido de carbono em plantas industriais e usinas de energia: a pré-combustão, em que o combustível é gasificado, produzindo uma mistura chamada *syngas* (gás de síntese), composto basicamente por hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO). Logo após, o CO é convertido em CO_2

produzindo mais hidrogênio, assim o processo efetua a separação do CO_2 antes de ocorrer a combustão do combustível primário e o H_2 separado pode ser utilizado com combustível; a pós-combustão, processo mais utilizado na captura de CO_2 , em que remove-se o CO_2 dos gases produzidos depois da combustão de um combustível primário (carvão, gás natural, petróleo ou biomassa) na presença de ar. O nitrogênio (N_2) e o dióxido de carbono (CO_2) são seus principais produtos da combustão, sendo o CO_2 presente em baixa concentração (3-15% vol.); e a oxi-combustão, que ao invés de se utilizar o ar, usa o oxigênio puro com comburente, produzindo gases compostos principalmente por CO_2 , com uma concentração elevada de aproximadamente 80%, e H_2O , no entanto essa tecnologia exige a presença de um equipamento de separação do oxigênio do ar, processo este que demanda um alto custo energético [22, 38]. Todos os métodos estão indicados na Figura 8.

Figura 8 - Diagrama de blocos ilustrando os sistemas de pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão.



Fonte: Figueroa *et al.* (2005) adaptado [38].

A determinação de qual método será empregado na planta industrial varia de acordo com a fonte de CO_2 [40]. A composição de CO_2 pelos métodos de pós-combustão e oxi-combustão diferem significativamente dos processos de pré-combustão em relação ao tipo e quantidade de impurezas presentes. Pelo método de pós-combustão, SO_x e NO_x são impurezas importantes presentes, enquanto o oxigênio é uma impureza importante nos métodos de oxi-combustão [41].

Em grande parte dos casos, as tecnologias de captura permitem obter níveis altos e semelhantes de pureza, o que as diferem, em questão de resultados, é quanto a presença de impurezas e componentes residuais, devido ao tipo de material na alimentação (fonte) e as tecnologias de separação, como solventes, utilizadas [42].

Tomando como base o projeto CarbonNet, rede CCS que está sendo construído na Austrália para coletar CO₂ proveniente de um complexo de projetos em Victoria Valley, que contém um dos maiores depósitos de carvão do mundo, comparou-se os métodos de captura e as impurezas resultantes, que serão descritas a seguir [42]:

- A tecnologia de captura de pós-combustão produz fluxos de CO₂ com alto nível de umidade, em torno de 5% em peso, antes da compressão. Após a compressão, os níveis de umidade diminuem para a ordem de 2.200 ppmv, porém ainda continuam elevados e dependendo das condições operacionais, podendo estar acima do ponto de orvalho, formando água em estado líquido, dessa forma, dependendo da liga metálica utilizada na tubulação, exigiria mais um processo de secagem; em relação às impurezas SO₂, NO_x e H₂S, a pós-combustão atinge baixos valores, em torno de 10 ppmv – 100 ppmv, que estaria de acordo com o teor máximo recomendado.
- Na captura por oxi-combustão, alimentado a base de carvão, produz-se um gás de combustão muito úmido, com até 20% de água, o qual também exigiria um processo de secagem; devido a uma temperatura de combustão mais elevada, a presença de NO_x foi um pouco superior se comparado aos outros métodos; quase todo o enxofre presente no carvão é convertido em SO₂, produzindo uma concentração de até 2.000 ppmv, acima das especificações recomendadas.
- Por último, a captura por pré-combustão, que em carvão, atinge concentrações baixas de umidade, até 100 ppmv, e apresenta baixas concentrações de impurezas como SO₂, NO_x e H₂S, no entanto, apresenta alta concentração de monóxido de carbono (CO). Neste sentido, este método isolado de captura proporcionaria um meio contendo o gás CO₂ menos agressivo em relação à corrosão.

Segundo estudo de viabilidade realizado por Harkin (2017) neste projeto do CarbonNet, os projetos localizados em Victoria Valley utilizariam a captura pelos métodos de pré-combustão ou pós-combustão. O processo de oxi-combustão não é considerado devido ao seu custo de processamento [42].

Assim, a expectativa é que após o processo de captura o CO₂ alcance níveis de pureza acima de 97,5% em volume e as especificações dos limites de impurezas proposta durante o estudo de viabilidade está apresentado na Tabela 2 [42].

Atualmente não há uma legislação que estabeleça especificações mínimas para a qualidade do gás no transporte de CO₂ para CCS, e caso sejam estabelecidas, tais exigências possam variar de acordo com a área de operação. Nos Estados Unidos são estabelecidas diretrizes de negócios para qualidade do gás transportado, que variam dependendo do acordo especificado entre as empresas geradoras de CO₂ [41].

Tabela 2 - Especificações dos principais componentes.

Componentes	Unidade	Limite
CO₂	Mín. % Volume	97,5
N₂	Máx. % Volume	0,8
Ar	Máx. % Volume	0,2
H₂	Máx. % Volume	0,8
H₂O	Máx ppmv	100
O₂	Máx ppmv	200
CH₄	Máx ppmv	500
SO₂	Máx ppmv	200
NO_x	Máx ppmv	200
H₂S	Máx ppmv	200
CO	Máx. % Volume	0,2
Outros	Máx. % Volume	2

Fonte: Harkin *et al.*(2017) adaptado [42].

Segundo a pesquisa realizada pela DYNAMIS, para se atingir os requisitos máximos para a composição do fluxo de CO₂ devem-se levar em conta os limites de segurança e toxicidade, a durabilidade da infraestrutura e o uso eficaz. O resultado encontrado está descrito na Tabela 3 com as recomendações de qualidade, levando em conta uma indústria de geração de energia e produção de hidrogênio [41].

Os requisitos de composição do gás gerado na captura variam de acordo com as diferentes etapas da cadeia de CCS, como transporte e armazenamento, além de depender do combustível utilizado e da tecnologia de separação implementada [43].

Com relação à contaminação com oxigênio (O₂), da Tabela 3, verifica-se um teor de contaminação recomendado significativamente menor para o uso em operações EOR

em relação ao armazenamento em aquífero, provavelmente porque contaminações mínimas de oxigênio na produção de petróleo podem acelerar processos corrosivos [44].

Tabela 3 - Recomendação de qualidade do CO₂, segundo DYNAMIS.

Componentes	Concentração recomendada
CO ₂	> 95,5%
H ₂ O	500 ppmv
O ₂	Aquífero: < 4% Vol. (40,000 ppmv) EOR: 100 ppmv – 1.000 ppmv
CH ₄	Aquífero: < 4% Vol. EOR: < 2% Vol.
SO _x	100 ppmv
NO _x	100 ppmv
CO	2.000 ppmv
H ₂ S	200 ppmv
N ₂ , Ar, H ₂ (Gases não condensáveis)	< 4% Vol.

Fonte: De Visser *et al.* (2008) adaptado [41].

Sabe-se que é possível atingir um fluxo de CO₂ com quase 100% de pureza no processo de captura e condicionamento de gás. Contudo isso requereria equipamentos mais avançados, o que poderia gerar uma perda de produção e eficiência da usina, além de tornar o processo mais custoso e até mesmo inviável. Dessa forma, na maioria dos casos, é preferível ter especificações menos rigorosas a fim de reduzir os custos em equipamentos e energia [31]. O propósito é reduzir a concentração de impurezas no fluxo capturado para níveis razoáveis de transporte e armazenamento e satisfazer determinações ambientais e legais [3]. Segundo Peter Radgen (2009), processos de pré e pós-combustão são capazes de atingir níveis de pureza com até 95% de CO₂ sem gastos elevados de energia [45]. Enquanto Fu e Gundersen (2011) atingiram 96% com técnica de oxi-combustão [46].

Baseado na proposta apresentada pela Comissão Européia (2008) e posteriormente alterada pelo Comitê Ambiental, a pureza dos gases gerados para o transporte e armazenamento do CCS não deve ser inferior a 95%, o qual vem sendo seguido pela maioria dos projetos implementados na Europa [45].

De forma geral, a escolha da tecnologia de captura de dióxido de carbono depende do tipo de combustível, da composição do gás de combustão e dos requisitos do usuário final. A seleção da tecnologia para captura também depende do nível de pureza

desejada para o transporte e armazenamento em formações geológicas. Os tipos e a concentração de impurezas implicam diretamente na escolha da liga metálica para o transporte do CO₂. Logo, os processos de captura de dióxido de carbono e sua implementação variam de planta para planta [6].

Do ponto de vista do processo de captura, é preferível limites de menores de purezas, pois isso proporcionaria mais opções de design e uma operação mais flexível, o que resultaria em custos de captura menores. No entanto, analisando do ponto de vista do projeto como um todo, a escolha do método não é tão simples assim, pois a transmissão de um fluido mais impuro exigirá liga metálica mais resistente. Assim, em cada caso deve ser realizado um estudo de viabilidade para identificar as opções mais viáveis economicamente [42].

5.2. Fatores importantes que influenciam a corrosão pelo CO₂ em estado supercrítico

O gás formado após a etapa de captura pode conter diversos tipos de impurezas, dependendo da tecnologia e do processo aplicado. Como exemplo, as Tabelas 2 e 3 (pág. 22) apresentam alguns valores de referência para os limites máximos permitidos das contaminações. Atualmente, ainda não estão totalmente esclarecidos os efeitos das impurezas nas propriedades dos materiais sob as condições de operação do CCS [6], por isso, os limites máximos das impurezas que influenciam o comportamento corrosivo dos materiais ainda não estão muito bem definidos. Adicionalmente, outros fatores como pressão, tempo de exposição e temperatura também podem influenciar os processos corrosivos.

A seguir será descrito alguns dos fatores importantes que são capazes de influenciar na taxa de corrosão por CO₂ nas tubulações de transmissão no CCS.

- **Água (H₂O)**

A água é o principal componente contaminante na mistura, pois é ela que torna o fluxo de CO₂ um agente corrosivo. O limite de umidade presente no CO₂ varia muito e resulta principalmente a partir da quantidade de impurezas presente no fluido. Por exemplo, quanto maior a quantidade de diferentes componentes como metano (CH₄) e dióxido de enxofre (SO₂), menor será a solubilidade da água no CO₂ e, conseqüentemente, menor deverá ser o limite de água. O mesmo vale para a situação oposta, quanto maior a pureza do fluido, maior será a solubilidade da água, o que permitirá uma presença maior de água como

contaminante no fluxo de CO₂. De acordo com a literatura esse limite de umidade varia de 20 ppmv até 650 ppmv, com exceção do projeto de Sleipner, na Noruega, o qual realiza o transporte com o CO₂ saturado de água utilizando ligas metálicas resistentes à corrosão nas tubulações de transporte [34].

Quando o CO₂ atinge seu estado supercrítico há uma alteração na sua interação com a água, ou seja, a solubilidade do gás carbônico na água não acompanha a lei de Henry. Embora muitos estudos tenham sido feitos para modelar a solubilidade mútua de CO₂ e água a altas pressões, não há nenhuma tentativa de prever a química da água em pressões elevadas [47]. Assim, como a solubilidade da água no dióxido de carbono está relacionada com o potencial corrosivo do líquido, é de extrema importância a determinação da solubilidade destes agentes.

Segundo Choi e Nesic (2009), para o transporte de CO₂ a alta pressão, o fluido deve ser desidratado para eliminar o risco de corrosão. No entanto, quando realizado em grande escala, não se torna um processo prático à secagem suficiente do fluido e é inevitável a presença de uma pequena porção de água líquida. Além disso, o processo de secagem do CO₂ irá exigir aquisição de novos equipamentos, aumentando os gastos com CAPEX (do inglês, capital expenditure) e OPEX (operational expenditure) [47].

No futuro, mais casos de corrosão poderão surgir, quando o uso dos reservatórios de petróleo esgotados ou aquíferos forem utilizados para armazenagem do CO₂. Pois a utilização de tubulações pré-existentes, antes utilizadas por plataformas antigas, será necessário efetuar a secagem da tubulação para evitar a presença de água dissociada do CO₂, no entanto, como dito anteriormente, este é um processo caro [48].

De acordo os experimentos realizados por Zhang et al. (2012) e Wang et al. (2004), a corrosão por CO₂ em estado supercrítico possui exatamente os mesmos mecanismos da corrosão por CO₂ em baixa pressão [32, 49], sendo assim, seguindo as mesmas equações (2)-(6) que foram apresentadas no item 4.3.

Zeinas Abbas *et al* (2013) analisaram a presença de água como impureza no CO₂ durante a etapa de captura. A pesquisa foi realizada com base em duas instalações, uma usina de combustão de carvão com tecnologia de pré-combustão e uma usina de gás natural que utiliza a pós-combustão como método de captura. O objetivo do estudo é determinar e avaliar a concentração de água, como impureza em 3 (três) situações diferentes, o caso base (sem desidratação), o caso de desidratação leve e o caso de desidratação completa, e mensurar os custos de CAPEX e OPEX de processamento do CO₂ em cada caso [50].

O caso de desidratação completa busca atingir limites mais rigorosos, com baixa concentração de água (50ppmv). Já a desidratação leve tem como objetivo alcançar limites menos rigorosos, com teor de água próximo de 400ppmv, e por último têm-se o processo sem desidratação, que possui quantidade de água um pouco mais elevada, em torno de 7.000 ppmv, concentração superior à solubilidade da água em CO₂ em estado supercrítico [50].

Como resultado, Abbas *et al.* (2013) mostrou que no caso da fonte a base de carvão, o processo de desidratação completa ocasionou em um incremento de aproximadamente 23% no custo total se comparado com o caso base (sem desidratação), enquanto na indústria de gás natural, o aumento foi ainda maior, acima de 30%. Este resultado se deve ao fato de que a processamento do CO₂ exige a aquisição de diversos equipamentos para desidratação, desoxigenação e compressão, enquanto para o caso base consiste apenas na compressão. Além disso, para a redução da concentração de água para níveis menos rigorosos (400 ppmv), o custo total do processamento corresponde à metade do incremento do custo da purificação completa. Isto demonstra que um regime menos rigoroso em termos da contaminação com água, pode proporcionar uma economia volumosa no custo de um projeto de CCS [50]. Entretanto, as especificações menos rigorosas devem ser acompanhadas de materiais mais resistentes contra a corrosão.

- Efeito do Metano (CH₄)

Outra impureza que pode influenciar as características do CO₂ para o CCS, é a presença do metano (CH₄). Substancia essa que geralmente está presente nos processos de captura de CO₂ provenientes da combustão do gás natural. A participação do CH₄ reduz a solubilidade da água no CO₂ podendo ocasionar na formação de água dissociada, conseqüentemente a formação do ácido carbônico, capaz de promover corrosão na liga metálica [48].

- Efeito da camada de FeCO₃

Na corrosão por CO₂ (*sweet corrosion*), quando as concentrações dos íons Fe²⁺ e CO₃²⁻ excedem o limite de solubilidade na solução aquosa, ocorre a precipitação e formação do carbonato de ferro (FeCO₃), como já descrito na equação (6) do item 4.3, formando uma camada superficial, no ponto de corrosão, que pode ser protetora e controlar a taxa de corrosão do aço [51].

A eficiência de proteção da camada de FeCO_3 está vinculada com as condições termodinâmicas e cinéticas de precipitação do sal e da presença de impurezas no fluido transportado. Assim quanto maior for a taxa de precipitação de FeCO_3 , maior será a espessura e a densidade do filme, ao fato que a formação de uma camada menos porosa e mais densa leva à proteção do aço e consequentemente à redução da corrosão, e caso contrário, a obtenção de uma camada de carbonato de ferro porosa, formará uma película instável e não protetora [51].

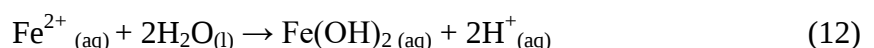
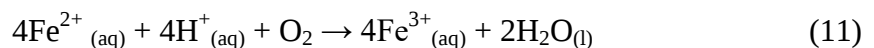
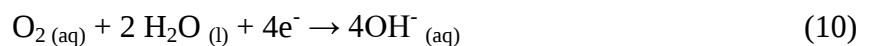
Visto que, no início da formação da camada do FeCO_3 , na superfície do aço há corrosão sob a película de carbonato de ferro, há a geração de um espaço vazio entre a película e o aço, logo em seguida o vazio é preenchido pelo precipitado. A tendência de incrustação é um parâmetro adimensional capaz de qualificar esse fenômeno a partir das taxas relativas de precipitação e corrosão, como mostrado pela Equação 1 a seguir [52]:

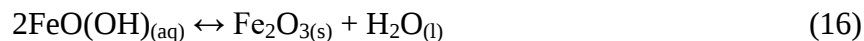
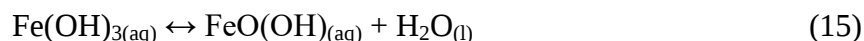
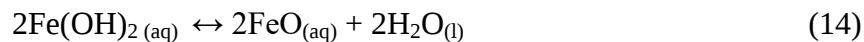
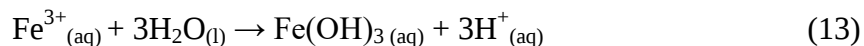
$$\text{onde: } ST = \frac{P_{\text{FeCO}_3}}{TC} \quad (8)$$

Dessa forma quando $ST > 1$, a taxa de corrosão (TC) é inferior a taxa de precipitação do FeCO_3 (P_{FeCO_3}), e há formação de uma camada densa e estável, gerando proteção à superfície do aço. Porém, quando a taxa de corrosão é maior, a precipitação de carbonato de ferro não supre o espaço vazio de forma eficiente, promovendo a formação de uma camada de FeCO_3 porosa e instável [52].

- Efeito do oxigênio (O_2)

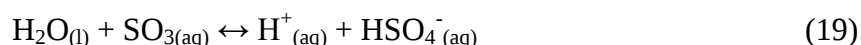
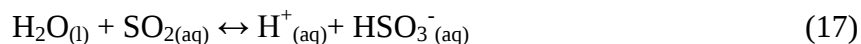
O oxigênio (O_2), além de ser um agente corrosivo, tem uma função importante no processo de corrosão, pois inibe o mecanismo de formação da película protetora de FeCO_3 e auxilia na deposição da camada de Fe_2O_3 , uma película mais fraca e instável se comparada com a anteriormente formada, de forma que esta não exercerá a função de proteção e contribuirá com a manutenção de taxas de corrosão elevadas [30, 44, 53]. As equações de formação do óxido de Ferro III serão descritas a seguir:





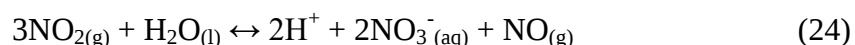
- Efeito do Óxido de Enxofre (SO_x)

Os óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3) quando dissolvidos na água, se tornam agentes corrosivos devido à formação do ácido sulfuroso (H_2SO_3) e do ácido sulfúrico (H_2SO_4), capazes de reduzir o pH da solução. Quando ionizados os íons de SO_3^{2-} e SO_4^{2-} reagem com o ferro (Fe) causando a oxidação da estrutura. O mecanismo de corrosão na presença de óxidos de enxofre é descrito pelas equações a seguir [30, 54-56].

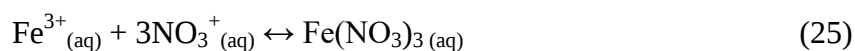


- Efeito do Óxido de Nitrogênio (NO_x)

O NO_2 é um composto altamente solúvel em água, quando dissolvido produz ácido nítrico (HNO_3) e óxido nítrico (NO), produtos capazes de tornar o sistema CCS corrosivo na presença de umidade [55].



O HNO_3 é um ácido forte e possui alto efeito oxidativo sobre o Fe^{2+} , que logo é oxidado a íon Fe^{3+} , que então formará o composto $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e, devido a sua instabilidade sob a condição supercrítica do CO_2 se transforma em Fe_2O_3 , mesmo óxido que é formado na presença do oxigênio (O_2), que como explicado anteriormente, é um produto de corrosão poroso, instável e que não exerce a função de proteção. O mecanismo de corrosão acima está descrito nas equações 25 e 26 [57].



- Efeito da Temperatura

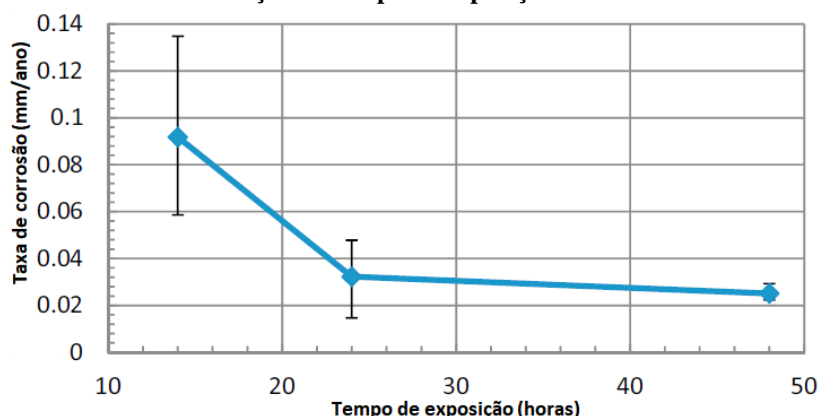
O aumento da temperatura provoca um aumento na taxa de corrosão por CO_2 no aço, porém como foi citado, no tópico relacionado ao efeito da camada de FeCO_3 , o aumento da temperatura facilita o processo de formação da película protetora, que reduz a taxa de corrosão. Dessa forma, a temperatura possui um efeito conflitante em relação à corrosão. No entanto, entre 70°C e 80°C , há um ponto crítico que onde a taxa de corrosão atinge o seu ápice, pois entre, abaixo desse ponto e até 31°C , a taxa de corrosão aumenta, e acima desse ponto até 90°C , o efeito da película protetora de ferro se sobressai, o que faz a taxa de corrosão reduzir [44].

- Efeito do Tempo

O tempo é considerado um grande aliado no controle da corrosão por CO_2 em estado supercrítico. No decorrer do tempo, em áreas onde ocorre a corrosão é formada uma película sobre a superfície danificada e com o passar do tempo essa película vai se tornando mais espessa e mais compacta de modo a produzir uma camada protetora capaz de reduzir o processo de corrosão no local [58].

Em um estudo realizado por Y. Hua, R. Barker e A. Neville (2015) foi avaliado a influência do tempo sobre a taxa de corrosão. Sob condições de 50°C e 80 bar, uma amostra de aço carbono X65 foi exposto ao CO_2 saturado de água e determinado a taxa de corrosão após 6,5, 14, 24 e 48 horas. Os resultados estão indicados na Figura 9. O gráfico aponta uma elevada taxa de corrosão de aproximadamente 0,09 mm/ano nas primeiras 6,5 horas, enquanto a taxa de corrosão observada após 48 horas foi de 0,03 mm/ano, devido a formação da camada protetora houve uma redução superior a 60% na taxa de corrosão [58].

Figura 9 - Taxa de corrosão do aço carbono X65 em CO₂ supercrítico saturado de água à 50°C e 80 bar em função do tempo de exposição.

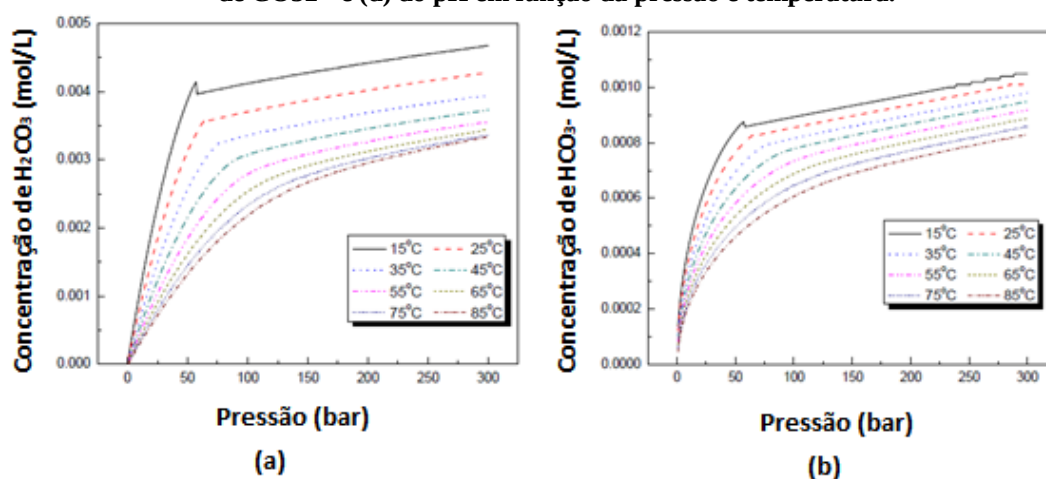


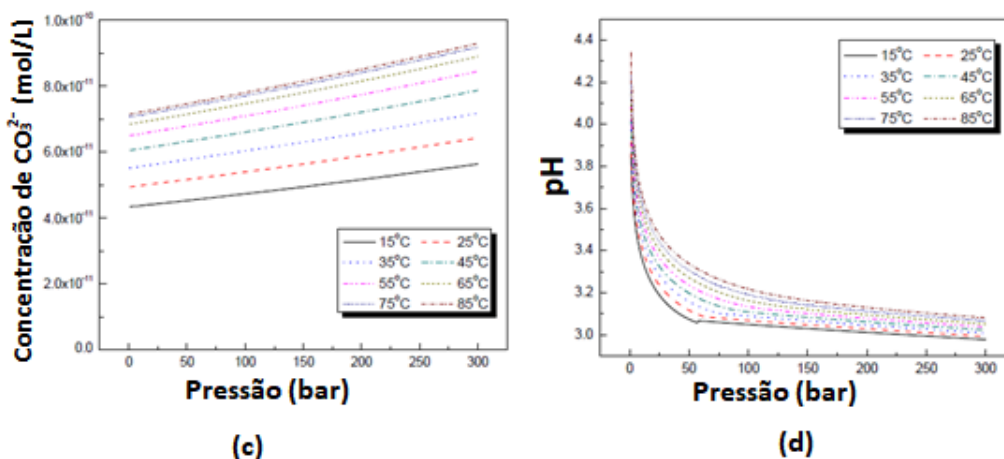
Fonte: Hua, Barker e Neville (2015) adaptado [58].

- Efeito da pressão

Sob estado supercrítico ($P > 73$ bar, $T > 31,1^{\circ}\text{C}$), a taxa de corrosão por CO₂ é muito maior se comparado à corrosão habitual, isso se deve ao fato de que com o aumento da pressão a solubilidade do CO₂ em fase aquosa aumenta, o que consequentemente amplia a concentração dos compostos H₂CO₃, HCO₃⁻ e CO₃²⁻, acelerando o processo de corrosão [32]. Sob condição supercrítica o pH da água presente na mistura estará na faixa de 3,1 ~ 3,3, tornando o ambiente mais ácido se comparado com a condição atmosférica (1 bar, 25°C) que apresentará um pH de 3,9 [47], como apresentado na Figura 10.

Figura 10 - Variação (a) da concentração de H₂CO₃; (b) da concentração de HCO₃⁻; (c) da concentração de CO₃²⁻ e (d) do pH em função da pressão e temperatura.





Fonte: Choi e Nesic (2009) adaptado [47].

5.3. Análise quanto ao material da tubulação

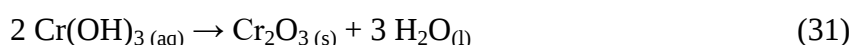
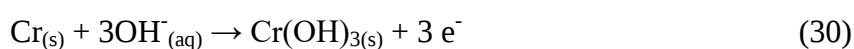
As tubulações de aço carbono são utilizadas na maioria dos projetos para CCS. As suas propriedades mecânicas e o seu baixo custo são fatores positivos para projetos de longas distâncias. Porém, os aços são passíveis de corrosão no transporte de fluidos que apresentem impurezas como, água (H_2O), oxigênio (O_2), dióxido de enxofre (SO_2) e outros produtos que possam causar corrosão [59]. A corrosão encurta a vida útil do material, portanto, ou os dutos de aço devem estar compatíveis com o produto que será transportado, ou o fluido deve apresentar corrosividade compatível com o material utilizado no duto.

Assim sendo, a definição do material utilizado na tubulação de transporte para o CCS pode ser realizada analisando os tipos e níveis de impurezas que podem estar presentes em cada tecnologia de captura e especificando os níveis de impurezas que podem ser transportados, de forma que a operação possa ser realizada de maneira segura e técnica [60].

A seleção de uma liga metálica mais resistente poderá elevar os custos do projeto, porém não exigirá um elevado teor de pureza e, conseqüentemente uma redução na implementação de equipamento na planta industrial para o processo de captura do gás carbônico. Por exemplo, em uma usina de médio porte, a eliminação de um sistema de desidratação química poderia economizar dezenas de milhões de dólares em custos operacionais anualmente, desde que a liga metálica escolhida seja resistente ao CO_2 com maior concentração de água e possa efetuar o transporte de maneira segura até o reservatório de armazenamento [11].

As ligas metálicas de aço cromo são mais resistentes se comparadas às ligas mais comuns, de aço carbono. Sua resistência é proveniente da formação de uma camada de produto de corrosão rico em cromo, diferentemente do aço-carbono, no qual se obtém uma

camada de FeCO_3 , aço cromo apresenta, além do FeCO_3 , pequenas quantidades de compostos amorfos como, óxido de cromo (Cr_2O_3) e hidróxido de cromo ($\text{Cr}(\text{OH})_3$). Os produtos de corrosão a base de cromo reduzem a condutividade elétrica impedindo reações aniônicas, como a formação do CO_3^{2-} e HCO_3^- , e consequentemente resultando na redução da taxa de corrosão [61]. Como demonstrado nas equações a seguir.



Segundo Wildenborg² (2000, apud SEIERSTEN, 2005), para projetos de armazenamento de CO_2 que possuam extensões de dutos acima de 200 km, os custos de transporte estimados podem alcançar até 40% dos custos totais [48].

Y. Hua, R. Barker e A. Neville realizaram um experimento com uma amostra de aço carbono X65 imerso em CO_2 no estado supercrítico na presença de diferentes concentrações de água (700 ppmv, 1.600 ppmv, 2650 ppmv e saturado de água). A pesquisa foi elaborada com auxílio de uma autoclave de 1 litro e o sistema foi submetido a condições de 50°C e 80 bar [58]. A composição do aço carbono X65 pode ser observada na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição química do aço-carbono alta resistência e baixa liga

Composição química do aço (%)									
Liga Metálica	C	Si	Mn	Cr	S	P	Mo	Ni	Cu
X65	0,12	0,18	1,27	0,11	0,002	0,008	0,17	0,07	0,12

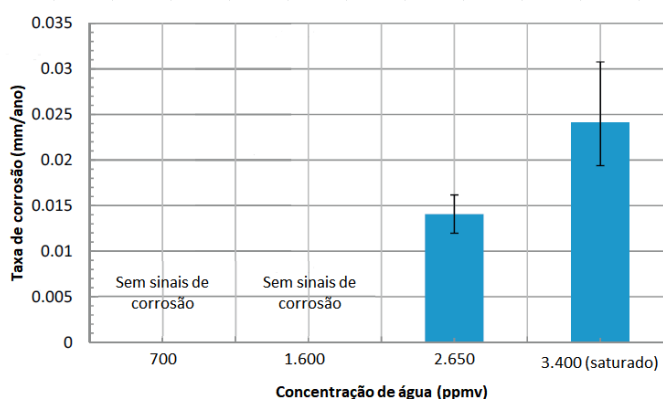
Fonte: Hua, Barker e Neville (2015) adaptado [58].

Passados 48 horas de experimento, os sistemas com concentração de água de 700 ppmv e 1.600 ppmv não exibiram vestígios de corrosão uniforme (generalizada) e localizada. Enquanto, a amostra exposta a 2.650 ppmv apresentou os primeiros sinais de corrosão generalizada a uma taxa de 0,015 mm/ano e foram encontrados pontos de corrosão localizada com profundidade de 1 μm , que equivalem a uma taxa de corrosão localizada de 0,2 mm/ano. Por último, no experimento com CO_2 saturado de água (aproximadamente 3.400

² T. Wildenborg, Costs of CO_2 sequestration by underground storage, Greenhouse Issues (2000) 47.

ppmv), a taxa de corrosão média foi de 0,024 mm/ano além de apresentar marcas de corrosão localizada com 7,6 μm de profundidade (1,4 mm/ano) [58]. Os resultados estão retratados na Figura 11.

Figura 11 - Taxa de corrosão média do aço carbono X65 a 80 bar e 50°C em diferentes concentrações de água após 48 horas de exposição.



Fonte: Hua, Barker e Neville (2015) adaptado [58].

Semelhante ao estudo de Y. Hua e colaboradores [58], os autores H. Morland, A. Dugstad e G. Svenningsen avaliaram a taxa de corrosão do aço carbono S355J2 pelo CO_2 em estado supercrítico. O teste foi realizado sob condições de pressão de 95 bar, a uma temperatura de 35°C e uma concentração de água de 2.500 ppmv, além de simular uma corrente 0,4 m/s. Durante 334 horas a amostra de aço S355J2 foi exposta a um sistema com alta concentração de água, porém ainda abaixo do limite de solubilidade. Como resultado, após o teste, não foram encontrados sinais de corrosão na amostra [62], mesmo após 334 horas de exposição. A composição do aço utilizado no experimento está presente na tabela a seguir.

Tabela 5 - Composição química do aço manganês

Composição química do aço (%)									
Liga Metálica	C	Si	Mn	Cr	S	P	Mo	Ni	Cu
S355J2	< 0,20	< 0,55	< 1,60	0,03	< 0,03	< 0,03	< 1,60	-	< 0,55

Fonte: Morland, Dugstad e Svenningsen (2016) adaptado [62].

Avaliando a taxa de corrosão em circunstância de CO_2 puro e CO_2 saturado com água, ambos em estado supercrítico, os autores Zhang, Gao e Schmitt (2011) realizaram uma pesquisa com uma autoclave rotativa de 2 litros sob as seguintes condições: temperatura de 80°C, pressão de 125 bar e fluxo de 4 m/s durante 96 horas. Com o objetivo de aferir a

resistência de 5 ligas metálicas diferentes: 2 ligas de aço carbono (38Mn6/C75 e X65) e 3 ligas contendo cromo (Cr) em sua composição (X20Cr13, X2CrNiMoN22-5-3 e X1NiCrMoCu25-20-5) [63]. A composição química é dada na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição química do aço.

Composição química do aço (%)									
Liga Metálica	C	Si	Mn	Cr	S	P	Mo	Ni	Cu
38Mn6/C75	0,38	0,25	1,24	0,03	0,005	0,005	0,02	0,07	-
X65	0,1	0,31	1,48	-	0,0005	0,015	-	-	-
X20Cr13	0,17 – 0,22	0,30 – 0,50	0,20 – 0,40	12,5 – 13,5	0,035	0,035	-	-	-
X2CrNiMoN22-5-3	< 0,03	< 1,0	< 2,0	21,0 – 23,0	< 0,02	< 0,03	2,5 - 3,5	4,5 – 6,5	-
X1NiCrMoCu25-20-5	< 0,02	< 0,70	< 2,0	19,0 – 21,0	< 0,015	< 0,03	4,0 – 5,0	24,0 – 26,0	1,0 – 2,0

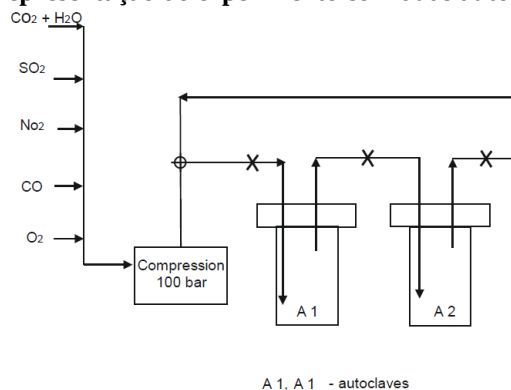
Fonte: Zhang, Gao e Schmitt (2011) adaptado [63].

No teste realizado com CO₂ puro em estado supercrítico, nenhuma das amostras apresentou sinais de corrosão após ficarem expostas à 600g de CO₂ durante 96 horas, mostrando que o CO₂ sem a presença de água não se torna um agente corrosivo. No segundo teste foi adicionado 1,5g de H₂O, quantidade equivalente à 3.400 ppmv de água, aproximadamente, que de acordo com os autores faria com que CO₂ ficasse saturado de água. Após 96 horas de exposição, as amostras de liga de aço cromo resistiram e mais uma vez não mostraram sinais de corrosão, enquanto as amostras de aço carbono apresentaram taxas de corrosão generalizada de 3,6 µm/ano e 5,3 µm/ano, para o 38Mn6/C75 e X65, respectivamente [63], bem menores dos valores encontrados por Hua e colaboradores [58].

Yevtushenko *et al.* (2013) executou um experimento em que se construiu duas autoclaves conectadas em série com compressores, formando um fluxo contínuo, com o objetivo de simular a corrente de CO₂, além de se acrescentar pequenas quantidades de impurezas ao CO₂ puro como, H₂O (1.000 ppmv), SO₂ (70 ppmv), NO₂ (100 ppmv), CO (750 ppmv) e O₂ (8.100 ppmv), como demonstrado na Figura 12. Notar que o autor realiza a pressurização dos componentes gasosos antes de injetar na autoclave para garantir a condição supercrítica do CO₂. O que nem sempre é explicitado em outros trabalhos semelhantes. O experimento foi denominado pelo próprio autor como “O pior cenário”. Nessas condições foram avaliadas quatro ligas metálicas nobres, com elevados teores de cromo (Cr) e níquel (Ni) em comparação com as ligas X65 e 38Mn6/C75 apresentadas na Tabela 6,

X1NiCrMoCu32-28-7, X20Cr13, X46Cr13 e X2CrMnNiN22-5-2, suas composições estão descritas na Tabela 7 [64].

Figura 12 - Representação do experimento com duas autoclaves em série.



Fonte: Yevtushenko, Bäßler e Carrillo-Salgado (2013) adaptado [64].

As autoclaves foram pressurizadas e aquecidas a 100 bar e 60°C, respectivamente, para atingir o regime supercrítico do CO₂, e foi criado um fluxo com velocidade de 4 L/min para evitar o regime turbulento. A experiência durou 7 dias de exposição direta e as amostras foram analisadas por técnicas microscópicas, os resultados foram que, na superfície das amostras dos aços X20Cr13 e X46Cr13 houve o início de corrosão de forma leve e a formação na superfície de uma camada protetora de óxido de cromo. Enquanto nas amostras de X2CrMnNiN22-5-2 e X1NiCrMoCu32-28-7 não foram observados sinais visíveis de corrosão [64] devido a fato de serem mais nobres, com maiores concentrações de Cr e a presença de Ni.

Tabela 7 - Composição química do aço.

Composição química do aço (%)									
Liga Metálica	C	Si	Mn	Cr	S	P	Mo	Ni	Cu
X1NiCrMoCu32-28-7 Li	0,02	0,30	2,00	26,00 - 28,00	0,01	0,02	6,00 - 7,00	30,00 - 32,00	1,00 - 1,40
X20Cr13	0,25	1,00	1,50	12,00 - 14,00	0,02	0,04	-	-	-
X46Cr13	0,42 - 0,50	1,00	1,00	12,50 - 14,50	0,03	0,05	-	-	-
X2CrMnNiN22-5-2	0,04	1,00	4,00 - 6,00	21,00 - 22,00	0,02	0,04	0,10 - 0,80	1,35 - 1,70	0,10 - 0,80

Fonte: Yevtushenko, Bäßler e Carrillo-Salgado (2013) adaptado [64].

6. Discussões

Y. Zhang, K. Gao e G. Schmitt [63] e Y. Hua, R. Barker e A. Neville [58] reproduziram em seus testes, ambientes com fluxo de CO₂ puro em estado supercrítico, ou seja, sem a presença de contaminantes, e em ambos, após finalizarem o experimento, não foram encontrados nenhum vestígio de corrosão nas amostras de aço carbono X65. Resultado que está de acordo com a literatura, mostrando que o CO₂ puro não é um agente corrosivo ao material, mesmo para um material menos nobre em relação a resistência à corrosão.

Y. Hua *et al* [58] também submeteram o aço X65 ao CO₂, em estado supercrítico (50°C e 80 bar) saturado de água (3.400 ppmv), sendo a água como o único contaminante. Após 48 horas, a amostra apresentou corrosão localizada com profundidade média de 7,6 µm, equivalente a uma taxa de corrosão 1,4 mm/ano, o que, segundo O. Yevtushenko *et al.* não é desejável [29] visto que é um processo corrosivo difícil de controlar. Enquanto os autores Zhang, Gao e Schmitt [63], que ao exporem as amostras de aço carbono X65 e 38Mn6/C75 ao fluxo de CO₂ saturado, em estado supercrítico (80°C e 125 bar), após 96 horas apresentaram corrosão generalizada à uma taxa de 5,3 µm e 3,6 µm nas amostras de X65 e 38Mn6/C75, respectivamente. Entretanto, no trabalho destes últimos a temperatura foi maior, possivelmente tendo um efeito positivo para a formação de camada de FeCO₃ protetora.

Em termos de uma contaminação intermediária de água os seguintes trabalhos foram analisados. H. Morland, A. Dugstad e G. Svenningsen [62], com uma amostra de aço carbono S355J2, avaliaram a corrosão da amostra pelo CO₂ em estado supercrítico (35°C e 95 bar), contaminado com água a uma concentração de 2.500 ppmv, uma concentração relativamente alta de água se comparada com as recomendações encontradas na literatura, que variam de 20 – 650 ppmv, porém ainda abaixo do limite de solubilidade da água em CO₂. Após 334 horas exposto ao fluxo de CO₂ não houve corrosão na amostra. Enquanto Y. Hua *et al.* [58] apresentaram uma sistema sob condições semelhantes, concentração de água de 2.650 ppmv. No entanto, a amostra de aço carbono X65, com composição similar ao S355J2, sofreu corrosão generalizada em sua superfície na taxa de corrosão média de 0,015 mm/ano e foram encontrados pontos de corrosão localizada em fase inicial, com profundidade de até 1 µm, que equivalem a uma taxa de corrosão localizada de 0,2 mm/ano. Em que baseados nos critérios de O.Yevtushenko [29], a amostra de S355J2 estaria apta a realizar o transporte, porém a amostra de X65 estaria inapta a compor o material das tubulações para o transporte de CO₂ com concentração de água por volta de 2.500 ppmv. Além disso, é importante ressaltar que

nestes testes, apesar da concentração de água estar inferior ao limite de solubilidade, ainda houve o processo de corrosão.

Y. Hua *et al.* [58] ainda simularam os ambientes com menores concentrações de água, de 700 ppmv e 1.600 ppmv, concentrações consideradas ainda elevadas. Passados 48 horas de experimento, a unidade de X65 não apresentou traços de corrosão, uniforme e localizada, em sua superfície. De forma a concluir que o aço carbono X65 é resistente a concentração de água de até 1.600 ppmv, valores significativamente maiores que os recomendado na literatura (20 - 650 ppmv), e estaria qualificado para compor as tubulações de CCS e não apresentariam problemas de integridade.

Zhang *et al.* [63] e O. Yevtushenko, R. Bäßler e I. Carrilo-Salgado [64] avaliaram a resistência de ligas metálicas mais nobres, em relação as anteriormente mencionada, à corrosão por CO₂ supercrítico visando instalações para CCS. Primeiramente, Zhang *et al.* [63] estudou três ligas de aço de cromo (X20Cr13, X2CrNiMoN22-5-3 e X1NiCrMoCu25-20-5) submersos à um fluxo de CO₂ em estado supercrítico (80°C e 125 bar), saturado de água (3.400 ppmv), durante 96 horas. As amostras de ligas metálicas nobres exibiram um bom desempenho. Nenhuma das três apresentou indícios de corrosão, podendo ser uma opção para o transporte do CO₂ apesar do seu custo mais elevado.

Já Yevtushenko *et al.* [64] criou um ambiente mais hostil, diferentemente dos autores citados anteriormente que utilizavam apenas a água como agente contaminante, o autor acrescentou pequenas quantidades de outros quatro contaminantes, citando, como denominado pelo próprio autor “O pior cenário”. Sistema composto por impurezas como água (1.000 ppmv), SO₂ (70 ppmv), NO₂ (100 ppmv), CO (750 ppmv) e O₂ (8.100 ppmv), no qual foram avaliados quatro ligas nobres com diferentes concentrações de cromo (Cr) em sua composição, X20Cr13 (13% de Cr), X46Cr13 (13% de Cr), X2CrMnNiN22-5-2 (22% de Cr) e X1NiCrMoCu32-28-7 (28% de Cr). Durante sete dias as amostras ficaram imersas no CO₂ em estado supercrítico (60°C e 100 bar), as análises microscópicas mostraram que nas ligas com menor concentração de cromo, X20Cr13 e X46Cr13, houve apenas início do processo de corrosão superficial e a formação da camada protetora de óxido de cromo, enquanto nas ligas com maior concentração de cromo, X2CrMnNiN22-5-2 e X1NiCrMoCu32-28-7, não foram encontrados vestígios de corrosão.

A Tabela 8 apresenta um quadro resumo dos resultados da literatura discutidos neste trabalho. Verifica-se que importante papel do teor de água e do material empregado no desempenho anticorrosivo.

Tabela 8 - Quadro resumo dos resultados discutidos

Material	Condição de P e T	Teor de Água	Outros contaminantes	Desempenho anticorrosivo	Referência
Aço carbono lixado	70 bar e 25°C	Saturado	-	Produtos de corrosão foram formados na região em contato com o CO ₂ líquido saturado de água	[35]
Aço carbono lixado	62,5 bar e 22°C	610 ppmv	-	Sem sinais de corrosão	[35]
Aço carbono lixado	62,5 bar e 22°C	998 ppmv	-	Formação de produtos de corrosão	[35]
X70 (lixado ou jateado com areia)	82 bar e 24°C	408 ppmv	H ₂ S (321 ppmv)	Corrosão intensa sobre a superfície	[35]
X65	80 bar e 50°C	-	-	Sem sinais de corrosão	[58]
X65	125 bar e 80°C	-	-	Sem sinais de corrosão	[63]
X65	80 bar e 50°C	700 ppmv	-	Sem sinais de corrosão	[58]
X65	80 bar e 50°C	1.600 ppmv	-	Sem sinais de corrosão	[58]
X65	80 bar e 50°C	2.650 ppmv	-	Taxa de corrosão generalizada: 0,015 mm/ano. Taxa de corrosão localizada: 0,2 mm/ano.	[58]
X65	80 bar e 50°C	3.400 ppmv	-	Taxa de corrosão generalizada: 0,024 mm/ano. Taxa de corrosão localizada: 1,4 mm/ano.	[58]
X65	125 bar e 80°C	3.400 ppmv	-	Taxa de corrosão generalizada: 0,053 mm/ano.	[63]
38Mn6/C75	125 bar e 80°C	-	-	Sem sinais de corrosão	[63]
38Mn6/C75	125 bar e 80°C	3.400 ppmv	-	Taxa de corrosão generalizada: 0,036 mm/ano.	[63]
S355J2	95 bar e 35°C	2.500 ppmv	-	Sem sinais de corrosão	[62]
X20Cr13	125 bar e 80°C	-	-	Sem sinais de corrosão	[63]
X20Cr13	125 bar e 80°C	3.400 ppmv	-	Sem sinais de corrosão	[63]
X20Cr13	100 bar e 60°C	1.000 ppmv	SO ₂ (70ppmv), NO ₂ (100 ppmv), CO (750 ppmv) e O ₂ (8.100 ppmv)	Sinais de corrosão leve	[64]
X46Cr13	100 bar e 60°C	1.000 ppmv	SO ₂ (70ppmv), NO ₂ (100 ppmv), CO (750 ppmv) e O ₂ (8.100 ppmv)	Sinais de corrosão leve	[64]
X2CrNiMoN22-5-3	125 bar e 80°C	-	-	Sem sinais de corrosão	[63]
X2CrNiMoN22-5-3	125 bar e 80°C	3.400 ppmv	-	Sem sinais de corrosão	[63]
X1NiCrMoCu25-20-5	125 bar e 80°C	-	-	Sem sinais de corrosão	[63]
X1NiCrMoCu25-20-5	125 bar e 80°C	3.400 ppmv	-	Sem sinais de corrosão	[63]
X2CrMnNiN22-5-2	100 bar e 60°C	1.000 ppmv	SO ₂ (70ppmv), NO ₂ (100 ppmv), CO (750 ppmv) e O ₂ (8.100 ppmv)	Sem sinais de corrosão	[64]
X1NiCrMoCu32-28-7	100 bar e 60°C	1.000 ppmv	SO ₂ (70ppmv), NO ₂ (100 ppmv), CO (750 ppmv) e O ₂ (8.100 ppmv)	Sem sinais de corrosão	[64]

7. Conclusão

Este trabalho foi conduzido com o objetivo de discutir o potencial corrosivo do CO₂ supercrítico em atividades de CCS (captura e armazenamento de carbono) na presença de impurezas e verificando o desempenho dos materiais metálicos utilizados no transporte.

Por meio da revisão de literatura realizada neste trabalho, concluiu-se que as especificações atualmente disponíveis quanto ao teor de água são mais rigorosas (20 – 650 ppmv) com relação aos resultados obtidos da literatura. As revisões dos artigos mostraram que em concentrações de até 1.600 ppmv, amostras de aço carbono foram resistentes, não apresentando corrosão.

Para instalações de CCS longe do local de armazenamento, ou seja, com longos dutos, o aço carbono poderia ser o mais adequado, devido ao baixo custo CAPEX. Entretanto, esta opção demandaria um processamento do CO₂ mais rigoroso pelo menos em termos do teor de água. Já para instalações próximas do armazenamento, com linhas mais curtas, os aços de liga nobre surgem como uma solução alternativa, de forma que, apesar do custo de aquisição mais elevado, dispensaria a exigência de equipamentos para desidratação e purificação, pois são mais resistentes na presença de outros contaminantes.

Mais estudos contemplando outros contaminantes, além da água, como o CH₄ e SO₂, H₂S e NO_x são necessários, incluindo tempos de exposição maiores ao meio corrosivo e regimes de fluxo similares aos utilizados nos transportes.

Espera-se que este trabalho e as informações contidas nele ampliem o interesse sobre esta tecnologia, atraia a atenção para novas pesquisas e amplie o conhecimento público em relação ao CCS.

Referências

- [1] MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, COMISSÃO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO E REFORMA, MINISTÉRIO DOS NEGÓCIOS ESTRANGEIROS. Ciência e Tecnologia ação especial para a mudança climática na China. Pequim; 2007.
- [2] LAI, N. Y. G., YAP, E. H., LEE, C. W. Viability of CCS: a broad-based assessment for Malaysia, **Renew Sustain Energy Rev**, v.15, n.8, p. 3608-3616, 2011.
- [3] PIPITONE, G., BOLLAND O., Power generation with CO2 capture: Technology for CO2 purification, **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v.3, p. 528-534, 2009.
- [4] MA'MUN, S., SVENDSEN, H.F., HOFF, K.A., JULIUSSEN, O., Selection of new absorbents for carbon dioxide capture, **Energy Convers Manag**, v.48, p. 251-258, 2007.
- [5] BESONG, M.T., MAROTO-VALER, M.M., FINN, A.J., Study of design parameters affecting the performance of CO2 purification units in oxy-fuel combustion, **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v.12, p. 441-449, 2013.
- [6] PAPA VINASAM, S., ZANGANESH, K., LI, J., EMADI, D., DOIRON, A., SALVADOR, C. GRAVEL, J.-P. Materials Issues In CO2 Capture, Transport, And Storage Infrastructure. **NACE International**, 2012.
- [7] LEE, J.S., CHOI, E.C., CO2 leakage environmental damage cost – A CCS project in South Korea, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 95, p.753-758, 2018.
- [8] Global CCS Institute, Disponível em: <<https://www.globalccsinstitute.com/>>. Acesso em: 14 de mar. de 2019.
- [9] LILLIESTAM, J., BIELICKI, J.M., PATT, A.G. Comparing carbon capture and storage (CCS) with concentrating solar power (CSP): potentials, costs, risks, and barriers, **Energy Policy**, v. 47, p. 447-455, 2012.

- [10] LI, Y.Y., WANG, Z.Z., GUO, X.P., ZHANG, G.A., Galvanic corrosion between N80 carbon steel and 13Cr stainless steel under supercritical CO₂ conditions, **Corrosion Science**, v. 147, p. 260-272, 2019.
- [11] KERMANI, B., DAGUERRE, F., Materials Optimization For CO₂ Transportation In CO₂ Capture And Storage, **NACE International**, 2010.
- [12] COLE, I.S., CORRIGAN, P., SIM, S., Corrosion of pipelines used for CO₂ transport in CCS: is it a real problem?, **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v.5, p. 749-756, 2011.
- [13] AYELLO, F., EVANS, K., THODLA, R., & SRIDHAR, N., Effect of Impurities on Corrosion of Steel In Supercritical CO₂. **NACE International**, 2010.
- [14] AHMAD, M., GERSEN, S., Water Solubility in CO₂ Mixtures: Experimental and Modelling Investigation, **Energy Procedia**, v. 63, p. 2402-2411, 2014.
- [15] VIANNA, Fernanda Cristina. Discussão epistemológica da produção científica brasileira em biodiesel. 2013. **Tese (Doutorado em Energia) - Energia, Universidade de São Paulo**, São Paulo, 2013. Acesso em: 2019-05-19.
- [16] KNEZ, Z., PANTIĆ, M., CÖR, D., NOVAK, Z., HRNČIČ, M. K., Are supercritical fluids solvents for the future?, **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, 2019.
- [17] – CONCEITO DE TRANSIÇÃO DE FASE. Física Contemporânea, [s.d.]. Disponível em: <http://www.pbx-brasil.com/Disciplinas/FisicaContemporanea/Notas/complexidade/aula102/criticalidade.html>> Acesso em: 01 de jun. de 2019.
- [18] MANJARE, S. D., DHINGRA, K., Supercritical Fluids in Separation and Purification: A Review, **Materials Science for Energy Technologies**, v. 2, n. 3, 2019.

- [19] ZHU, H., LIN, Y., ZENG, D., ZHANG, D., CHEN, H., WANG, W., Mechanism and prediction analysis of sustained casing pressure in “A” annulus of CO₂ injection well, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 92–93, p. 1-10, 2012.
- [20] AN ASSESSMENT OF THE INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, Climate Change 2007: Synthesis Report, Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2007.
- [21] BRAZIL. CARBON SEQUESTRATION LEADER FORUM, Disponível em: <<https://www.cslforum.org/cslf/Members/Brazil>>. Acessado em 20 de Abril de 2019.
- [22] KETZER, J.; MACHADO, C.; CAMBOIM, G.; IGLESIAS, R. **Atlas Brasileiro de Captura e Armazenamento Geológico de CO₂**. Editora Universitária da PUCRS, Ed. Porto Alegre, RS, Brasil, 2016; ISBN 9788539707652.
- [23] CARBON CAPTURE & SEQUESTRATION TECHNOLOGIES, Disponível em: <<https://sequestration.mit.edu/>>. Acessado em: 19 de Abril de 2019.
- [24] AROUND THE WORLD IN 22 CARBON CAPTURE PROJECTS. CARBON BRIEF Disponível em: <<https://www.carbonbrief.org/around-the-world-in-22-carbon-capture-projects>>. Acessado em: 19 de Abril de 2019.
- [25] CHINA SET DISPLACE NORTH AMÉRICA CARBONO CAPTURE PROJECTS. DISPONÍVEL EM: <[HTTPS://CCSNETWORK.EU/CONTENT/CHINA-SET-DISPLACE-NORTH-AMERICA-CARBON-CAPTURE-PROJECTS](https://ccsnetwork.eu/content/china-set-displace-north-america-carbon-capture-projects)>. ACESSADO EM: 20 DE ABRIL DE 2019.
- [26] KERMANI, M. B., & MORSHED, A., Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production - A Compendium, **NACE International**, 2003.
- [27] JOHNSON, K., HOLT, H., HELLE, K., SOLLIE, O. K., Mapping of potential HSE issues related to large-scale capture, transport and storage of CO₂, **Det Norsk Veritas**, Horvik. Noruega, 2008.

- [28] HASSANI, S., VU, T. N., ROSLI, N. R., ESMAEELY, S. N., CHOI, Y., YOUNG, D., NESIC, S., Wellbore integrity and corrosion of low alloy and stainless steels in high pressure CO₂ geologic storage environments: An experimental study, **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 23, p. 30-43, 2014.
- [29] YEVTUSHENKO, O., BETTGE, D., BOHRAUS, S., BÄßLER, R., PFENNIG, A., KRANZMANN, A., Corrosion behavior of steels for CO₂ injection, **Process Safety and Environmental Protection**, v. 92, n. 1, p. 108-118, 2014.
- [30] CHOI, Y.-S., NESIC, S., YOUNG, D., Effect of Impurities on the Corrosion Behavior of CO₂ Transmission Pipeline Steel in Supercritical CO₂-Water Environments, **Environmental Science & Technology**, v. 44, n.23, p. 9233-9238, 2010.
- [31] ASPELUND, A., JORDAL, K., Gas conditioning—the interface between CO₂ capture and transport, **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 1, p. 343-354, 2007.
- [32] ZHANG, Y., PANG, X., QU, S., LI, X., GAO, K., Discussion of the CO₂ corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition, **Corrosion Science**, v. 59, p. 186-197, 2012.
- [33] AUSTEGARD, A., SOLBRAA, E., DE KOEIJER, G., MØLNVIK, M.J., Thermodynamic Models for Calculating Mutual Solubilities in H₂O-CO₂-CH₄ mixtures, **Chemical Engineering Research and Design (ChERD)**, Special issue: Carbon Capture and Storage, v. 84, n. 9, p. 781-794, 2006.
- [34] WOODS, M., MATUSZEWSKI, M., Quality Guidelines for Energy System Studies: CO₂ Impurity Design Parameters, **U.S. Department of Energy National Energy Technology Laboratory**, 2012.
- [35] MCGRAIL, B.P., SCHAEF, H.T., GLEZAKOU, V.-A., DANG, L.X., OWEN, A.T., Water reactivity in the liquid and supercritical CO₂ phase: Has half the story been neglected?, **Energy Procedia**, v. 1, p. 3415-3419, 2009.

- [36] BÖRNER, J. H., HERDEGEN, V. , REPKE, J. AND SPITZER, K., The impact of CO₂ on the electrical properties of water bearing porous media – laboratory experiments with respect to carbon capture and storage, **Geophysical Prospecting**, v. 61, p. 446-460, 2013.
- [37] CAO, G., YUN, Y., XU, H., YUAN, G., HU, J., SHAO, G., A mechanism assessment for the anti-corrosion of zirconia coating under the condition of subcritical water corrosion, **Corrosion Science**, v. 152, p. 54-59, 2019.
- [38] FIGUEROA, J.D., FOUT, T., PLASYNSKI, S., MCILVRIED, H. SRIVASTAVA, R. D., Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy's carbon sequestration program, **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v.2, p. 9-20, 2008.
- [39] ABANADES, J.C., AKAI, M., et. al, Carbon Dioxide Capture and Storage: Technical Summary. **New York: Cambridge University Press**, p. 107, 2005.
- [40] SIM, S., COLE, I.S., CHOI, Y.-S., BIRBILIS, N., A review of the protection strategies against internal corrosion for the safe transport of supercritical CO₂ via steel pipelines for CCS purposes, **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 29, p. 185-199, 2014.
- [41] DE VISSER, E., HENDRIKS, C., BARRIO, M., MØLNVIK, M.J., DE KOEIJER, G., LILJEMARK, S., LE GALLO, Y., Dynamics CO₂ quality recommendations, **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, p. 478-484, 2008.
- [42] HARKIN, T., FILBY, I., SICK, H., MANDERSON, D., ASHTON, R., Development of a CO₂ Specification for a CCS Hub Network, **Energy Procedia**, v. 114, p. 6708-6720, 2017.
- [43] POSCH S., HAIDER M., Optimization of CO₂ compression and purification units (CO₂CPU) for CCS power plants, **Fuel**, v. 101, p. 254-263, 2012.
- [44] WANG, S., Effect of Oxygen on CO₂ Corrosion of Mild Steel, **M.Sc. Thesis**, Ohio University, 2009.

- [45] RADGEN, P., KUTTER, S., KRUHL, J., The legal and political framework for CCS and its implications for a European Utility, **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p. 4601-4608, 2009.
- [46] FU C., GUNDERSEN T., Reducing the Power Penalty Related to CO₂ Conditioning in Oxy-coal Combustion Plants by Pinch Analysis, **Chemical Engineering Transactions**, v. 25, p. 581-586, 2011.
- [47] CHOI, Y.-S., NESIC, S., Corrosion Behavior of Carbon Steel in Supercritical CO₂-Water Environments. **Corrosion Conference & Expo**, NACE International, 2009.
- [48] SEIERSTEN, M., KONGSHAUG, O. K., Chapter 16 - Materials Selection for Capture, Compression, Transport and Injection of CO₂, Editor(s): David C. Thomas, Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations, **Elsevier Science**, p. 937-953, 2005.
- [49] WANG, S.H., GEORGE, K., NESIC, S., High pressure CO₂ corrosion electrochemistry and the effect of acetic acid, **Corrosion**, NACE International, n. 375, 2004.
- [50] ABBAS, Z., MEZHER, T., ABU-ZAHRA, M. R. M., CO₂ purification. Part II: Techno-economic evaluation of oxygen and water deep removal processes, **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 16, p. 335-341, 2013.
- [51] FERREIRA, L. R. M., KLOK, S. M., PONTE, H. A., A formação da camada protetora de FeCO₃ e o controle da corrosão por CO₂ em condições de fluxo turbulento. **Química Nova**, São Paulo, v. 39, n. 9, p. 1027-1033, 2016 .
- [52] NESIC, S., LEE, J., RUZIC, V. A Mechanistic Model of Iron Carbonate Film Growth and the Effect on CO₂ Corrosion of Mild Steel. **NACE International** 2002
- [53] MAKARENKO, V.D., SHATILO, S.P., GUMERSKII, K.H., BELYAEV, V.A., Effect of oxygen and hydrogen sulfide on carbon dioxide corrosion of welded structures of oil and gas installations, **Chemical and Petroleum Engineering**, v. 36, n. 2, p. 125-130, 2000.

- [54] XIANG, Y., WANG, Z., XU, C., ZHOU, C., LI, Z., NI, W., Impact of SO₂ concentration on the corrosion rate of X70 steel and iron in water-saturated supercritical CO₂ mixed with SO₂, **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 58, n. 2, p. 286-294, 2011.
- [55] HALSEID, M., DUGSTAD, A., MORLAND, B., Corrosion and Bulk Phase Reactions in CO₂ Transport Pipelines with Impurities: Review Of Recent Published Studies, **Energy Procedia**, v. 63, p. 2557-2569, 2014.
- [56] RUHL, A. S., KRANZMANN, A., Investigation of Pipeline Corrosion in Pressurized CO₂ Containing Impurities, **Energy Procedia**, v. 37, p. 3131-3136, 2013.
- [57] SUN, C., WANG, Y., SUN, J., LIN, X., LI, X., LIU, H., CHENG, X., Effect of impurity on the corrosion behavior of X65 steel in water-saturated supercritical CO₂ system, **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 116, p. 70-82, 2016.
- [58] HUA, Y., BARKER, R., NEVILLE, A., Comparison of corrosion behaviour for X-65 carbon steel in supercritical CO₂-saturated water and water-saturated/unsaturated supercritical CO₂, **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 97, p. 224-237, 2015.
- [59] SASS, B. M., FARZAN, H., PRABHAKAR, R., GERST, J., SMINCHAK, J., BHARGAVA, M., NESTLEROTH, B., FIGUEROA, J., Considerations for treating impurities in oxy-combustion flue gas prior to sequestration, **Energy Procedia**, v. 1, p. 535-542, 2009.
- [60] RACE, J. M., WETENHALL, B., SEEVAM, P.N., DOWNIE, M.J., Towards a CO₂ pipeline specification defining tolerance limits for impurities, **Journal of Pipeline Engineering**, v. 11, p. 173-190, 2012.
- [61] CHEN, C. F., LU, M. X., SUN, D. B., ZHANG, Z. H., CHANG, W., Effect of Chromium on the Pitting Resistance of Oil Tube Steel in a Carbon Dioxide Corrosion System. **NACE International**, 2005.
- [62] MORLAND, B. H., DUGSTAD, A., SVENNINGSSEN, G., Corrosion of Carbon Steel in Dense Phase CO₂ with Water above and Below the Solubility Limit, **Energy Procedia**, v. 114, p. 6752-6765, 2017.

[63] ZHANG, Y., GAO, K., & SCHMITT, G., Water Effect On Steel Under Supercritical CO₂ Condition, **NACE International**, 2011.

[64] YEVTUSHENKO, O., BÄßLER, R., CARRILLO-SALGADO, I., Corrosion Stability of Piping Steels in a Circulating Supercritical Impure CO₂ Environment. **NACE International**, 2013.



Corrosão por CO₂ em tecnologia de captura e armazenamento de carbono

Waldir Luiz Carlos de Miranda Junior

Orientador: Prof. Dr. Jean Vicente Ferrari

Artigo Sumário referente à disciplina PMI1096 – Trabalho de Formatura para Engenharia de Petróleo II

Este artigo foi preparado como requisito para completar o curso de Engenharia de Petróleo na Escola Politécnica da USP.

Template versão 2018v11.

Resumo

A mudança climática global se tornou um dos maiores problemas ambientais enfrentados pela comunidade mundial. Neste cenário, a tecnologia de captura e armazenamento de carbono é considerada uma das principais soluções para a redução da concentração do CO₂ na atmosfera. Para se realizar o transporte e o armazenamento de maneira mais segura e eficiente, o dióxido de carbono é transportado em estado supercrítico por meio de dutos de aço-carbono ou mais ligas mais resistentes à corrosão. O fluido capturado das plantas industriais possui diversas impurezas junto com o CO₂ como água, oxigênio, metano, óxidos de nitrogênio e enxofre, entre outros. O CO₂ puro não corrói as estruturas de aço, no entanto, pode se tornar um agente corrosivo na presença de impurezas, principalmente a água. Este trabalho realiza uma revisão na literatura com o objetivo de avaliar o processo de corrosão quanto a presença de impurezas e quanto a composição da liga metálica utilizada nos dutos dedicados ao transporte. Por meio da análise crítica de trabalhos da literatura foi possível verificar que especificações máximas exigidas em termos da concentração de água no CO₂, para ligas de aço carbono são mais rigorosas do que os resultados atualmente apresentados e que, as ligas metálicas mais nobres podem ser uma alternativa para as instalações de CCS próximas dos locais de armazenamento o que dispensaria um processamento mais rigoroso do CO₂.

Abstract

Global climate changes have become one of the biggest environmental problems facing the global community. In this scenario, carbon capture and storage technology are considered one of the main solutions for the reduction of CO₂ concentration in the atmosphere. To carry out transport and storage more safely and efficiently, carbon dioxide is transported in supercritical state using steel alloys or corrosion resistant alloys pipelines. The fluid captured from industrial plants has several impurities along with CO₂ such as water, oxygen, methane, oxides of nitrogen and sulfur, among others. Pure CO₂ does not corrode steel structures. However, it can become a corrosive agent in the presence of impurities, especially water. This work reviews the corrosion process regarding the presence of impurities and the composition of the metal alloy applied in the pipelines dedicated to transportation. From the literature review, it was possible to verify that the maximum water content specifications required in the CO₂ for carbon steel alloys are very strict regarding the present results and that the corrosion resistant alloys appear as an alternative solution for the CCS installations near the storage sites which would reduce the CO₂ processing.

1. Introdução

A mudança climática global se tornou um dos maiores problemas ambientais enfrentados pela comunidade mundial, o que leva pesquisadores a buscarem diversas formas de reduzir a intensificação deste [1]. Neste cenário a tecnologia de captura e armazenamento de carbono (CCS, na sigla em inglês) é considerada uma das principais soluções para a redução da concentração de CO₂ na atmosfera [2], pois é uma solução a curto e médio prazo para a redução da emissão de gases do efeito estufa para atmosfera enquanto as tecnologias para fontes alternativas estão sendo desenvolvidas. [3]

Segundo a Global CCS Institute o método CCS é definido como, –um conjunto integrado de tecnologias que têm como objetivo evitar que grandes quantidades de dióxido de carbono (CO₂), provenientes dos combustíveis fósseis, sejam liberadas na atmosfera, reduzindo os impactos do efeito estufa [4]. O método consiste em três etapas, separar o CO₂ da fonte, transportar por meio tubulações ao local de armazenamento e depositar em formações geológicas, como reservatórios de petróleo e gás, regiões com camadas de carvão, domos de sal ou aquíferos[5]. O CO₂ capturado também pode ser utilizado como método de recuperação avançado, a partir da injeção em reservatórios de petróleo com o objetivo de melhorar a recuperação do campo e aumentar a sua vida útil, método conhecido como EOR-CO₂ [6].

O fluido capturado das plantas industriais contem diversas impurezas junto com o CO₂ supercrítico como, água (H₂O), oxigênio (O₂), nitrogênio (N₂), metano (CH₄), argônio (Ar), inclusive alguns elementos tóxicos com óxidos de enxofre (SO_x) e nitrogênio (NO_x), cujas quantidades e tipos variam de acordo com o método de captura utilizado e do tipo de combustível que foi alimentado. Entre esses componentes a água é o maior problema, pois a presença de água é capaz de causar ataques de corrosão na tubulação durante o transporte, devido à dissolução do CO₂ na fase aquosa e a formação do ácido carbônico [7, 8].

2. Objetivos

Este trabalho objetiva abordar a corrosão por dióxido de carbono (CO₂) em estado supercrítico em dutos dedicados ao transporte de CO₂ para aplicações de captura e armazenamento deste gás. Por meio da análise crítica de trabalhos da literatura, serão explorados os efeitos que alguns fatores-chave exercem sobre a corrosão de estruturas ou equipamentos envolvidos, principalmente com relação à: (i) presença e concentração de impurezas (incluindo a água), provenientes dos métodos de processamento deste gás disponíveis e (ii) ao desempenho dos materiais metálicos quando expostos a este meio específico. Como resultado, espera-se dar uma contribuição com relação à: relevância que o meio de exposição (CO₂ supercrítico com ou sem contaminantes), os materiais metálicos a serem empregados e o processo adotado no processamento do gás exercem sobre os custos do projeto (despesas de capital e operacional).

3. Metodologia

Este trabalho é realizado a partir de uma abordagem teórica que conta com uma análise crítica de trabalhos publicados em bases de dados de caráter mais científico, como a Science Direct, e de bases de dados de caráter mais tecnológico, como Onepetro, além de livros.

4. Fundamentação

4.1. Estado supercrítico

Um composto atinge o estado de fluido supercrítico quando sua pressão e temperatura estão acima de seus respectivos valores supercríticos. No caso do dióxido de carbono, o mesmo alcança este estado a partir de pressão e temperatura superior a 73,6 bar e 31°C, respectivamente [9], enquanto que a água

possui um ponto crítico mais elevado, atingindo este ponto somente à pressão de 220,89 bar e 374°C [10]. Portanto no estado supercrítico do CO₂ a água se apresenta em seu estado líquido.

Os fluídos supercríticos manifestam características peculiares que os tornam especiais, como por exemplo, o dióxido de carbono apresenta densidade próxima do estado líquido e coeficiente de viscosidade e difusão próxima do estado gasoso, atingindo um caráter denso. Estes atributos são facilitadores em instalações de CCS, tanto no transporte, devido a sua densidade que faz com que o volume transportado por unidade seja maior, como no armazenamento, pois são capazes de penetrar mais na matriz sólida devido à tensão superficial e viscosidade desprezível [11].

4.2. Fontes de CO₂ na tecnologia CCS

O dióxido de carbono ou gás carbônico (CO₂) surge principalmente pela combustão de combustíveis fósseis (gás natural, carvão e petróleo) nas atividades humanas em diferentes setores industriais. Fabricação de cimento, geração de energia, indústria petroquímica, produção de óleo e gás, biomassa, refinarias são exemplos de processos industriais que contribuem com a produção do CO₂ antropogênico. Segundo dados do IPCC (2007), o setor de geração de energia é o encarregado pela maior parte da emissão [12].

Segundo a Global CCS Institute até 2018, 19 usinas de CCS de grade escala já estão em plena operação, 5 estão sob construção e 19 avançaram para a fase de desenvolvimento, totalizando 43 projetos de captura e armazenamento de carbono em larga escala pelo mundo. Atualmente as 19 instalações são capazes de capturar até 40 milhões de toneladas de carbono da atmosfera por ano. Os Estados Unidos lideram o mercado com 6 instalações em operação, seguidos por Canadá e China com 3, Noruega com 2 e Brasil, Arábia Saudita, Emirados Árabes Unidos e Coreia com apenas 1 instalação em operação em grande escala [4].

4.3. Processo de corrosão pelo CO₂

A corrosão é um dos grandes obstáculos operacionais enfrentados pela indústria do petróleo, seu controle e gerenciamento são ações vitais para o sucesso de um projeto do ponto de vista econômico e de segurança. De acordo com Kermani (2003), as falhas por corrosão, em sua maioria devido à presença do dióxido de carbono, são responsáveis por 25% de todos os incidentes de segurança na indústria do petróleo [13]. A Det Norske Veritas (DNV) analisou todos os relatos de incidentes relacionados ao transporte de CO₂ em tubulações, entre o período de 1986 até 2008. Dos 29 casos, 45% indicam que a corrosão é a principal adversidade no transporte de CO₂ [14].

A corrosão pode se manifestar de várias formas. De acordo com seus agentes, como, por exemplo, a corrosão por CO₂ (sweet corrosion), corrosão por H₂S (sour corrosion) e a corrosão por oxigênio, sendo estas as formas mais frequentes encontradas nas operações de produção e injeção em poços de petróleo. E de acordo com a morfologia de ataque, atuam na forma de corrosão uniforme (generalizada) ou corrosão localizada (pites) [13], sendo este último o tipo mais complicado de ataque de corrosão por CO₂, devido à dificuldade de previsão, mesmo em condições de baixa pressão que é amplamente estudado [15]. Para as tubulações de injeção, somente a corrosão geral é tolerada, independente do material utilizado, já a corrosão localizada deve ser evitada, pois reduz a vida útil do material [16].

O CO₂ seco não corrói as tubulações de aço, no entanto, pode se tornar corrosivo devido à presença de impurezas, principalmente água, SO₂, NO_x, H₂S e O₂ [17]. A água é o grande vilão nas operações de transporte de hidrocarbonetos e deve ser removido em níveis de se evitar a formação de hidratos, congelamento e até mesmo corrosão [18].

O processo característico de corrosão por CO₂ é composto pela dissolução do CO₂ em água formando ácido carbônico (1), em equilíbrio com o íon bicarbonato e carbonato (3), pelas reações catódicas de redução do ácido carbônico em íons bicarbonato (2) e de redução de íons hidrogênio (4). A reação anódica é representada pela reação (5) de dissolução do ferro. A reação (6) representa a precipitação de carbonato de ferro [19].





Desta maneira, a reação de corrosão por CO₂ pode ser resumida da seguinte forma [19]:



5. Revisão da literatura

5.1. Métodos de captura

O objetivo da etapa de captura é produzir um fluxo com alta concentração de CO₂ que esteja apropriado para o transporte até o local de armazenamento, com um baixo teor de impureza a fim de minimizar a corrosão no gasoduto [20].

Há três formas de se realizar a captura de dióxido de carbono em plantas industriais e usinas de energia: Pré-combustão, pós-combustão e oxi-combustão.

Em grande parte dos casos, as tecnologias de captura permitem obter níveis altos e semelhantes de pureza, o que as diferem, em questão de resultados, é quanto a presença de impurezas e componentes residuais, devido ao tipo de material na alimentação (fonte) e as tecnologias de separação, como solventes, utilizados [21].

Atualmente não há uma legislação que estabeleça especificações mínimas para a qualidade do gás no transporte de CO₂ para CCS, e caso sejam estabelecidas, tais exigências possam variar de acordo com a área de operação [22].

Segundo a pesquisa realizada pela DYNAMIS, para se atingir os requisitos máximos para a composição do fluxo de CO₂ devem-se levar em conta os limites de segurança e toxicidade, a durabilidade da infraestrutura e o uso eficaz. O resultado encontrado está descrito na Tabela 1 com as recomendações de qualidade, levando em conta uma indústria de geração de energia e produção de hidrogênio [22].

Tabela 1 - Recomendação de qualidade do CO₂, segundo DYNAMIS.

Componentes	Concentração recomendada
CO ₂	> 95,5%
H ₂ O	500 ppm
O ₂	Aquífero: < 4% Vol. (40.000 ppmv) EOR: 100 ppm – 1.000 ppm
CH ₄	Aquífero: < 4% Vol. EOR: < 2% Vol.
SO _x	100 ppm
NO _x	100 ppm
CO	2.000 ppm
H ₂ S	200 ppm
N ₂ , Ar, H ₂ (Gases não condensáveis)	< 4% Vol.

Fonte: De Visser *et al.* (2008) adaptado [22].

Sabe-se que é possível atingir um fluxo de CO₂ com quase 100% de pureza no processo de captura e condicionamento de gás. Contudo isso requereria equipamentos mais avançados, o que poderia gerar

uma perda de produção e eficiência da usina, além de tornar o processo mais custoso e até mesmo inviável.

5.2. Fatores importantes que influenciam a corrosão pelo CO₂ em estado supercrítico

O gás formado após a etapa de captura pode conter diversos tipos de impurezas, dependendo da tecnologia e do processo aplicado. Como exemplo, a Tabelas 1 apresentam alguns valores de referência para os limites máximos permitidos das contaminações. Atualmente, ainda não estão totalmente esclarecidos os efeitos das impurezas nas propriedades dos materiais sob as condições de operação do CCS [3], por isso, os limites máximos das impurezas que influenciam o comportamento corrosivo dos materiais ainda não estão muito bem definidos. Adicionalmente, outros fatores como pressão, tempo de exposição e temperatura também podem influenciar os processos corrosivos.

5.3. Análise quanto ao material da tubulação

As tubulações de aço carbono são utilizadas na maioria dos projetos para CCS. As suas propriedades mecânicas e o seu baixo custo são fatores positivos para projetos de longas distâncias. Porém, os aços são passíveis de corrosão no transporte de fluídos que apresentem impurezas como, água (H₂O), oxigênio (O₂), dióxido de enxofre (SO₂) e outros produtos que possam causar corrosão [23]. A corrosão encurta a vida útil do material, portanto, ou os dutos de aço devem estar compatíveis com o produto que será transportado, ou o fluído deve apresentar corrosividade compatível com o material utilizado no duto.

Assim sendo, a definição do material utilizado na tubulação de transporte para o CCS pode ser realizada analisando os tipos e níveis de impurezas que podem estar presentes em cada tecnologia de captura e especificando os níveis de impurezas que podem ser transportados, de forma que a operação possa ser realizada de maneira segura e técnica [24]. A seleção de uma liga metálica mais resistente poderá elevar os custos do projeto, porém não exigirá um elevado teor de pureza e, conseqüentemente uma redução na implementação de equipamento na planta industrial para o processo de captura do gás carbônico [25].

6. Discussão

A Tabela 2 apresenta um quadro resumo dos resultados da literatura discutidos neste trabalho. Verifica-se que importante papel do teor de água e do material empregado no desempenho anticorrosivo.

Tabela 2 - Quadro resumo dos resultados discutidos

Material	Condição de P e T	Teor de Água	Outros contaminantes	Desempenho anticorrosivo	Referência
X65	80 bar e 50°C	-	-	Sem sinais de corrosão	[26]
X65	125 bar e 80°C	-	-	Sem sinais de corrosão	[27]
X65	80 bar e 50°C	700 ppmv	-	Sem sinais de corrosão	[26]
X65	80 bar e 50°C	1.600 ppmv	-	Sem sinais de corrosão	[26]
X65	80 bar e 50°C	2.650 ppmv	-	Taxa de corrosão generalizada: 0,015 mm/ano. Taxa de corrosão localizada: 0,2 mm/ano.	[26]
X65	80 bar e 50°C	3.400 ppmv	-	Taxa de corrosão generalizada: 0,024 mm/ano. Taxa de corrosão localizada: 1,4 mm/ano.	[26]
X65	125 bar e 80°C	3.400 ppmv	-	Taxa de corrosão generalizada: 0,053 mm/ano.	[27]
38Mn6/C75	125 bar e 80°C	-	-	Sem sinais de corrosão	[27]

38Mn6/C75	125 bar e 80°C	3.400 ppmv	-	Taxa de corrosão generalizada: 0,036 mm/ano.	[27]
S355J2	95 bar e 35°C	2.500 ppmv	-	Sem sinais de corrosão	[28]
X20Cr13	125 bar e 80°C	-	-	Sem sinais de corrosão	[27]
X20Cr13	125 bar e 80°C	3.400 ppmv	-	Sem sinais de corrosão	[27]
X20Cr13	100 bar e 60°C	1.000 ppmv	SO ₂ (70ppmv), NO ₂ (100 ppmv), CO (750 ppmv) e O ₂ (8.100 ppmv)	Sinais de corrosão leve	[29]
X46Cr13	100 bar e 60°C	1.000 ppmv	SO ₂ (70ppmv), NO ₂ (100 ppmv), CO (750 ppmv) e O ₂ (8.100 ppmv)	Sinais de corrosão leve	[29]
X2CrNiMoN22-5-3	125 bar e 80°C	-	-	Sem sinais de corrosão	[27]
X2CrNiMoN22-5-3	125 bar e 80°C	3.400 ppmv	-	Sem sinais de corrosão	[27]
X1NiCrMoCu25-20-5	125 bar e 80°C	-	-	Sem sinais de corrosão	[27]
X1NiCrMoCu25-20-5	125 bar e 80°C	3.400 ppmv	-	Sem sinais de corrosão	[27]
X2CrMnNiN22-5-2	100 bar e 60°C	1.000 ppmv	SO ₂ (70ppmv), NO ₂ (100 ppmv), CO (750 ppmv) e O ₂ (8.100 ppmv)	Sem sinais de corrosão	[29]
X1NiCrMoCu32-28-7	100 bar e 60°C	1.000 ppmv	SO ₂ (70ppmv), NO ₂ (100 ppmv), CO (750 ppmv) e O ₂ (8.100 ppmv)	Sem sinais de corrosão	[29]

7. Conclusão

Este trabalho foi conduzido com o objetivo de discutir o potencial corrosivo do CO₂ supercrítico em atividades de CCS (captura e armazenamento de carbono) na presença de impurezas e verificando o desempenho dos materiais metálicos utilizados no transporte.

Por meio da revisão de literatura realizada neste trabalho concluiu-se que as especificações atualmente disponíveis quanto ao teor de água são mais rigorosas (20 – 650 ppmv) com relação aos resultados obtidos da literatura. As revisões dos artigos mostraram que em concentrações de até 1.600 ppmv, amostras de aço carbono foram resistentes, não apresentando corrosão.

Para instalações de CCS longe do local de armazenamento, ou seja, com longos dutos, o aço carbono poderia ser o mais adequado, devido ao baixo custo CAPEX. Entretanto esta opção demandaria um processamento do CO₂ mais rigoroso pelo menos em termos do teor de água. Já para instalações próximas do armazenamento, com linhas mais curtas, os aços de liga nobre surgem como uma solução alternativa, de forma que, apesar do seu custo de aquisição mais elevado, dispensaria a exigência de equipamentos para desidratação e purificação, pois são mais resistentes menos na presença de outros contaminantes.

Mais estudos contemplando outros contaminantes, além da água, como o CH₄ e SO₂, H₂S e NO_x são necessários, incluindo tempos de exposição maiores ao meio corrosivo e regimes de fluxo similares aos utilizados nos transportes.

Espera-se que este trabalho e as informações contidas nele ampliem o interesse sobre esta tecnologia, atraia a atenção para novas pesquisas e amplie o conhecimento público em relação ao CCS.

8. Referências

- 1 MA'MUN, S., SVENDSEN, H.F., HOFF, K.A., JULIUSSEN, O., Selection of new absorbents for carbon dioxide capture, Energy Convers Manag, v.48, p. 251-258, 2007.
- 2 BESONG, M.T., MAROTO-VALER, M.M., FINN, A.J., Study of design parameters affecting the performance of CO₂ purification units in oxy-fuel combustion, International Journal of Greenhouse Gas Control, v.12, p. 441-449, 2013.
- 3 PAPAVINASAM, S., ZANGANESH, K., LI, J., EMADI, D., DOIRON, A., SALVADOR, C. GRAVEL, J.-P. Materials Issues In CO₂ Capture, Transport, And Storage Infrastructure. NACE International, 2012.
- 4 Global CCS Institute, Disponível em: <<https://www.globalccsinstitute.com/>> . Acesso em: 14 de mar. de 2019.
- 5 LILLIESTAM, J., BIELICKI, J.M., PATT, A.G. Comparing carbon capture and storage (CCS) with concentrating solar power (CSP): potentials, costs, risks, and barriers, Energy Policy, v. 47, p. 447-455, 2012.

- 6 LI, Y.Y., WANG, Z.Z., GUO, X.P., ZHANG, G.A., Galvanic corrosion between N80 carbon steel and 13Cr stainless steel under supercritical CO₂ conditions, *Corrosion Science*, v. 147, p. 260-272, 2019.
- 7 AYELLO, F., EVANS, K., THODLA, R., & SRIDHAR, N., Effect of Impurities on Corrosion of Steel In Supercritical CO₂. **NACE International**, 2010.
- 8 AHMAD, M., GERSEN, S., Water Solubility in CO₂ Mixtures: Experimental and Modelling Investigation, **Energy Procedia**, v. 63, p. 2402-2411, 2014.
- 9 KNEZ, Z., PANTIĆ, M., CÖR, D., NOVAK, Z., HRNČIČ, M. K., Are supercritical fluids solvents for the future?, **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, 2019.
- 10 – CONCEITO DE TRANSIÇÃO DE FASE. Física Contemporânea, [s.d.]. Disponível em: <<http://www.pbx-brasil.com/Disciplinas/FisicaContemporanea/Notas/complexidade/aula102/criticalidade.html>> Acesso em: 01 de jun. de 2019.
- 11 MANJARE, S. D., DHINGRA, K., Supercritical Fluids in Separation and Purification: A Review, **Materials Science for Energy Technologies**, v. 2, n. 3, 2019.
- 12 AN ASSESSMENT OF THE INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, Climate Change 2007: Synthesis Report, Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2007.
- 13 KERMANI, M. B., & MORSHED, A., Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production - A Compendium, **NACE International**, 2003.
- 14 JOHNSON, K., HOLT, H., HELLE, K., SOLLIE, O. K., Mapping of potential HSE issues related to large-scale capture, transport and storage of CO₂, **Det Norsk Veritas**, Horvik. Noruega, 2008.
- 15 HASSANI, S., VU, T. N., ROSLI, N. R., ESMAEELY, S. N., CHOI, Y., YOUNG, D., NESIC, S., Wellbore integrity and corrosion of low alloy and stainless steels in high pressure CO₂ geologic storage environments: An experimental study, **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 23, p. 30-43, 2014.
- 16 YEVTUSHENKO, O., BETTGE, D., BOHRAUS, S., BÄßLER, R., PFENNIG, A., KRANZMANN, A., Corrosion behavior of steels for CO₂ injection, **Process Safety and Environmental Protection**, v. 92, n. 1, p. 108-118, 2014.
- 17 CHOI, Y.-S., NESIC, S., YOUNG, D., Effect of Impurities on the Corrosion Behavior of CO₂ Transmission Pipeline Steel in Supercritical CO₂-Water Environments, **Environmental Science & Technology**, v. 44, n.23, p. 9233-9238, 2010.
- 18 ASPELUND, A., JORDAL, K., Gas conditioning—the interface between CO₂ capture and transport, **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 1, p. 343-354, 2007.
- 19 ZHANG, Y., PANG, X., QU, S., LI, X., GAO, K., Discussion of the CO₂ corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition, **Corrosion Science**, v. 59, p. 186-197, 2012.
- 20 ABANADES, J.C., AKAI, M., et. al, Carbon Dioxide Capture and Storage: Technical Summary. **New York: Cambridge University Press**, p. 107, 2005.
- 21 HARKIN, T., FILBY, I., SICK, H., MANDERSON, D., ASHTON, R., Development of a CO₂ Specification for a CCS Hub Network, **Energy Procedia**, v. 114, p. 6708-6720, 2017.
- 22 DE VISSER, E., HENDRIKS, C., BARRIO, M., MØLNVIK, M.J., DE KOEIJER, G., LILJEMARK, S., LE GALLO, Y., Dynamics CO₂ quality recommendations, **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, p. 478-484, 2008.
- 23 SASS, B. M., FARZAN, H., PRABHAKAR, R., GERST, J., SMINCHAK, J., BHARGAVA, M., NESTLEROTH, B., FIGUEROA, J., Considerations for treating impurities in oxy-combustion flue gas prior to sequestration, **Energy Procedia**, v. 1, p. 535-542, 2009.
- 24 RACE, J. M., WETENHALL, B., SEEVAM, P.N., DOWNIE, M.J., Towards a CO₂ pipeline specification defining tolerance limits for impurities, **Journal of Pipeline Engineering**, v. 11, p. 173-190, 2012.

- 25 KERMANI, B., DAGUERRE, F., Materials Optimization For CO₂ Transportation In CO₂ Capture And Storage, **NACE International**, 2010.
- 26 HUA, Y., BARKER, R., NEVILLE, A., Comparison of corrosion behaviour for X-65 carbon steel in supercritical CO₂-saturated water and water-saturated/unsaturated supercritical CO₂, **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 97, p. 224-237, 2015.
- 27 ZHANG, Y., GAO, K., & SCHMITT, G., Water Effect On Steel Under Supercritical CO₂ Condition, **NACE International**, 2011.
- 28 MORLAND, B. H., DUGSTAD, A., SVENNINGSSEN, G., Corrosion of Carbon Steel in Dense Phase CO₂ with Water above and Below the Solubility Limit, **Energy Procedia**, v. 114, p. 6752-6765, 2017.
- 29 YEVTUSHENKO, O., BÄßLER, R., CARRILLO-SALGADO, I., Corrosion Stability of Piping Steels in a Circulating Supercritical Impure CO₂ Environment. **NACE International**, 2013.