

GUILHERME ALVES CHIERIGHINI

**EFEITO DA TEMPERATURA E OUTROS FATORES NA FORMAÇÃO
DE CARBONATO DE FERRO E EM SUAS PROPRIEDADES
ANTICORROSIVAS**

**Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do diploma de Engenharia de Petróleo.**

SANTOS

2020

GUILHERME ALVES CHIERIGHINI

**EFEITO DA TEMPERATURA E OUTROS FATORES NA FORMAÇÃO
DE CARBONATO DE FERRO E EM SUAS PROPRIEDADES
ANTICORROSIVAS**

**Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do diploma de Engenharia de Petróleo.**

**Área de concentração: Perfuração e
Produção**

Orientador: Jean Vicente Ferrari

SANTOS

2020

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.

FICHA CATALOGRÁFICA

Chierighini, Guilherme

EFEITO DA TEMPERATURA E OUTROS FATORES NA FORMAÇÃO DE
CARBONATO DE FERRO E EM SUAS PROPRIEDADES
ANTICORROSIVAS / G. Chierighini -- São Paulo, 2020.

37 p.

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

1. Corrosão 2. Inibidores de corrosão 3. Dióxido de carbono I. Universidade
de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas e
de Petróleo II. t.

RESUMO

Os principais equipamentos utilizados e consolidados na indústria de óleo e gás são feitos de materiais compostos de ligas metálicas ferrosas. O aço carbono é amplamente utilizado para dutos e risers, entretanto este é altamente suscetível a corrosão por CO_2 e H_2S . O dióxido de carbono, quando dissolvido em água é o principal agente corrosivo presente em ambientes reais de produção de óleo e gás. A corrosão por CO_2 é influenciada por diversas condições ambientais, como temperatura, salinidade da água, pressão, pH, etc. Dadas essas condições, sabe-se que a variação destas pode influenciar na formação do produto de corrosão FeCO_3 , o qual, dadas condições favoráveis, pode se depositar sobre o aço carbono formando uma camada protetora anticorrosiva. Este trabalho irá analisar por meio de conciliação de informações da literatura o efeito de variação da temperatura na formação e deposição de uma camada de FeCO_3 , incluindo no estudo, a influência de outras variáveis. Por meio dessa conciliação de informações se obtém uma relação concisa e coerente entre a temperatura e a taxa de formação da camada protetora de carbonato de ferro, assim como outros fatores. Observa-se que a temperatura tem forte impacto na formação da camada, visto que para valores abaixo de 60°C a camada dificilmente é formada. Para valores entre 60°C e 200°C a camada normalmente formada, sendo que sua densidade e homogeneidade aumentam conforme o pH e a pressão parcial de CO_2 aumentam. Já para temperaturas acima de 200°C a camada novamente tende a não se formar, entretanto, sob condições específicas de pH e pCO_2 pode haver a formação da camada.

Palavras-chave: Corrosão, CO_2 , Carbonato de Ferro, Temperatura.

ABSTRACT

The main equipment utilized and consolidated in the oil and gas industry is made of ferrous metal alloys. Carbon steel is widely used, but is highly susceptible to corrosion by CO_2 and H_2S , or, sweet corrosion and sour corrosion, respectively. When dissolved in water, carbon dioxide is the main corrosive agent present in oil production environments. Sweet corrosion is influenced by some environmental conditions, such as temperature, water salinity, pressure, pH, etc. It is well known that changing them might affect the formation rate of the corrosion product: FeCO_3 , which, given favorable conditions, can lay over the carbon steel forming a protective layer of anticorrosive product. This paper will analyze using conciliation of information from previous papers the effect of the variation of temperature in the formation and deposition of an iron carbonate layer, including in the study, the influence of other variables. By this conciliation of information, a coherent and concise relation between temperature and an iron carbonate protective layer formation rate is obtained. For temperature values under 60°C it is noticed that the layer is usually not formed. For values between 60°C and 200°C the layer is generally formed, with its density and homogeneity varying with pH and CO_2 partial pressure. For temperatures above 200°C the layer usually is not formed, however under specific pH and pCO_2 values, there might be the formation of the layer.

Keywords: Sweet corrosion, CO_2 , Iron Carbonate, Temperature.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma da metodologia do trabalho

Figura 2 - Diferentes formas de corrosão interna em tubulações de hidrocarbonetos

Figura 3 - Pressão parcial de CO_2 x pressão total de operação

Figura 4 - Efeito da pressão de operação na taxa de corrosão por CO_2

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reações químicas para a corrosão por CO₂

Tabela 2 – Características da camada protetora de Carbonato de Ferro para diferentes valores de temperatura e pH.

Tabela 3 - Características da camada protetora de Carbonato de Ferro para diferentes valores de temperatura e pressão parcial de CO₂

Tabela 4 - Características da camada protetora de Carbonato de Ferro para diferentes valores de temperatura e pressão parcial de CO₂

Tabela 5 - Características da camada protetora de Carbonato de Ferro para diferentes valores de pH e pressão parcial de CO₂

Tabela 6 – Diferentes configurações de soluções para análise com concentração de H₂S.

Tabela 7- Diferentes configurações de soluções para análise com salinidade.

Tabela 8 – Diferentes configurações de soluções para análise com salinidade.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	Objetivo	10
1.2	Justificativa	10
1.3	Método	10
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1	Corrosão na área de óleo e gás	12
2.2	Corrosão pelo CO ₂	13
2.3	Influência das variáveis na corrosão pelo CO ₂	13
2.3.1	Temperatura	13
2.3.2	Pressão Total	14
2.3.3	Pressão parcial de CO ₂ (pCO ₂)	16
2.3.4	pH	18
2.3.5	Composição da solução	18
2.3.6	Fluxo	19
2.3.7	Tipo de material	19
2.4	Efeito do FeCO ₃ na proteção contra a corrosão	19
3	ANÁLISE E DISCUSSÃO	21
3.1	Pressão parcial de CO ₂ (pCO ₂)	21
3.2	pH	25
3.3	H ₂ S	26
3.4	Salinidade	28
3.5	Análise por intervalo de temperatura	30
3.5.1	Até 60°C	30
3.5.2	Entre 60°C e 90°C	31

3.5.3	Acima de 90°C.....	31
4	CONCLUSÃO	33
4.1	Contribuições do trabalho.....	34
4.2	Trabalhos futuros.....	34
5	REFERÊNCIAS.....	35

1 INTRODUÇÃO

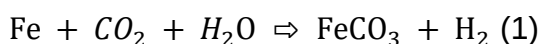
Por mais de cem anos, foi incorporado na indústria de óleo e gás tubulações para o transporte de hidrocarbonetos. O transporte de produtos de petróleo por tubulações já foi continuamente provado pela indústria como efetivo e confiável.

Entretanto, tubulações são constituídas de ligas metálicas, principalmente aço carbono e aços de baixa liga, os quais são vulneráveis à processos corrosivos por reações eletroquímicas com o ambiente aos quais são submetidos. A taxa e tipo de corrosão são dependentes das propriedades do material e das condições ambientais.

Dentre condições ambientais que favorecem a corrosão, a presença de CO_2 e H_2S são extremamente relevantes, visto que estes são dois dos principais agentes corrosivos do aço carbono, responsáveis pela *sweet corrosion* e *sour corrosion* respectivamente (QURAISHI; CHAUHAN; SAJI, 2020).

A corrosão pelo CO_2 , depende não apenas da concentração do gás e do tipo de material ao qual foi submetido, mas também depende de variáveis como temperatura, pressão, composição química do fluido e fluxo.

O produto de corrosão mais comum do aço carbono em ambiente saturado de CO_2 é o FeCO_3 , que após ser formado, pode aderir à superfície do aço carbono. A formação de FeCO_3 segue a reação eletroquímica geral por dissolução anódica do Ferro e evolução catódica do hidrogênio proposta por Nešić (2007) mostrada pela Eq. 1.



Por essa reação, pode-se notar, sob certas condições, a formação de uma camada de carbonato de ferro sobre a superfície do aço carbono, podendo, sob determinadas condições de formação e deposição, agir como um anticorrosivo, dependendo da natureza e da estrutura da camada.

Essa camada é dependente de condições como temperatura, pressão, regime do fluido, pH, entre outros fatores para ser formada, depositada e mantida aderida à superfície do aço carbono, o que releva o tema central do estudo, que analisa os efeitos de variáveis sobre a camada de FeCO_3 .

1.1 Objetivo

Este trabalho tem como objetivo verificar o efeito da temperatura na formação de FeCO_3 na corrosão do aço carbono pelo CO_2 e nas propriedades anticorrosivas deste, além de incluir no estudo a influência de outras variáveis.

1.2 Justificativa

Há muitos trabalhos da literatura a respeito da formação de FeCO_3 pela corrosão por CO_2 , entretanto, estes são realizados com diversas sistemáticas experimentais. Neste sentido, o trabalho pretende consolidar resultados de diferentes estudos ao contribuir inicialmente com a análise do fator temperatura, porém, não negligenciando as demais variáveis.

1.3 Método

Foram pesquisadas nas bases de dados Scopus e Onepetro as palavras chaves mais relevantes ao tema do trabalho e descritas no tópico cluster da Scival-Elsevier T.196 (TC.196 – Corrosion; Carbon Steel; Corrosion Inibidores) a saber: *Steel; Corrosion resistant Alloy (CRA); steel corrosion; sweet corrosion (CO₂ corrosion), FeCO₃ (siderite; iron carbonate); scale*

Inicialmente foi feita uma classificação em relação ao efeito da temperatura na formação de FeCO_3 e na natureza deste (protetor ou não) nos estudos encontrados. Em seguida, foi verificada a influência das outras variáveis nesta classificação.

Os resultados encontrados serão categorizados em três intervalos de temperatura para a corrosão do aço carbono por CO_2 :

- Até 60°C (temperaturas baixas).
- Entre 60°C e 90°C (temperaturas intermediárias).
- Acima de 90°C (temperaturas elevadas).

Para os três intervalos de temperatura foi analisado se ocorre a formação de FeCO_3 como produto de corrosão e o efeito de outras variáveis nesta formação, como pH, pressão total, pressão parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$), concentração de H_2S e salinidade.

Caso a formação de FeCO_3 tenha ocorrido, foi analisada a natureza do produto, observando se houve deposição, se é aderente, se é uniforme, ou seja, se a camada de FeCO_3 foi bem distribuída ao longo da superfície (não apresenta falhas), e se sua natureza foi protetora, analisando se houve diminuição na taxa de corrosão.

Caso a formação de FeCO_3 não tenha ocorrido, foi analisado se houve a formação de algum outro produto de corrosão, como hidróxidos de ferro, que normalmente não são protetores.

A figura 1 apresenta um fluxograma da metodologia descrita

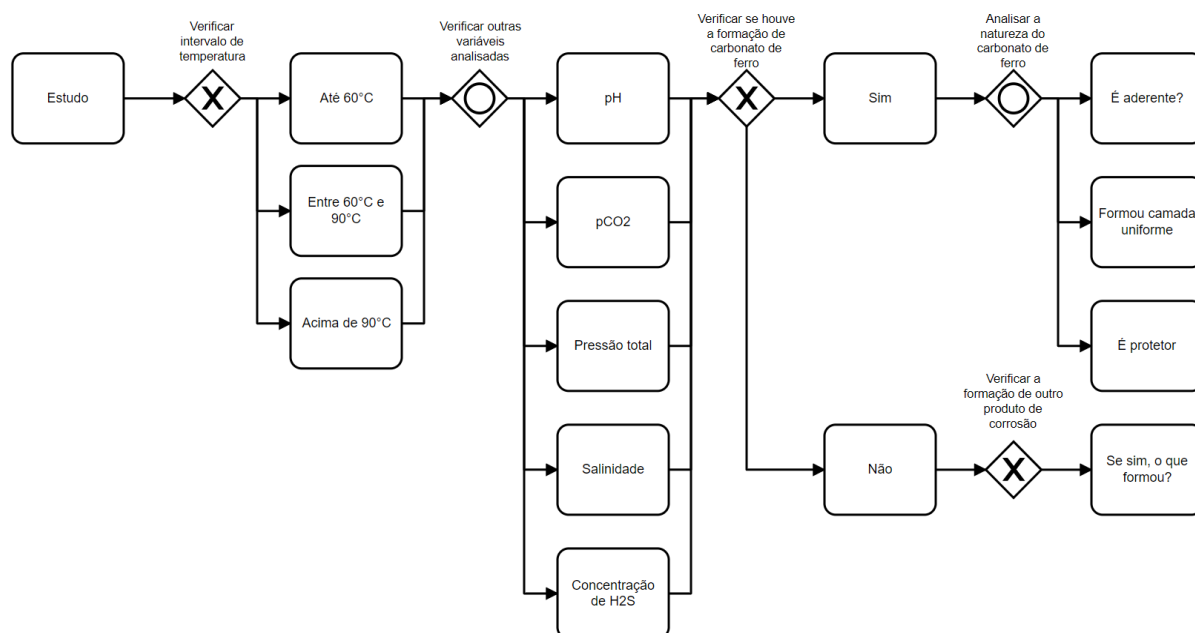


Figura 1 – Fluxograma da metodologia do trabalho (Fonte: do próprio autor)

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Corrosão na área de óleo e gás

A corrosão foi identificada como a maior causa de fatalidades múltiplas e a segunda maior causa de falha de equipamentos na indústria de óleo e gás (RATNAYAKE, 2012). Steinsmo e Heggelung (1993, apud OBOT et al. 2020) apontam a corrosão como causa de 60% de custos de manutenção nas plataformas na produção de óleo e gás em plataformas no mar do norte.

Diferentes tipos de corrosão podem ser observados na Figura 2, que expressa esquemáticas exemplificadas.

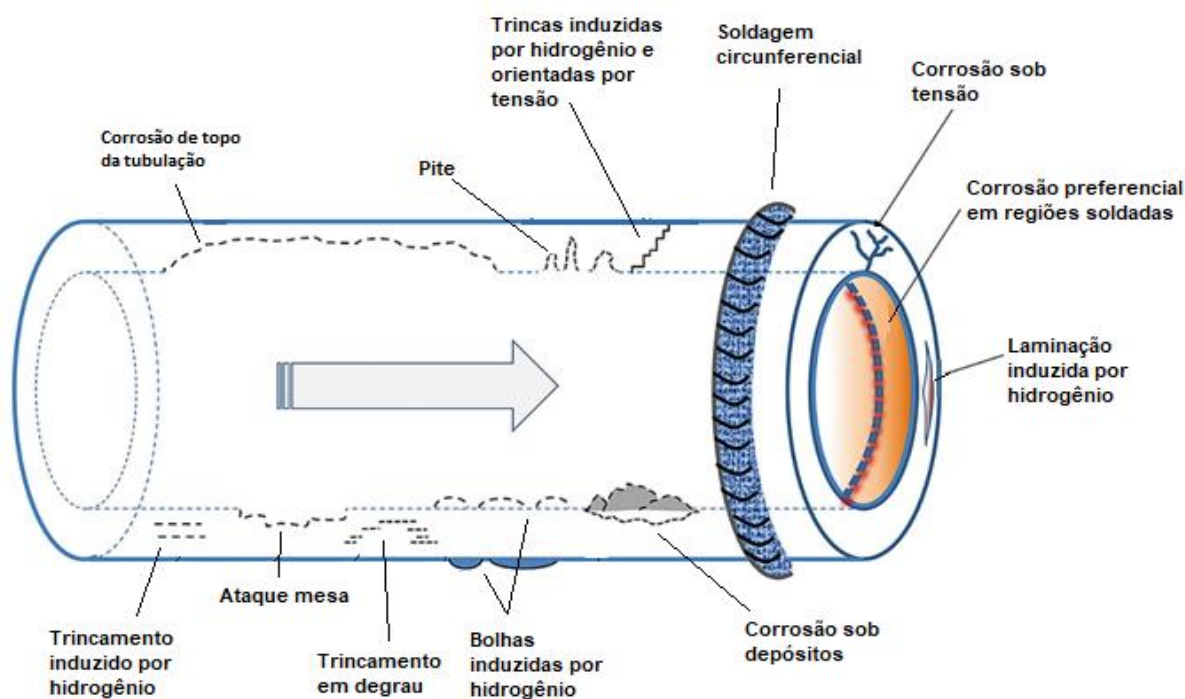


Figura 2 - Diferentes formas de corrosão interna em tubulações de hidrocarbonetos. Fonte: Adaptado de Askari; Aliofkhazraei; Afroukhteh (2019).

Dentre os principais causadores da corrosão em aço carbono encontram-se CO_2 e H_2S (QURASHI; CHAUHAN; SAJI, 2020).

2.2 Corrosão pelo CO₂

O tipo de corrosão mais recorrente em poços de produção de óleo e gás é a corrosão por CO₂, ou *sweet corrosion*. López, Pérez e Simison (2003) apontam estudos recentes em que 60% de todas as falhas estruturais relacionadas à corrosão, documentadas na indústria de óleo e gás, são induzidas por corrosão por CO₂, principalmente devido à capacidade de previsão inadequada e a baixa resistência de aço carbono e aços de liga leve à corrosão por dióxido de carbono. Esse tipo de corrosão pode produzir não apenas corrosão geral como também corrosão localizada, o que é um problema muito mais sério.

A *sweet corrosion* ocorre quando materiais a base de aço estão em contato com soluções aquosas contendo gás CO₂ dissolvido (OBOT et al., 2020). Moiseeva (2005) aponta a descoberta desse tipo de corrosão para mais de sete décadas atrás.

2.3 Influência das variáveis na corrosão pelo CO₂

2.3.1 Temperatura

Abadeh e Javidi (2019) conduziram um estudo para medir a taxa de corrosão por CO₂ de quatro amostras de aço carbono submetidas a diferentes tratamentos de calor em ambiente saturado com CO₂ para três diferentes temperaturas: 40°C, 60°C e 80°C. Este estudo mostrou que para maiores valores de temperaturas a taxa de corrosão por CO₂ aumenta.

Hua et al. (2019) mencionam que a temperaturas baixas (abaixo de 60°C), a superfície do aço costuma estar livre de produtos de corrosão, com exceção a casos específicos como de pH elevado ou alta saturação na solução de produtos de corrosão na superfície de contato entre aço e a solução eletrolítica

Hua et al. (2019) também citam vários outros autores para dizer que para temperaturas de operação excedendo 60°C, o aumento na temperatura acarreta numa taxa de corrosão menor, com o pico de corrosão ocorrendo entre 60°C e 120°C variando conforme as demais condições apresentadas. Também informam, que a temperaturas em torno de 80°C apenas FeCO_3 pode ser observado aderente à parede do aço, porém, para temperaturas mais elevadas, acima de 200°C, tanto mudanças na camada de FeCO_3 (como espessura e tamanho de grão) como o aparecimento de Fe_3O_4 ocorrem.

2.3.2 Pressão Total

Sabe-se que o CO_2 se torna corrosivo quando dissolvido em água, sendo que em forma de gás não apresenta impactos quanto a corrosão de aço carbono. De acordo com a Lei de Henry da químico-física, em uma dada temperatura, o aumento da solubilidade de um dado gás em tipo e volume definidos de líquido é diretamente proporcional à pressão parcial do gás no equilíbrio com o líquido. Sabendo disso, pode se concluir que um aumento nas condições de pressão exercida na solução aumenta a solubilidade do gás. Sob pressões maiores, o CO_2 se torna mais solúvel, o que aumenta a pressão parcial de CO_2 (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; GOMES DE AZEVEDO, 1999).

Um estudo de simulação foi realizado para examinar a mudança na pressão parcial de CO_2 em função da pressão total de operação, resultando na figura 3 abaixo, que mostra que a pressão parcial de CO_2 cresce linearmente em conformidade com a pressão total (ABD; NAJI; HASHIM, 2019).

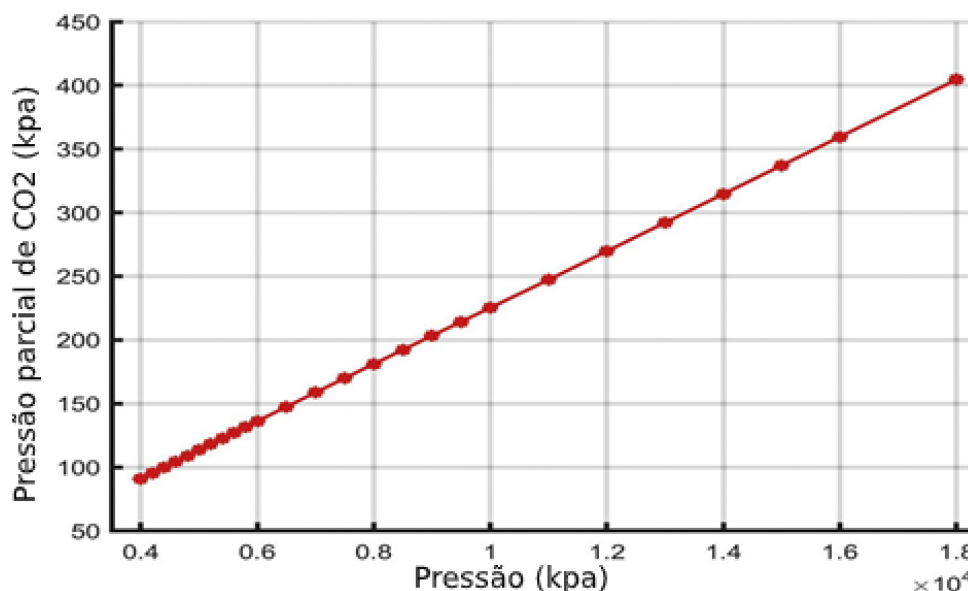


Figura 3 - Pressão parcial de CO₂ x pressão total de operação. Fonte: Adaptado de Abd; Naji; Hashim (2019)

Elgaddafi et al. (2016) em pesquisa realizada de modo a medir relações diretas entre pressão total e taxa de corrosão, concluíram que: conforme a pressão total de operação aumenta, a taxa de corrosão também aumenta.

Abd, Naji e Hashim (2019) apresentam a seguinte imagem que representa a variação na taxa de corrosão por CO₂ em tubulações de gás natural a 45°C e pH = 6. A Figura 4 nos mostra que a taxa de corrosão aumenta conforme a pressão total de operação aumenta.

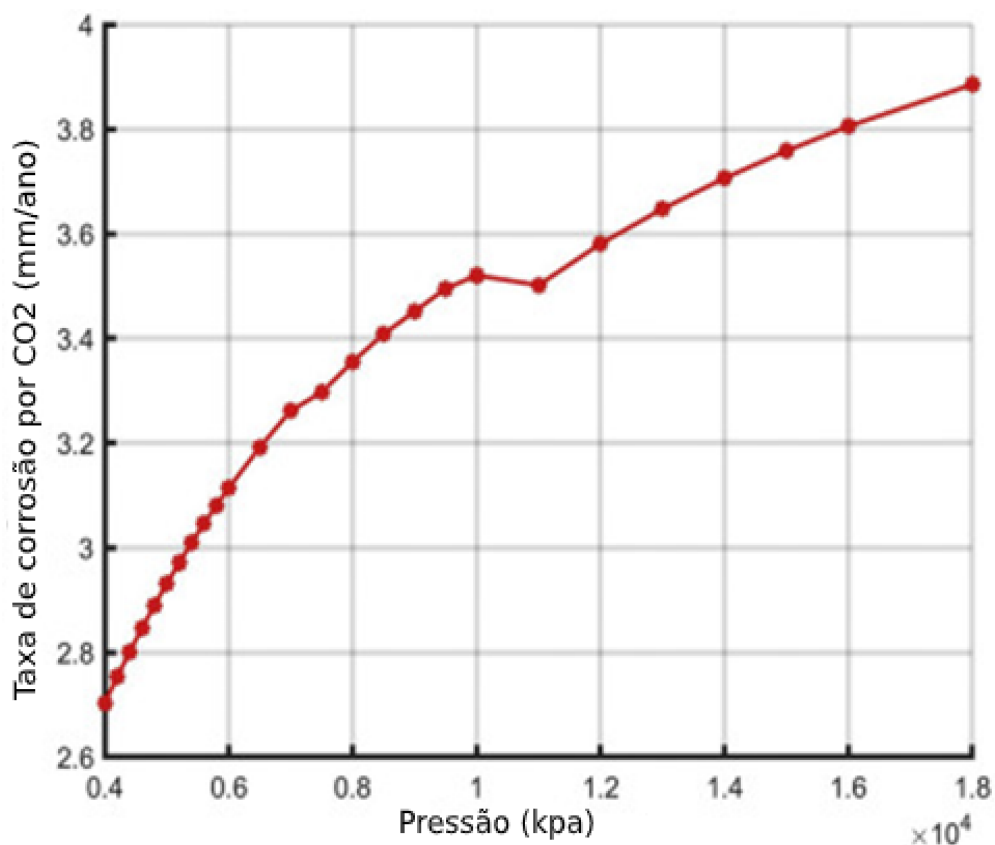


Figura 4 - Efeito da pressão de operação na taxa de corrosão por CO₂. Fonte: Adaptado de Abd; Naji; Hashim (2019)

2.3.3 Pressão parcial de CO₂ (pCO₂)

A tabela 1 apresentada por Askari, Aliofkhazraei e Afroukhteh (2019) apresenta o mecanismo dissolução do CO₂ em água formando um ácido fraco que pode ser dissociado em ânions de bicarbonetos. A tabela apresenta etapas de determinação de taxa de corrosão, que podem ser definidas como etapas mais lentas que se tornam limitantes em quesito tempo para a reação.

Tabela 1 – Reações químicas para a corrosão por CO₂. Fonte: Adaptado de (ASKARI; ALIOFKHAZRAEI; AFROUKHTEH, 2019)

Reação química	Reação proposta por:	Notas
	Apud (ASKARI; ALIOFKHAZRAEI; AFROUKHTEH, 2019)	
$\text{HCO}_3^- : \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H},$ $\text{H} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2$	Kermani and Smith, 1997	
$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H} + \text{HCO}_3^-$ $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ $2\text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2$	De Waard and Millians, 1975	Etapas de determinação da taxa
$\text{HCO}_3^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-}$	Ogundele and White, 1987	Etapas de determinação da taxa para pH > 7
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ $2\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{HCO}_3^-$	Nešić, 2007, Gray et al., 1990	para pH < 4
$2\text{HCO}_3^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-}$	Gray et al., 1990	para pH > 5

De acordo com o modelo de Waard-Milliams a taxa de corrosão do aço carbono é maior para maiores valores de pressão parcial de CO₂ (ZHANG et al., 2012).

Zhang et al. (2012) também menciona que para valores supercríticos de pressão parcial de CO₂ (definido no estudo como 9,5 MPa) com temperatura acima de 31,1°C, corrosão severa foi encontrada tanto em aço carbono como em ligas resistentes à corrosão, o que se deve à alta corrosividade de fases aquosas quando submetidas à valores supercríticos de pressão parcial de CO₂.

2.3.4 pH

Uma pesquisa realizada por Shannon (1978, apud HUA et al., 2019) indica que, quando submetido a uma solução contendo CO_2 , o aço carbono apresenta produtos de corrosão dependentes do pH do ambiente. Em um estudo com pH 4,7 foram examinados os produtos de corrosão a 50°C , 150°C e 250°C . Na temperatura de 50°C não foi possível observar um produto de corrosão. A 150°C foi possível observar a formação de FeCO_3 . E por fim, a 250°C foi possível observar a formação tanto de FeCO_3 como de Fe_3O_4 . Um segundo experimento foi realizado, com o pH 7,5. Para temperaturas de 150°C e 250°C foi possível observar a formação de FeCO_3 e Fe_3O_4 , o que indica que a elevação do pH influencia no produto de corrosão formado.

FeCO_3 é o principal produto de corrosão em temperaturas abaixo de 90°C , formando também $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, entretanto, a níveis elevados de temperatura e pH pesquisadores afirmam que há de dominância de FeCO_3 , $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ou Fe_3O_4 (HUA et al., 2019).

2.3.5 Composição da solução

Karimi Abadeh e Javidi (2019) estenderam o estudo apresentado acima a salmouras com concentração de NaCl de 1%, 3,5% e 5% e saturação de CO_2 . Os resultados obtidos mostraram que a taxa de corrosão por CO_2 diminui conforme a salinidade aumenta. Isso se deve ao fato de que a alta salinidade diminui a solubilidade de gases corrosivos na água.

O mesmo estudo mediu a taxa de corrosão por CO_2 das quatro amostras de aço carbono quando em ambiente saturado em CO_2 com três diferentes concentrações de H_2S : 0 ppm, 100 ppm 200 ppm. Os resultados obtidos apontam que a corrosão por CO_2 tende a diminuir conforme a concentração de H_2S aumenta, isso se deve à formação do filme protetor formado pelo produto de reação FeS que se deposita na superfície do aço (ABADEH; JAVIDI, 2019).

No geral, H_2S é três vezes mais solúvel que CO_2 , ambos no estado gasoso. Entretanto, o ácido formado pelo gás H_2S na solução é três vezes mais fraco que o

ácido carbônico. Portanto, o efeito do H₂S no que se diz respeito à redução do pH é similar ao do CO₂ (ASADIAN; SABZI; ANIJ DAN, 2019). Outro ponto é que, diferente da dissolução do CO₂, H₂S gasoso não precisa ser hidratado para a formação de ácido, o que torna a cinética da reação mais rápida (SABZI et al., 2018).

2.3.6 Fluxo

Florez e Ferrari (2019) apontaram que o regime do fluido pode afetar tanto a formação quanto a deposição e manutenção de uma camada protetora no material a sofrer processos corrosivos, alterando assim, a taxa de corrosão.

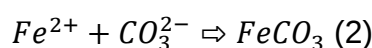
O movimento relativo do fluido e/ou outras partículas contra a superfície interna de uma tubulação causa corrosão por erosão. Em regime turbulento, se a área adjacente à superfície de uma tubulação é anódica, uma célula galvânica é formada. (ALAMRI, 2020)

2.3.7 Tipo de material

A taxa de corrosão por CO₂ em ambiente saturado de CO₂ com demais variáveis pré-determinadas é dependente da micro estrutura do material utilizado. Tanto sua composição química inicial quanto tratamentos aos quais o material é submetido, como tratamentos de calor, pode influenciar na resistência à corrosão do material, assim como seus produtos de corrosão (ABADEH; JAVIDI, 2019).

2.4 Efeito do FeCO₃ na proteção contra a corrosão

Quando a quantidade de íons ferrosos em solução aquosa de CO₂ excede a solubilidade do carbonato de ferro, este precipita de acordo com a Eq. 2:



Assim, ao ser formado, o carbonato de ferro pode se depositar na superfície do aço e formar uma camada capaz de desacelerar o processo de corrosão por formar uma barreira de difusão para os agentes envolvidos no processo de corrosão e o aço,

bloqueando uma porção da superfície do aço, o protegendo (KAHYARIAN; ACHOUR; NESIC, 2017).

Uma camada de carbonato de ferro, é formada durante a reação de íons ferros e íons carbonato. A taxa de precipitação do carbonato de ferro é bem lenta. A precipitação do filme ocorre apenas quando íons de ferro e de carbonato estão presentes na solução acima de um limite específico. Assim, a concentração de íons carbonato é um dos principais fatores que afetam a taxa de precipitação da camada de carbonato de ferro. O mecanismo de proteção dessa camada deve-se ao fato de que a camada forma uma barreira que impede agentes corrosivos de chegar na superfície do metal (ASADIAN; SABZI; ANIJ DAN, 2019; KOTEESWARAN, 2010)

3 ANÁLISE E DISCUSSÃO

Com base em dados e informações obtidos de trabalhos já existentes, para fins de discussão sobre o tema, foram elaboradas as tabelas a seguir.

3.1 Pressão parcial de CO₂ (pCO₂)

Ao se analisar uma amostra de aço carbono introduzida em um ambiente aquoso de CO₂ sobre diferentes temperaturas e pressões parciais de CO₂, como mostra a Tabela 2, pode se notar que para 50°C, 80°C, 110°C e 130°C, a pressões parciais de CO₂ de 10 bar e 95 bar houve a formação de uma camada aderente de FeCO₃ na amostra. Entretanto, tanto para a temperatura de 50°C como para a temperatura de 80°C a pCO₂ de 10 bar e 95 bar, essa camada foi pouco compacta com cristais de tamanhos heterogêneos. Contudo, essas camadas ainda apresentaram características protetoras à corrosão, conforme apresentado na Tabela 2, criada baseada na consolidação dos dados do artigo de pesquisa de Zhang (ZHANG et al., 2012).

Tabela 2 - Características da camada protetora de Carbonato de Ferro para diferentes valores de temperatura e pressão parcial de CO₂. Fonte: Adaptado de Zhang et al. (2012)

Temperatura (°C)	pCO ₂ (bar)	FeCO ₃	Morfologia da camada	A camada é protetora
50 80	10	Forma uma camada aderente	Camada pouco compacta com cristais de tamanhos heterogêneos	Sim
50 80	95		Mais densa e compacta, com cristais mais homogêneos	
110 130	10		Ainda mais densa, compacta, uniforme e homogênea	
110 130	95			

A Tabela 2 também mostra que para valores mais elevados de temperatura, tais sendo 110°C e 130°C, a pressão parcial de CO₂ de 10 bar, a camada de carbonato de ferro formada é mais densa, mais compacta e possui cristais mais homogêneos quando comparada as camadas formadas nas condições de temperatura de 50°C e 80°C, o que é evidenciado ainda mais para valores de pressão parcial de CO₂ de 95 bar, sugerindo que tanto o aumento de temperatura quanto o aumento da pCO₂ favorecem a formação de uma camada protetora de FeCO₃.

Com base em dados obtidos do artigo de pesquisa de Hua et al. (2019), uma outra análise envolvendo temperatura e pressão parcial de CO₂ foi realizada, originando a Tabela 3 e Tabela 4 que expressa a formação e características de uma camada aderente de FeCO₃ na superfície de uma amostra de aço carbono inserido em um ambiente aquoso com CO₂

Tabela 3 - Características da camada protetora de Carbonato de Ferro para diferentes valores de temperatura e pressão parcial de CO₂. Fonte: Adaptado de Hua et al. (2019)

Temperatura (°C)	pH previsto para a temperatura apresentada	pCO ₂ (bar)	Pressão total (bar)	FeCO ₃	Morfologia da camada	A camada é protetora	Formou outros produtos de corrosão
90	4,9	13,3	14	Forma uma camada aderente	Densa, compacta e uniforme	sim	não
150	5,3	14,3	19	Forma uma camada aderente	Densa, compacta e uniforme	sim	não
200	5,7	15,4	31	Forma uma camada aderente	Apresenta algumas falhas	sim	não
250	6,3	15,4	55	Alguns cristais distribuídos aderem à superfície da amostra	Não forma uma camada	não	Fe ₃ O ₄
250	4,9	13,3		Forma uma camada aderente	Camada não uniforme apresentando falhas	sim	Fe ₃ O ₄

A Tabela 3 expressa valores de temperatura acima de 90°C, sendo que para a temperatura de 90°C e 150°C pode-se observar que há a formação de uma camada aderente de FeCO₃ densa, compacta e uniforme. Para a temperatura de 200°C uma camada também é formada, porém esta já começa a apresentar falhas. Para 90°C,

150°C e 200°C, a camada é protetora e não há formação de produtos de corrosão além do carbonato de ferro.

Já para a temperatura de 250°C com pressão parcial de CO₂ de 15,4 bar não pode-se observar a formação de uma camada compacta de FeCO₃, porém houve a deposição de certos cristais de FeCO₃ na superfície da amostra. Nessa situação pode-se notar que houve também a formação de Fe₃O₄ como produto de corrosão. Conforme apresentado no estudo de Hua et al. (2019), a taxa de corrosão para a temperatura de 250°C foi menor quando comparada a temperaturas menores, o que pode significar que Fe₃O₄ oferece uma proteção a corrosão superior à oferecida pelo FeCO₃.

Há também a análise de uma situação onde o pH e a pressão parcial de CO₂ são, de 4,9 e 13,3 respectivamente, e a temperatura escolhida é de 250°C, de modo a se realizar uma análise isolando a variável temperatura. Uma camada protetora densa, compacta e uniforme que seria formada sob as mesmas condições de pH e pressão parcial de CO₂ a 90°C, foi diferente para a temperatura de 250°C, apresentando uma estrutura não uniforme, contendo falhas. Além disso, pode-se notar o produto de corrosão Fe₃O₄.

A Tabela 4 apresenta um estudo com a temperatura fixa, variando o pH e a pressão parcial de CO₂, com uma situação isolando a variável pressão parcial de CO₂.

Tabela 4 - Características da camada protetora de Carbonato de Ferro para diferentes valores de pH e pressão parcial de CO₂. Fonte: Adaptado de Hua et al. (2019)

Temperatura (°C)	pH previsto para a temperatura apresentada	pCO ₂ (bar)	Pressão total (bar)	FeCO ₃	Morfologia da camada	A camada é protetora	Formou outros produtos de corrosão
200	6,4	2,7	18	Poucos cristais distribuídos aderem à superfície da amostra	Não forma uma camada	não	Fe ₃ O ₄
	6,1	6,5	22	Alguns cristais distribuídos aderem à superfície da amostra	Não forma uma camada	não	Fe ₃ O ₄
	5,7	15,4	31	Forma uma camada aderente	Apresenta algumas falhas	sim	não
	5,4	28,5	44	Forma uma camada aderente	Densa, compacta e uniforme	sim	não
	5,4	2,7		Alguns cristais distribuídos aderem à superfície da amostra	Não forma uma camada	não	Fe ₃ CO ₄

Os resultados da tabela nos mostram que para valores menores de pressão parcial de CO₂ e maiores de pH a formação da camada protetora é menor. No caso de pCO₂ de 2,7 bar e pH de 6,4, poucos cristais de FeCO₃ aderiram à superfície da amostra, não sendo o suficiente para se formar uma camada protetora, havendo também a formação de outro produto de corrosão, no caso do Fe₃O₄. Para o caso de pCO₂ de 6,5 bar e pH de 6,1, a situação é semelhante, com diferença apenas na quantidade de cristais de FeCO₃ que aderiram à superfície, sendo uma quantidade um pouco maior, não o suficiente para a formação de uma camada protetora.

Para condições de pressão parcial de CO₂ na casa das dezenas, pode-se notar a formação de uma camada protetora de carbonato de ferro aderente, e não há mais a formação do produto de corrosão Fe₃O₄. Para um pH de 5,4 e pCO₂ de 28,5 bar, tem-se uma camada protetora uniforme, compacta e espessa sem apresentar falhas.

Em comparação a essa situação foi realizado o teste com o pH de 5,4 e a pressão parcial de CO₂ de 2,7 bar, isolando a variável pCO₂. Pode-se notar que com essa diminuição de pressão, a camada protetora não é mais formada, ocorrendo apenas a deposição de alguns cristais de carbonato de ferro na superfície da amostra. O produto

de corrosão Fe_3O_4 que não é formado para o caso de 28,5 bar é formado quando o pCO_2 é de 2,7 bar.

3.2 pH

Com a introdução de uma amostra de aço carbono em ambiente aquoso saturado de CO_2 , para valores de temperatura entre 65°C e 85°C pode-se notar a formação de uma camada aderente de FeCO_3 . Já para a temperatura de 55°C a formação de FeCO_3 não ocorreu para pH variando entre 5,5 e 6,5 e salinidade em 3% (m/m), como pode-se ver na Tabela 5 contendo dados do artigo de pesquisa de Nazari, Allahkaram e Kermani (2010).

Tabela 5 – Características da camada protetora de Carbonato de Ferro para diferentes valores de temperatura e pH. Fonte: Adaptado de Nazari; Allahkaram; Kermani (2010).

Temperatura (°C)	Salinidade	pH	FeCO ₃	Morfologia da camada	Espessura da camada	A camada é protetora	
55	3% (m/m)	5,5–6,5	Não formou	-		-	
65		5,5	Forma camada aderente de FeCO ₃	Forma uma camada não uniforme e porosa		Sim	
		6,5		Camada um pouco mais compacta	23 µm		
75		5,5	Forma camada aderente de FeCO ₃	Camada densa, compacta e uniforme			
		6,5			32 µm		
85		5,5	Forma camada aderente de FeCO ₃	Camada densa, compacta e uniforme			
		6		Camada densa, compacta e uniforme com cristais ainda mais finos			
		6,5			39 µm		

A tabela 5 nos mostra que, para valores de temperatura abaixo de 60°C , a formação de FeCO_3 não ocorre. Já dentro do intervalo de temperatura de 65°C a 85°C , a camada de carbonato de ferro formada é mais compacta e densa conforme a temperatura aumenta. O mesmo ocorre conforme o aumento do pH. Pode-se notar também que para um valor fixo de pH como 6,5, a espessura da camada de carbonato de ferro formada tende a ser maior conforme a temperatura aumenta. A camada de carbonato de ferro formada foi considerada protetora para todas as situações dentro do intervalo de temperatura entre 65°C e 85°C .

3.3 H₂S

Um estudo realizado por Asadian, Sabzi e Anijdan (2019) mostrou o efeito da presença de H₂S na formação e deposição de uma camada de FeCO₃ em uma amostra de aço carbono introduzida em uma solução aquosa contendo CO₂. As condições apresentadas pela solução na qual uma amostra de aço foi introduzida no estudo foram as seguintes : Concentração de NaCl 3%(m/m), saturação de CO₂, temperatura de 65°C sem a presença de H₂S.

Foi notada a formação de uma camada aderente porém fraca e não protetora na superfície do metal, e foi possível se observar a presença de FeCO₃ e Fe₃C como produtos de corrosão. O filme de Fe₃C é eletricamente condutor e altamente poroso, o que faz com que este não tenha capacidades anti corrosivas. Esta camada não só não reduz a taxa de corrosão como a aumenta, por aumentar locais ativos na superfície ao formar uma ponte condutora entre o eletrodo e a amostra do metal.

Uma segunda amostra foi estudada, porém dessa vez submersa em uma solução igual à primeira, acrescida de 200 ppm de H₂S. Uma camada não aderente foi formada na superfície do metal, contendo FeCO₃ e sulfeto de ferro (FeS).

A estrutura e capacidade protetora do sulfeto de ferro é dependente da concentração de H₂S na solução. Além disso, a capacidade protetora da camada depende do pH da solução. Para valores de pH inferiores a 2, ferro tende a dissolver na solução, o que faz com que não precipite na superfície do metal, impedindo a formação de uma camada. Para valores de pH entre 3 e 5, a concentração de H₂S tem um efeito significativo na capacidade de proteção da camada de sulfeto de ferro, sendo que uma maior concentração de H₂S enfraquece a camada de FeS (MONNOT et al., 2017).

Outro estudo investigando a ação do H₂S foi realizado por Feng et al. (2016). Nesse estudo foram analisadas amostras submersas em soluções com diferentes valores de pressão parcial de H₂S (pH₂S) a uma temperatura de 85°C.

Tabela 6 – Diferentes configurações de soluções para análise com concentração de H₂S. Fonte: Adaptado de (FENG et al., 2016).

Solução	NaCl (mol kg ⁻¹)	NaHCO ₃ (mol kg ⁻¹)	Na ₂ CO ₃ (mol kg ⁻¹)	NaOH (mol kg ⁻¹)	pH, p H ₂ S = 0 kPa	pH, p H ₂ S = 0,83 kPa	pH, p H ₂ S = 8,3 kPa	pH, p H ₂ S = 69 kPa
#1	0,9	0,5	0	0	7,9	7,9	7,9	7,7
#2	0,9	0	1	0	10,7	10,7	10,7	10,5
#3	0,9	0	1	1	12,4	12,4	12,4	12,4

Para as amostras observadas a p H₂S = 0kPa, os produtos de corrosão foram em geral uma mistura de FeCO₃ e óxidos. A morfologia das camadas variaram nas três soluções. A amostra corroída pela solução 1 apresentou duas camadas de produtos de corrosão, uma camada interna, não identificada no estudo, adjacente ao aço e uma externa, constituída de FeCO₃. Os produtos de corrosão da amostra imersa na solução 2 formaram uma camada fina na superfície da amostra composta por FeCO₃ e Fe. A superfície corroída da amostra imersa na solução 3 continha relativamente uma quantidade elevada de Oxigênio, representando um teor alto de óxidos.

Para os valores de p H₂S = 69kPa, p H₂S = 0,83 kPa e p H₂S = 8,3 kPa, Enxofre foi detectado na superfície da amostra, em quantidades maiores para os maiores valores de p H₂S. Os produtos de corrosão apresentados foram uma mistura de carbonato de ferro, sulfetos de ferro e óxidos de ferro. Para a amostra inserida na solução 1, a microestrutura dos produtos de corrosão não se apresentou densa ou compacta. A amostra na solução 2 apresentou uma grande quantidade de produtos de corrosão em localizações específicas, podendo representar corrosão localizada. Na amostra na solução 3 foi vista uma camada mais densa e uniforme, o que pode atuar como uma barreira contra o transporte de íons reativos.

O estudo de Asadian, Sabzi e Anijdan (2019) também indica que a variação de temperatura não apresenta efeito significativo na corrosão por H₂S. Feng et al. (2016) aponta que isso se deve a formação de uma camada de sulfeto de ferro visto que a corrosão é controlada pela presença deste na superfície da amostra, pois, quando em condições favoráveis, como a elevada temperatura, o sulfeto de ferro pode formar uma camada protetora.

Com base nesses estudos pode se analisar que a concentração de H₂S na solução interfere na formação de uma camada de FeCO₃, visto que o aço carbono sofre tanto

corrosão por CO_2 quanto por H_2S , formando os produtos de corrosão carbonato de ferro e sulfeto de ferro. A temperaturas mais baixas a formação de uma camada aderente tanto de carbonato de ferro quanto de sulfeto de ferro não ocorre. Também pode ser notado que a formação e natureza de uma camada de sulfeto de ferro é fortemente influenciada pela concentração de H_2S e pH da solução, visto que para valores maiores de ambos a camada se torna mais aderente, uniforme e protetora.

3.4 Salinidade

A solubilidade do carbonato de ferro é proporcional a salinidade da solução (SILVA; LIU; MILLERO, 2002; SUN; NEŠIĆ; WOOLLAM, 2009). Uma elevada solubilidade do carbonato de ferro implica em uma taxa de precipitação menor, retardando a formação de uma camada protetora, o que facilita a corrosão. Ainda mesmo que haja uma saturação dos íons Fe^{2+} e CO_3^{2-} , uma elevada salinidade favorece a formação de uma camada porosa e pouco uniforme, o que pode aumentar a corrosão e ataques localizados (ELGADDAFI; AHMED; SHAH, 2021).

Tais informações sugerem que uma salinidade maior não só retarda a formação de uma camada protetora de carbonato de ferro mas também compromete suas características protetoras, devido a uma formação não homogênea.

Os autores Elgaddafi et al. (2015) e Elgaddafi, Ahmed e Shah (2021) conduziram dois estudos apresentando modelagem e experimentos quanto à corrosão de aço carbono por CO_2 .

Os dois estudos consistiam na introdução de amostras de aço carbono em diferentes soluções. As tabelas 7 e 8 apresentam as características das soluções utilizadas pelos estudos de 2015 e 2021, respectivamente.

Tabela 7- Diferentes configurações de soluções para análise com salinidade. Fonte: Adaptado de (ELGADDAFI et al., 2015)

Temperatura (°C)	Pressão Total (MPa)	Salinidade	pCO ₂ (MPa)					Fluxo
26	0,83	2% (m/m)	0	0,21	0,41	0,62	0,83	Estagnado
43			0	0,21	0,41	0,62	0,83	
60			0	0,21	0,41	0,62	0,83	
80			0	0,21	0,41	0,62	0,83	

Tabela 8 – Diferentes configurações de soluções para análise com salinidade. Fonte: Adaptado de (ELGADDAFI; AHMED; SHAH, 2021)

Temperatura (°C)	Pressão Total (MPa)	Salinidade	pCO ₂ (MPa)					Fluxo
26	0,83	1% (m/m)	0	0,21	0,41	0,62	0,83	Estagnado
43			0	0,21	0,41	0,62	0,83	
60			0	0,21	0,41	0,62	0,83	
80			0	0,21	0,41	0,62	0,83	

Conforme apontam os resultados dos estudos, tanto para uma salinidade de 2% (m/m) quanto para salinidade de 1% (m/m), a natureza da camada de carbonato de ferro foi similar.

Quando analisada a variação na pressão parcial de CO₂ para ambos os estudos, a corrosão na amostra na temperatura de 26°C aumentava conforme a temperatura aumentava, o que pode ser causada pela falta de uma camada protetora. Já para 43°C, 60°C e 80°C, a taxa de corrosão aumentou até valores de pCO₂ excedendo 0,62 MPa, quando começou a diminuir. Esta diminuição da taxa de corrosão pode significar a formação de uma camada protetora de carbonato de ferro. De acordo com Li, Zhou e Xue (2013), Uma diminuição da taxa de corrosão ocorre conforme os grãos da camada protetora se tornam mais finos. Hernandez, Muñoz e Genesca (2013) apontam que conforme a pressão parcial de CO₂ aumenta, ocorre a formação de uma camada de carbonato de ferro mais densa e compacta, o que diminui a corrosão.

Entretanto, para valores de pCO₂ menores que 0,41 Mpa, a taxa de corrosão foi menor para a salinidade de 2% (m/m) que para salinidade de 1% (m/m), porém, para valores de pCO₂ maiores que 0,41 Mpa e temperatura maior que 60°C a corrosão foi mais severa para a salinidade de 2% (m/m). Isso ocorre pois valores de salinidade mais

elevados dificultam a corrosão, porém dificultam também a precipitação do carbonato de ferro, o que faz com que a taxa de corrosão seja mais elevada a temperaturas onde a formação da camada protetora é mais suscetível.

Para ambos os estudos, a valores de pressão parcial menores de 0,41 MPa, a taxa de corrosão aumentou com a temperatura até 43°C, e diminuiu conforme a temperatura se aproximava de 80°C. A diminuição da taxa de corrosão para valores maiores de temperatura pode se dar ao fato de que uma camada protetora é formada. Este comportamento se estendeu para valores de $p\text{CO}_2$ maiores que 0,41 Mpa para o estudo com salinidade 2% (m/m).

Já para valores de $p\text{CO}_2$ maiores que 0,41 Mpa no estudo com a salinidade de 1% (m/m), a taxa de corrosão diminuiu com o aumento da temperatura, podendo indicar a formação de uma camada protetora. A taxa de corrosão apresentou seu valor máximo para $p\text{CO}_2 = 0,83$ Mpa e $T = 26^\circ\text{C}$, o que se deve ao fato de que com o aumento da $p\text{CO}_2$ a taxa de corrosão tende a aumentar (ZHANG et al., 2012), e a solubilidade do carbonato de ferro é maior a temperaturas mais baixas (BRAUN, 1991; GREENBERG; TOMSON, 1992; SUN; NEŠIĆ; WOOLLAM, 2009), sendo que para 26°C não há a formação de uma camada protetora de FeCO_3 devida a sua alta solubilidade nestas condições.

3.5 Análise por intervalo de temperatura

Tomando em conta os casos analisados, divide-se os resultados nos diferentes intervalos de temperatura :

3.5.1 Até 60°C

Para esses valores pode-se notar que a formação de uma camada protetora de FeCO_3 tende a não ocorrer, visto que baixas temperaturas favorecem sua solubilidade, comprometendo a formação de uma camada protetora. Portanto em casos específicos valores de $p\text{CO}_2$ como no caso das tabelas 7 e 8, com valores de $p\text{CO}_2$ maiores de

0,62 MPa e temperaturas maiores de 43°C, o aumento da temperatura e pressão parcial de CO₂ favoreciam a deposição da camada.

3.5.2 Entre 60°C e 90°C

Dentro desse intervalo a formação de uma camada protetora de FeCO₃ tende a ocorrer. Como pode ser observado nas Tabelas 2 e 5, a temperatura influencia nas características da camada, sendo que para valores maiores de temperatura a camada tende a ser mais densa e uniforme, assim como o pH, que para valores maiores a formação da camada de FeCO₃ é mais uniforme e densa conforme apresentado na Tabela 5.

A Tabela 2 também aponta que a variação da pressão parcial de CO₂ não causa um efeito significativo na natureza e estrutura da camada de carbonato de ferro.

Com base dos experimentos das soluções na tabela 6, conclui-se que a variação da temperatura não possui influência significativa quanto a corrosão por H₂S, porém uma concentração maior de H₂S acarreta em uma menor deposição de carbonato de ferro na superfície do metal

Nesse intervalo, conforme os estudos de Elgaddafi Et Al. (2015) e Elgaddafi, Ahmed e Shah (2021) a corrosão é menor para menores valores de salinidade. Isso se deve ao fato de que soluções com menores salinidades são mais propícias à formação de uma camada protetora.

3.5.3 Acima de 90°C

Para valores de temperatura acima dos 90°C pode-se observar que para valores mais próximos de 90°C a formação da camada protetora de carbonato de ferro tende a ocorrer, porém, com o aumento da temperatura para valores acima de 200°C, a camada de carbonato de ferro pode começar a apresentar falhas, como retratado nas Tabelas 3 e 4. Como mostrado na tabela 3, para 250°C, pode-se haver a formação de uma camada pouco uniforme e densa, ou até a não formação de camadas. Para 250°C também pode-se notar a formação de Fe₃O₄ como produto de corrosão, o qual

atua como inibidor de corrosão quando em condições favoráveis de se formar uma camada.

Entretanto, mesmo para situações de temperatura com valores de 250°C, pode-se ocorrer a deposição de uma camada protetora de FeCO_3 , pois no intervalo analisado, o aumento da pressão parcial de CO_2 auxilia na formação de uma camada protetora.

4 CONCLUSÃO

Baseado na análise realizada pela conciliação de diferentes estudos envolvendo a formação de uma camada protetora de carbonato de ferro sobre a superfície de uma amostra de aço carbono ao sofrer corrosão por CO_2 , pode-se concluir que a temperatura é a variável com influência mais significativa sobre a formação e natureza da camada. Devido ao fato de que o carbonato de ferro tem sua solubilidade aumentada a temperatura mais baixas, para a temperatura abaixo de 60°C , o carbonato de ferro tende a não atingir saturação na solução, fazendo com que haja pouca ou nenhuma deposição dele na superfície da amostra.

Com o aumento da temperatura para valores entre 60°C e 90°C pode-se notar uma influência um pouco mais significativa de outras variáveis quanto a morfologia da camada. Tanto o pH como a concentração de H_2S de uma solução impactam na natureza da camada. O aumento do pH nesse intervalo faz com que a camada formada seja mais compacta e uniforme, sendo assim, mais protetora. Quanto a concentração de H_2S , valores maiores alteram a composição da camada formada, fazendo com que haja a formação de sulfeto de ferro, além de carbonato de ferro.

Para valores entre 90°C e 150°C , pH e pCO_2 influenciam na natureza da camada. Com o aumento do pH, a camada formada se torna mais compacta e densa. O aumento da pressão parcial de CO_2 faz com que a camada se torne mais homogênea e compacta. Maiores valores de salinidade nesse intervalo acarretam em menor precipitação de FeCO_3 e mais dificuldades na formação de uma camada protetora.

Para temperatura acima de 200°C a camada pode, sob determinadas condições, não ser formada. Quando há a formação da camada, esta, normalmente, não é homogênea, e apresenta falhas. Pode-se obter uma camada uniforme sob condições elevadas de pCO_2 (28,5 bar) em um pH ligeiramente ácido (5,4). Para este valor de temperatura pode também ocorrer a formação de diferentes produtos de corrosão, como é o caso do Fe_3O_4 , que também pode proteger contra a corrosão.

4.1 Contribuições do trabalho

Este trabalho apresenta dados concisos obtidos por meio de uma revisão da bibliográfica quanto ao efeito da temperatura como variável isolada na produção de FeCO_3 como produto de corrosão de aço carbono por CO_2 , analisando também o efeito das demais variáveis sob diferentes intervalos de temperatura, assim, consolidando informações de diversos estudos.

Visto que um dos principais causadores da corrosão na indústria de óleo e gás é o CO_2 , e que o aço carbono é comumente utilizado em tubulações e risers, o estudo da formação de um produto de corrosão e possível anticorrosivo sob diferentes condições reais de atuação implica em um conhecimento que pode ser utilizado diretamente na área de óleo e gás, facilitando possíveis predições e estimativas para um caso real.

4.2 Trabalhos futuros

Verifica-se que condições de exposição do aço-carbono, que favorecem a formação de camadas protetoras de carbonato de ferro, tendem a reduzir a taxa de corrosão. Entretanto, estas condições também podem levar a formação de outros tipos de depósitos inorgânicos, como os de carbonato de cálcio (CaCO_3), entre outros.

Como trabalho futuro, sugere-se analisar/estudar, como as condições propícias de formação do FeCO_3 protetor pode influenciar a formação de CaCO_3 , analisando tanto os impactos na questão da integridade da estrutura metálica (corrosão), quanto na garantia de fluxo (incrustação).

5 REFERÊNCIAS

ABD, A. A.; NAJI, S. Z.; HASHIM, A. S. Failure analysis of carbon dioxide corrosion through wet natural gas gathering pipelines. **Engineering Failure Analysis**, v. 105, p. 638–646, nov. 2019.

ALAMRI, A. H. Localized corrosion and mitigation approach of steel materials used in oil and gas pipelines – An overview. **Engineering Failure Analysis**, v. 116, p. 104735, out. 2020.

ASADIAN, M.; SABZI, M.; ANIJ DAN, S. H. M. The effect of temperature, CO₂, H₂S gases and the resultant iron carbonate and iron sulfide compounds on the sour corrosion behaviour of ASTM A-106 steel for pipeline transportation. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v. 171, p. 184–193, mar. 2019.

ASKARI, M.; ALIOFKHAZRAEI, M.; AFROUKHTEH, S. A comprehensive review on internal corrosion and cracking of oil and gas pipelines. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 71, p. 102971, nov. 2019.

BRAUN, R. D. Solubility of iron(II) carbonate at temperatures between 30 and 80°. **Talanta**, v. 38, n. 2, p. 205–211, fev. 1991.

ELGADDAFI, R. et al. Modeling and experimental study of CO₂ corrosion on carbon steel at elevated pressure and temperature. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 27, p. 1620–1629, nov. 2015.

ELGADDAFI, R. et al. Corrosion of C110 carbon steel in high-pressure aqueous environment with mixed hydrocarbon and CO₂ gas. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 146, p. 777–787, out. 2016.

ELGADDAFI, R.; AHMED, R.; SHAH, S. Corrosion of carbon steel in CO₂ saturated brine at elevated temperatures. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 196, p. 107638, jan. 2021.

FENG, R. et al. Electrochemical Corrosion of Ultra-high Strength Carbon Steel in Alkaline Brines Containing Hydrogen Sulfide. **Electrochimica Acta**, v. 212, p. 998–1009, set. 2016.

FLOREZ, J. J. A.; FERRARI, J. V. Fluid flow effects on CO₂ corrosion: a review of applications of rotating cage methodology. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 66, n. 4, p. 507–519, 2019.

GREENBERG, J.; TOMSON, M. Precipitation and dissolution kinetics and equilibria of aqueous ferrous carbonate vs temperature. **Applied Geochemistry**, v. 7, n. 2, p. 185–190, mar. 1992.

HONARVAR NAZARI, M.; ALLAHKARAM, S. R.; KERMANI, M. B. The effects of temperature and pH on the characteristics of corrosion product in CO₂ corrosion of grade X70 steel. **Materials & Design**, v. 31, n. 7, p. 3559–3563, ago. 2010.

HUA, Y. et al. The formation of FeCO_3 and Fe_3O_4 on carbon steel and their protective capabilities against CO_2 corrosion at elevated temperature and pressure. **Corrosion Science**, v. 157, p. 392–405, ago. 2019.

J. HERNANDEZ; MUÑOZ A.; GENESCA J. Formation of iron-carbonate scale-layer and corrosion mechanism of API X70 pipeline steel in carbon dioxide-saturated 3% sodium chloride. **Afinidad**, v. 69, n. 560, 2 abr. 2013.

KAHYARIAN, A.; ACHOUR, M.; NESIC, S. CO_2 corrosion of mild steel. In: **Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 149–190.

KARIMI ABADEH, H.; JAVIDI, M. Assessment and influence of temperature, NaCl and H_2S on CO_2 corrosion behavior of different microstructures of API 5L X52 carbon steel in aqueous environments. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 67, p. 93–107, jul. 2019.

KOTEESWARAN, M. **CO_2 and H_2S Corrosion in Oil Pipelines**. [s.l.] University of Stavanger, Faculty of Mathematics and Natural Science, 2010.

LI, W.; ZHOU, Y.; XUE, Y. Corrosion behavior about tubing steel in environment with high H_2S and CO_2 content. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, v. 28, n. 5, p. 1038–1043, out. 2013.

LÓPEZ, D. A.; PÉREZ, T.; SIMISON, S. N. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO_2 corrosion. A state-of-the-art appraisal. **Materials & Design**, v. 24, n. 8, p. 561–575, dez. 2003.

MOISEEVA, L. S. Carbon dioxide corrosion of oil and gas field equipment. **Protection of Metals**, v. 41, n. 1, p. 76–83, jan. 2005.

MONNOT, M. et al. Sulfide stress corrosion study of a super martensitic stainless steel in H_2S sour environments: Metallic sulfides formation and hydrogen embrittlement. **Applied Surface Science**, v. 394, p. 132–141, fev. 2017.

NEŠIĆ, S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review. **Corrosion Science**, v. 49, n. 12, p. 4308–4338, dez. 2007.

OBOT, I. B. et al. High temperature sweet corrosion and inhibition in the oil and gas industry: Progress, challenges and future perspectives. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 185, p. 106469, fev. 2020.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; GOMES DE AZEVEDO, E. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 3. ed. New Jersey: Prentice Hall International Series, 1999.

QURAIISHI, M. A.; CHAUHAN, D. S.; SAJI, V. S. Heterocyclic corrosion inhibitors for sweet and sour environments. In: **Heterocyclic Organic Corrosion Inhibitors**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 133–157.

RATNAYAKE, R. M. C. Modelling of asset integrity management process: a case study for computing operational integrity preference weights. **International Journal of Computational Systems Engineering**, v. 1, n. 1, p. 3, 2012.

SABZI, M. et al. Sintering variables optimization, microstructural evolution and physical properties enhancement of nano-WC ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 766, p. 672–677, out. 2018.

SILVA, C. A. R.; LIU, X.; MILLERO, F. J. Solubility of Siderite (FeCO_3) in NaCl Solutions. **Journal of Solution Chemistry**, v. 31, n. 2, 2002.

SUN, W.; NEŠIĆ, S.; WOOLLAM, R. C. The effect of temperature and ionic strength on iron carbonate (FeCO_3) solubility limit. **Corrosion Science**, v. 51, n. 6, p. 1273–1276, jun. 2009.

ZHANG, Y. et al. Discussion of the CO_2 corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition. **Corrosion Science**, v. 59, p. 186–197, jun. 2012.

EFEITO DA TEMPERATURA E OUTROS FATORES NA FORMAÇÃO DE CARBONATO DE FERRO E EM SUAS PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS

Universidade de São Paulo

Engenharia de Petróleo – Escola Politécnica

Número: 8991129 USP

Data: 16/11/2020



EFEITO DA TEMPERATURA E OUTROS FATORES NA FORMAÇÃO DE CARBONATO DE FERRO E EM SUAS PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS

Guilherme Alves Chierighini

Orientador: 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

Os principais equipamentos utilizados e consolidados na indústria de óleo e gás são feitos de materiais compostos de ligas metálicas ferrosas. O aço carbono é amplamente utilizado para dutos e risers, entretanto este é altamente suscetível a corrosão por CO_2 e H_2S . O dióxido de carbono, quando dissolvido em água é o principal agente corrosivo presente em ambientes reais de produção de óleo e gás. A corrosão por CO_2 é influenciada por diversas condições ambientais, como temperatura, salinidade da água, pressão, pH, etc. Dadas essas condições, sabe-se que a variação destas pode influenciar na formação do produto de corrosão FeCO_3 , o qual, dadas condições favoráveis, pode se depositar sobre o aço carbono formando uma camada protetora anticorrosiva. Este trabalho irá analisar por meio de conciliação de informações da literatura o efeito de variação da temperatura na formação e deposição de uma camada de FeCO_3 , incluindo no estudo, a influência de outras variáveis. Por meio dessa conciliação de informações se obtém uma relação concisa e coerente entre a temperatura e a taxa de formação da camada protetora de carbonato de ferro, assim como outros fatores. Observa-se que a temperatura tem forte impacto na formação da camada, visto que para valores abaixo de 60°C a camada dificilmente é formada. Para valores entre 60°C e 200°C a camada normalmente formada, sendo que sua densidade e homogeneidade aumentam conforme o pH e a pressão parcial de CO_2 aumentam. Já para temperaturas acima de 200°C a camada novamente tende a não se formar, entretanto, sob condições específicas de pH e $p\text{CO}_2$ pode-se haver a formação da camada.

Abstract

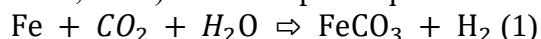
The main equipment utilized and consolidated in the oil and gas industry is made of ferrous metal alloys. Carbon steel is widely used, but is highly susceptible to corrosion by CO_2 and H_2S , or, sweet corrosion and sour corrosion, respectively. When dissolved in water, carbon dioxide is the main corrosive agent present in oil production environments. Sweet corrosion is influenced by some environmental conditions, such as temperature, water salinity, pressure, pH, etc. It is well known that changing them might affect the formation rate of the corrosion product: FeCO_3 , which, given favorable conditions, can lay over the carbon steel forming a protective layer of anticorrosive product. This paper will analyze using conciliation of information from previous papers the effect of the variation of temperature in the formation and deposition of an iron carbonate layer, including in the study, the influence of other variables. By this conciliation of information, a coherent and concise relation between temperature and an iron carbonate protective layer formation rate is obtained. For temperature values under 60°C it is noticed that the layer is usually not formed. For values between 60°C and 200°C the layer is generally formed, with its density and homogeneity varying with pH and CO_2 partial pressure. For temperatures above 200°C the layer

usually is not formed, however under specific pH and pCO₂ values, there might be the formation of the layer.

1. Introdução

Por mais de cem anos, foi incorporado na indústria de óleo e gás tubulações para o transporte de hidrocarbonetos. O transporte de produtos de petróleo por tubulações já foi continuamente provado pela indústria como efetivo e confiável. Entretanto, tubulações são constituídas de ligas metálicas, principalmente aço carbono e aços de baixa liga, os quais são vulneráveis à processos corrosivos por reações eletroquímicas com o ambiente aos quais são submetidos. A taxa e tipo de corrosão são dependentes das propriedades do material e das condições ambientais. Dentre condições ambientais que favorecem a corrosão, a presença de CO₂ e H₂S são extremamente relevantes, visto que estes são dois dos principais agentes corrosivos do aço carbono, responsáveis pela *sweet corrosion* e *sour corrosion* respectivamente.

A corrosão pelo CO₂, depende não apenas da concentração do gás e do tipo de material ao qual foi submetido, mas também depende de variáveis como temperatura, pressão, composição química do fluido e fluxo. O produto de corrosão mais comum do aço carbono em ambiente saturado de CO₂ é o FeCO₃, que após ser formado, pode aderir à parede do aço carbono. A formação de FeCO₃ segue a reação eletroquímica geral por dissolução anódica do Ferro e evolução catódica do hidrogênio proposta por Nesic (NEŠIĆ, 2007) mostrada pela Eq. 1.



Por essa reação, pode-se notar, sob certas condições, a formação de uma camada de carbonato de ferro sobre a superfície do aço carbono, podendo, sob determinadas condições de formação e deposição, agir como um anticorrosivo, dependendo da natureza e da estrutura da camada.

Essa camada é dependente de condições como temperatura, pressão, regime do fluido, pH, entre outros fatores para ser formada, depositada e mantida aderida à superfície do aço carbono, o que releva o tema central do estudo, que analisa os efeitos de variáveis sobre a camada de FeCO₃.

2. Objetivo

Este trabalho tem como objetivo verificar o efeito da temperatura na formação de FeCO₃ na corrosão do aço carbono pelo CO₂ e nas propriedades anticorrosivas deste, além de incluir no estudo a influência de outras variáveis. Sabendo que há muitos trabalhos da literatura a respeito da formação de FeCO₃ pela corrosão por CO₂ realizados com diversas sistemáticas experimentais, o trabalho pretende consolidar resultados de diferentes estudos ao contribuir inicialmente com a análise do fator temperatura, porém, não negligenciando demais variáveis.

3. Metodologia

Com estudos obtidos por meio da pesquisa nas bases de dados Scopus e Onepetro as palavras chaves mais relevantes ao tema do trabalho e descritas no tópico cluster da Scival-Elsevier T.196 (TC.196 – Corrosion; Carbon Steel; Corrosion Inibidores) a saber: *Steel*; *Corrosion resistant Alloy (CRA)*; *steel corrosion*; *sweet corrosion* (CO₂ corrosion), FeCO₃ (*siderite*; *iron carbonate*); *scale*, foi feita uma classificação em relação ao efeito da temperatura na formação de FeCO₃ e na natureza deste (protetor ou não), categorizando os resultados em três intervalos:

- Até 60°C
- Entre 60°C e 90°C
- Acima de 90°C

Para cada intervalo foram analisados também se o autor estuda o efeito de outros fatores, tais como pH, pressão parcial de CO_2 , pressão total, concentração de H_2S e salinidade.

Caso a formação de FeCO_3 tenha ocorrido, foi analisada a natureza do produto, se houve deposição, se é aderente, se ele é uniforme, ou seja, se a camada de FeCO_3 foi bem distribuída ao longo da superfície (não apresenta falhas), e se sua natureza foi protetora, analisando se houve diminuição na taxa de corrosão.

Caso a formação de FeCO_3 não tenha ocorrido, foi analisado se houve a formação de algum outro produto de corrosão, como hidróxidos de ferro, que normalmente não são protetores.

4. Revisão bibliográfica

4.1. Corrosão na área de óleo e gás

A corrosão foi identificada como a maior causa de fatalidades múltiplas e a segunda maior causa de falha de equipamentos na indústria de óleo e gás (RATNAYAKE, 2012). 60% do custo de operação e manutenção nas plataformas de produção de óleo e gás é devido à corrosão (STEINSMO; HEGGELUNG, 1993 apud (OBOT et al., 2020)).

Diferentes tipos de corrosão podem ser observados na Figura 2, que expressa esquemáticas exemplificadas.

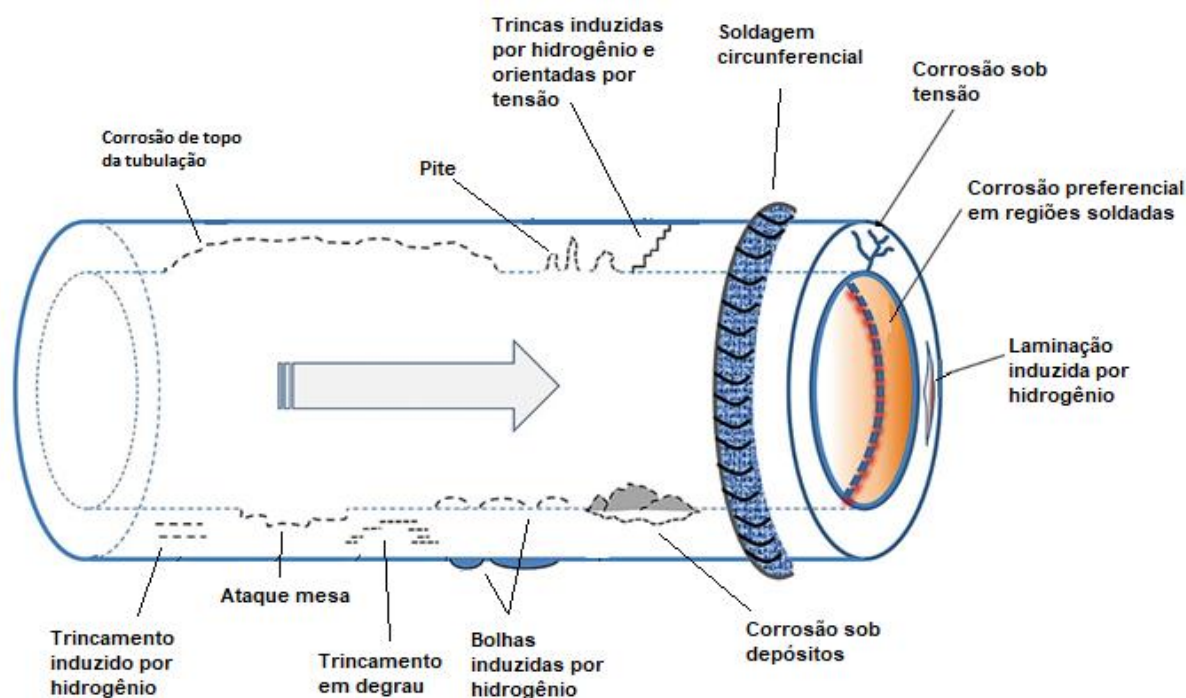


Figura 1 - Diferentes formas de corrosão interna em tubulações de hidrocarbonetos. Fonte: Adaptado de (ASKARI; ALIOFKHAZRAEI; AFROUKHTEH, 2019).

Dentre os principais causadores da corrosão em aço carbono encontram-se CO_2 e H_2S .

4.2. Corrosão pelo CO_2

O tipo de corrosão mais recorrente em poços de produção de óleo e gás é a corrosão por CO_2 , ou *sweet corrosion*. Aproximadamente 60% de todas as falhas estruturais relacionadas a corrosão documentadas na indústria de óleo e gás são induzidas por corrosão por CO_2 , principalmente devido à capacidade de previsão inadequada, e a baixa resistência de aço carbono e aços de liga leve à corrosão por dióxido de carbono (LÓPEZ; PÉREZ; SIMISON, 2003). Esse tipo de corrosão pode produzir não apenas corrosão geral como também corrosão localizada, o que é um problema muito mais sério.

A *sweet corrosion* ocorre quando materiais a base de aço estão em contato com soluções aquosas contendo gás CO_2 dissolvido (OBOT et al., 2020). A descoberta desse tipo de corrosão ocorreu a mais de sete décadas atrás (MOISEEVA, 2005). Um dos principais produtos da corrosão do aço carbono por CO_2 é o carbonato de ferro.

4.3. Efeito do FeCO_3 na proteção contra a corrosão

Ao ser formado, o carbonato de ferro pode se depositar na parede do aço e formar uma camada capaz de desacelerar o processo de corrosão por formar uma barreira de difusão para os agentes envolvidos no processo de corrosão e o aço, bloqueando uma porção da superfície do aço, o protegendo (KAHYARIAN; ACHOUR; NESIC, 2017). O mecanismo de proteção dessa camada deve-se ao fato de que a camada forma uma barreira que impede agentes corrosivos de chegar na superfície do metal (ASADIAN; SABZI; ANIJAN, 2019).

5. Análise e discussão

Zhang et al. (2012) realizou um experimento inserindo uma amostra de aço carbono numa solução aquosa obtendo os resultados apresentados na tabela 1.

Tabela 1- Características da camada protetora de Carbonato de Ferro para diferentes valores de temperatura e pressão parcial de CO_2 .
Fonte: Adaptado de (ZHANG et al., 2012)

Temperatura (°C)	pCO_2 (bar)	FeCO_3	Morfologia da camada	A camada é protetora
50 80	10	Forma uma camada aderente	Camada pouco compacta com cristais de tamanhos heterogêneos	Sim
50 80	95		Mais densa e compacta, com cristais mais homogêneos	
110 130	10		Ainda mais densa, compacta, uniforme e homogênea	
110 130	95			

Pela tabela nota-se que a temperaturas de 50°C e 80°C a formação de uma camada protetora ocorre, porém esta é pouco compacta e é heterogênea. Nesse intervalo de temperatura a pressão parcial de CO_2 tem pouco efeito na morfologia da camada. Para os temperaturas de 110°C e 130°C as camadas formadas são mais densas, compactas e homogêneas. Nesse intervalo de temperatura o aumento da pCO_2 deixa a camada mais densa e uniforme.

Hua et al. (2019) Conduziu um estudo originando as tabelas 2 e 3.

Tabela 2 - Características da camada protetora de Carbonato de Ferro para diferentes valores de temperatura e pressão parcial de CO_2 .

Fonte: Adaptado de (HUA et al., 2019)

Temperatura (°C)	pH previsto para a temperatura apresentada	pCO ₂ (bar)	Pressão total (bar)	FeCO ₃	Morfologia da camada	A camada é protetora	Formou outros produtos de corrosão
90	4,9	13,3	14	Forma uma camada aderente	Densa, compacta e uniforme	sim	não
150	5,3	14,3	19	Forma uma camada aderente	Densa, compacta e uniforme	sim	não
200	5,7	15,4	31	Forma uma camada aderente	Apresenta algumas falhas	sim	não
250	6,3	15,4	55	Alguns cristais distribuídos aderem à superfície da amostra	Não forma uma camada	não	Fe ₃ O ₄
250	4,9	13,3		Forma uma camada aderente	Camada não uniforme apresentando falhas	sim	Fe ₃ O ₄

Tabela 3 - Características da camada protetora de Carbonato de Ferro para diferentes valores de pH e pressão parcial de CO₂. Fonte: Adaptado de (HUA et al., 2019)

Temperatura (°C)	pH previsto para a temperatura apresentada	pCO ₂ (bar)	Pressão total (bar)	FeCO ₃	Morfologia da camada	A camada é protetora	Formou outros produtos de corrosão
200	6,4	2,7	18	Poucos cristais distribuídos aderem à superfície da amostra	Não forma uma camada	não	Fe ₃ O ₄
	6,1	6,5	22	Alguns cristais distribuídos aderem à superfície da amostra	Não forma uma camada	não	Fe ₃ O ₄
	5,7	15,4	31	Forma uma camada aderente	Apresenta algumas falhas	sim	não
	5,4	28,5	44	Forma uma camada aderente	Densa, compacta e uniforme	sim	não
	5,4	2,7		Alguns cristais distribuídos aderem à superfície da amostra	Não forma uma camada	não	Fe ₃ CO ₄

Pode-se notar pela tabela 2 que o aumento da temperatura de 150°C para 250°C comprometeu a homogeneidade da camada protetora. Para 250°C pode-se notar também a formação do produto de corrosão Fe₃O₄, além do carbonato de ferro.

A tabela 3 indica que para a temperatura de 200°C um aumento na pressão parcial de CO₂ faz com que a camada fique mais densa, compacta e aderente, tornando possível a formação de uma camada protetora a 200°C.

Honarvar Nazari, Allahkaram e Kermani (2010) conduziu um estudo originando a tabela 4.

Tabela 4 - Características da camada protetora de Carbonato de Ferro para diferentes valores de temperatura e pH. Fonte: Adaptado de

(HONARVAR NAZARI; ALLAHKARAM; KERMANI, 2010)

Temperatura (°C)	Salinidade	pH	FeCO ₃	Morfologia da camada	Espessura da camada	A camada é protetora			
55	3% (m/m)	5,5–6,5	Não formou	-		-			
65		5,5	Forma camada aderente de FeCO ₃	Forma uma camada não uniforme e porosa		Sim			
		6,5		Camada um pouco mais compacta	23 µm				
75		5,5	Forma camada aderente de FeCO ₃	Camada densa, compacta e uniforme			Sim		
		6			32 µm				
85		6,5	Forma camada aderente de FeCO ₃	Camada densa, compacta e uniforme				Sim	
		5,5		Camada densa, compacta e uniforme					Sim
		6		Camada densa, compacta e uniforme com cristais ainda mais finos					
6,5			39 µm		Sim				

A tabela 4 aponta que para a temperatura de 55°C não ocorre a formação de uma camada. Já para as temperaturas de 65°C, 75°C e 85°C a formação de uma camada ocorre, com um aumento na densidade e uniformidade conforme a temperatura aumenta. Um aumento no pH também tornou a camada mais densa e compacta.

Um estudo realizado por Asadian, Sabzie Anijdan (2019) expressou o efeito da concentração de H₂S na formação da camada de carbonato de ferro. O estudo apontou que em uma solução sem H₂S o carbonato de ferro é mais aderente que em uma solução com H₂S. Variação da temperatura não apresenta efeito significativo na corrosão por H₂S (ASADIAN; SABZI; ANIJ DAN, 2019). O sulfeto de ferro pode funcionar como protetor à corrosão sob determinadas condições (FENG et al., 2016).

A solubilidade do carbonato de ferro é proporcional a salinidade da solução (SILVA; LIU; MILLERO, 2002; SUN; NEŠIĆ; WOOLLAM, 2009). Uma elevada solubilidade do carbonato de ferro implica em uma taxa de precipitação menor, retardando a formação de uma camada protetora. uma elevada salinidade favorece a formação de uma camada porosa e pouco uniforme, o que pode aumentar a corrosão e ataques localizados (ELGADDAFI; AHMED; SHAH, 2021)

Os autores Elgaddafi et al. (2015) e Elgaddafi, Ahmed e Shah (2021) conduziram dois estudos apresentando modelagem e experimentos quanto à corrosão de aço carbono por CO₂. Os estudos apresentaram que para salinidade de 1%(m/m) a taxa de corrosão foi maior do que para salinidade de 2%(m/m) para temperaturas abaixo de 60°C, e menor para temperaturas acima de 60°C, o que é justificado pela maior taxa de corrosão devido a uma salinidade menor. Porém, temperaturas acima de 60°C são mais propícias a formação de uma camada protetora de FeCO₃, e como salinidades mais baixas favorecem a precipitação do mesmo, a camada tem mais facilidade de ser formada.

6. Resultados

Conclui-se por meio do estudo que a embora a temperatura seja o fator determinante para a formação de uma camada protetora de FeCO₃, outros fatores como pH, pressão parcial de CO₂ e concentração de H₂S interferem na natureza e morfologia da camada. Para valores abaixo de 60°C a formação da camada tende a não ocorrer, devida a elevada solubilidade do carbonato de ferro a baixas temperaturas, entretanto, sob determinadas condições pode-se notar a deposição de FeCO₃ na superfície da amostra metálica.

Para temperaturas entre 60°C e 200°C uma camada tende a se formar, porém sua densidade e homogeneidade aumentam conforme o pH e pCO₂ se elevam. Nesse intervalo de temperatura também pode-se notar que a concentração de H₂S interfere na composição da camada. Maiores valores de salinidade nesse intervalo acarretam em menor precipitação de FeCO₃ e mais dificuldades na formação de uma camada protetora

Para uma temperatura acima de 200°C a camada tende a não se formar, entretanto, sob condições elevadas de $p\text{CO}_2$ pode-se observar a deposição de carbonato de ferro. Neste intervalo de temperatura a formação de Fe_3O_4 ocorre, podendo esse produto de corrosão também atuar como protetor.

7. Referências

- ASADIAN, M.; SABZI, M.; ANIJAN, S. H. Mousavi. The effect of temperature, CO_2 , H_2S gases and the resultant iron carbonate and iron sulfide compounds on the sour corrosion behaviour of ASTM A-106 steel for pipeline transportation. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, [S. l.], v. 171, p. 184–193, 2019. DOI: 10.1016/j.ijpvp.2019.02.019.
- ASKARI, M.; ALIOFKHAZRAEI, M.; AFROUKHTEH, S. A comprehensive review on internal corrosion and cracking of oil and gas pipelines. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, [S. l.], v. 71, p. 102971, 2019. DOI: 10.1016/j.jngse.2019.102971.
- ELGADDAFI, Rida; AHMED, Ramadan; SHAH, Subhash. Corrosion of carbon steel in CO_2 saturated brine at elevated temperatures. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S. l.], v. 196, p. 107638, 2021. DOI: 10.1016/j.petrol.2020.107638.
- ELGADDAFI, Rida; NAIDU, Adarsh; AHMED, Ramadan; SHAH, Subhash; HASSANI, Shokrollah; OSISANYA, Samuel O.; SAASEN, Arild. Modeling and experimental study of CO_2 corrosion on carbon steel at elevated pressure and temperature. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, [S. l.], v. 27, p. 1620–1629, 2015. DOI: 10.1016/j.jngse.2015.10.034.
- FENG, Ruishu; BECK, Justin; ZIOMEK-MOROZ, Margaret; LVOV, Serguei N. Electrochemical Corrosion of Ultra-high Strength Carbon Steel in Alkaline Brines Containing Hydrogen Sulfide. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 212, p. 998–1009, 2016. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.07.070.
- HONARVAR NAZARI, M.; ALLAHKARAM, S. R.; KERMANI, M. B. The effects of temperature and pH on the characteristics of corrosion product in CO_2 corrosion of grade X70 steel. **Materials & Design**, [S. l.], v. 31, n. 7, p. 3559–3563, 2010. DOI: 10.1016/j.matdes.2010.01.038.
- HUA, Yong; XU, Shusheng; WANG, Yun; TALEB, Wassim; SUN, Jianbo; ZHANG, Lei; BARKER, Richard; NEVILLE, Anne. The formation of FeCO_3 and Fe_3O_4 on carbon steel and their protective capabilities against CO_2 corrosion at elevated temperature and pressure. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 157, p. 392–405, 2019. DOI: 10.1016/j.corsci.2019.06.016.
- KAHYARIAN, Aria; ACHOUR, Mohsen; NESIC, Srdjan. CO_2 corrosion of mild steel. In: **Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies**. [s.l.] : Elsevier, 2017. p. 149–190. DOI: 10.1016/B978-0-08-101105-8.00007-3. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081011058000073>. Acesso em: 9 nov. 2020.
- LÓPEZ, D. A.; PÉREZ, T.; SIMISON, S. N. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO_2 corrosion. A state-of-the-art appraisal. **Materials & Design**, [S. l.], v. 24, n. 8, p. 561–575, 2003. DOI: 10.1016/S0261-3069(03)00158-4.
- MOISEEVA, L. S. Carbon dioxide corrosion of oil and gas field equipment. **Protection of Metals**, [S. l.], v. 41, n. 1, p. 76–83, 2005. DOI: 10.1007/s11124-005-0011-6.
- NEŠIĆ, Srdjan. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 49, n. 12, p. 4308–4338, 2007. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.06.006.
- OBOT, I. B.; ONYEACHU, Ikenna B.; UMOREN, Saviour A.; QURAISHI, Mumtaz A.; SOROUR, Ahmad A.; CHEN, Tao; ALJEABAN, Norah; WANG, Qiwei. High temperature sweet corrosion and inhibition in the oil and gas industry: Progress, challenges and future perspectives. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S. l.], v. 185, p. 106469, 2020. DOI: 10.1016/j.petrol.2019.106469.
- RATNAYAKE, R. M. Chandima. Modelling of asset integrity management process: a case study for computing operational integrity preference weights. **International Journal of Computational Systems Engineering**, [S. l.], v. 1, n. 1, p. 3, 2012. DOI: 10.1504/IJCSYSE.2012.044738.

SILVA, Carlos A. R.; LIU, Xuewu; MILLERO, F. J. Solubility of Siderite (FeCO_3) in NaCl Solutions. **Journal of Solution Chemistry**, [S. l.], v. 31, n. 2, 2002. . Acesso em: 9 nov. 2020.

SUN, Wei; NEŠIĆ, Srdjan; WOOLLAM, Richard C. The effect of temperature and ionic strength on iron carbonate (FeCO_3) solubility limit. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 51, n. 6, p. 1273–1276, 2009. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.03.009.

ZHANG, Yucheng; PANG, Xiaolu; QU, Shaopeng; LI, Xin; GAO, Kewei. Discussion of the CO_2 corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 59, p. 186–197, 2012. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.03.006.