

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Departamento de Metalurgia

INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA NA
FORMAÇÃO DE PRODUTOS DE CORROSÃO PARA
AÇOS AO CARBONO EM MEIO AQUOSO NA
PRESENÇA DE CO_2

Felipe da Silva Ibañez

Trabalho de Diplomação

Orientador: Prof. Dr. Tiago Falcade

Porto Alegre

Setembro, 2023

Felipe da Silva Ibañez

**INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA NA FORMAÇÃO
DE PRODUTOS DE CORROSÃO PARA AÇOS AO
CARBONO EM MEIO AQUOSO NA PRESENÇA DE CO_2**

Trabalho de diplomação de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), com o objetivo de analisar a influência da microestrutura na formação de produtos de corrosão em aços ao carbono com diferentes microestruturas em meio aquoso contendo CO_2 .

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Escola de Engenharia

Engenharia Metalúrgica

Orientador: Prof. Dr. Tiago Falcade

Porto Alegre

Setembro, 2023

CIP - Catalogação na Publicação

Ibañez, Felipe da Silva
INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA NA FORMAÇÃO DE
PRODUTOS DE CORROSÃO PARA AÇOS AO CARBONO EM MEIO
AQUOSO NA PRESENÇA DE CO₂ / Felipe da Silva Ibañez. --
2023.
73 f.
Orientador: Tiago Falcade.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de
Engenharia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Porto
Alegre, BR-RS, 2023.

1. Corrosão. 2. Aço carbono. 3. Risers flexíveis.
4. CO₂. I. Falcade, Tiago, orient. II. Título.

*Este trabalho é dedicado aos oprimidos do mundo.
Que suas vozes ecoem no mais alto andar da ação revolucionária.*

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente à UFRGS e ao corpo docente, de técnicos, funcionários administrativos e de manutenção geral do funcionamento da universidade. Acredito terem feito o melhor nas condições presentes, para proporcionar uma formação adequada, não só a mim, mas a todos os meus colegas. Estes últimos que fizeram a trajetória até aqui menos penosa e mais agradável, meu muito obrigado a todos que de alguma forma passaram por meu caminho durante esta graduação. Aos meus colegas do LAMEF: André, Antoniella, Eduarda, Derek, Ettore, Felipe, Jéssica, Marcelo, Mariana, Silvia, Waleska e Yuri, bem como muitos outros que compartilharam minha jornada no laboratório, por todo apoio na execução das tarefas, conhecimentos compartilhados e momentos de boas conversas com um café, muito obrigado. Agradeço ao meu orientador Tiago Falcade, pelo apoio e incentivo na elaboração deste trabalho, suas contribuições foram imprescindíveis para sua conclusão. Agradeço meus primos Alessandra e Paulo, por me incentivarem na busca pelos meus sonhos e pela força em momentos difíceis. Agradeço pelo incentivo e suporte ao meu amigo Guilherme. Meus sentimentos de gratidão se voltam também para minha companheira Luana, por todo apoio e parceria ao longo do tempo, sendo meu suporte quando eu mesmo já não me aguentava. Seu amor me ajudou imensamente nesta jornada. Por isso, e por incontáveis outras coisas que não caberiam aqui, minha gratidão e amor. Finalmente, mas não menos importante, agradeço à minha família. Minhas irmãs Gabriela e Marcela, que sempre trouxeram alegria e muito orgulho à todos nós, sempre dispostas a tecer um gesto de carinho quando necessário. É uma felicidade inenarrável poder acompanhar o crescimento e evolução de vocês. Para concluir, gostaria de deixar meus mais sinceros sentimentos de gratidão aos meus pais, Marcelo e Simone, os quais fizeram e fazem tudo em seu alcance para proporcionar um lar amoroso e afetivo à nossa família. Vocês são meus maiores exemplos de seres humanos, meus heróis mais brilhantes. Com toda certeza, se fui capaz de alcançar voos maiores, foi somente por ter tido vocês a me darem asas. Seria impossível descrever meu sentimento por vocês, então espero que estas palavras possam sintetizar de alguma forma um pedaço deste sentimento: vocês são minha luz e meu norte, e é um imenso orgulho ser filho de pessoas tão incríveis. Amo vocês mil milhões!

*“Você não pode realizar uma mudança fundamental
sem uma certa quantidade de loucura.
Neste caso, vem do inconformismo,
da coragem de virar as costas às velhas fórmulas,
da coragem de inventar o futuro”
(Thomas Sankara, 1985)*

Resumo

Os processos corrosivos em meios aquosos contendo CO_2 têm relevante importância ao que se trata de operações de extração e produção de petróleo e seus derivados, principalmente aquelas que se dão em caráter *offshore*. Isto exposto, o presente trabalho buscou compreender como a microestrutura de diferentes aços pode afetar a formação de filmes protetivos contra corrosão nestes ambientes através de ensaios eletroquímicos. Foram realizadas medidas eletroquímicas de Potencial de Circuito Aberto (OCP), Resistência à Polarização Linear (LPR), Polarização Cíclica (PC) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), além de medidas de perda de massa. Medidas confirmam a formação de um filme superficial devido a um aumento nos valores de OCP a partir de um maior tempo de imersão. A respeito das medidas de impedância, foi possível perceber uma diminuição da resistência destes filmes com a prolongação da imersão. Foi possível visualizar com os Diagramas de *Bode* que há um processo de difusão dos eletrodos em direção ao eletrólito. Em relação às medidas de LPR, notou-se uma diminuição da resistência de polarização com o tempo. No tocante às medidas de polarização cíclica observou-se curvas com regimes anódicos com inclinações baixas, indicando processos corrosivos acelerados. Adicionalmente, a parte cíclica não indicou a formação de um segundo filme após as polarizações. Conclui-se que os resultados apresentam interconexão e, a partir dos parâmetros testados, verificou-se que as microestruturas não afetaram de forma significativa a formação de produto de corrosão. Por fim, o filme formado nestas condições possui defeitos que reduzem sua protetividade ao longo do tempo.

Palavras-chave: Corrosão. Aço carbono. Risers flexíveis. CO_2

Abstract

Corrosive processes in aqueous environments containing CO_2 are of significant importance when addressing oil and its derivatives' extraction and production operations, especially those conducted in offshore settings. In light of this, the present study aimed to comprehend how the microstructure of different steel types can influence the formation of protective corrosion films in these environments through electrochemical tests. Electrochemical measurements of Open Circuit Potential (OCP), Linear Polarization Resistance (LPR), Cyclic Polarization (CP), and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) were conducted, alongside mass loss measurements. The measurements confirmed the formation of a surface film due to an increase in OCP values with extended immersion time. Regarding impedance measurements, a decrease in the resistance of these films was observed with prolonged immersion. Bode diagrams allowed us to visualize the diffusion of electrodes toward the electrolyte. Regarding LPR measurements, a reduction in polarization resistance over time was noted. Concerning cyclic polarization measurements, curves with anodic regions of low slopes were observed, indicating accelerated corrosive processes. Additionally, the cyclic portion did not indicate the formation of a second film post-polarizations. In conclusion, the results demonstrate interconnections, and based on the tested parameters, it was found that microstructures did not significantly affect the formation of corrosion products. Lastly, the film formed under these conditions exhibits defects that diminish its protective capability over time.

Keywords: Corrosion. Carbon steel. Flexible risers. CO_2 .

Lista de ilustrações

Figura 1 – Oferta de energia total por fontes, mundialmente	25
Figura 2 – Oferta de energia total por fontes, no Brasil.	26
Figura 3 – Participação do comércio internacional de petróleo na economia mundial	26
Figura 4 – Evolução da produção de petróleo e gás no Brasil ao longo dos anos . .	29
Figura 5 – Camadas de um duto flexível não aderente	34
Figura 6 – Esquema do espaço anular de um <i>riser</i> flexível em catenária livre . . .	36
Figura 7 – Detalhe do espaço anular de tubos flexíveis e migração de moléculas pelas camadas poliméricas - corte longitudinal do tubo	36
Figura 8 – Mecanismos e frequência de falhas em dutos flexíveis	38
Figura 9 – Distribuição das frações de ácido carbônico como porcentagem do con- teúdo total de carbono, C_T . Os valores são calculados nas temperaturas de 5 e 25°C e para salinidades de 0 e 35% em função do pH. A água do mar tem valores de pH em torno de 8,2. No entanto, as distribuições de carbono são mostradas para uma faixa mais ampla (irrealista) de valores de pH, para ilustrar a dependência da distribuição de carbono na salinidade.	41
Figura 10 – Corte das amostras de trabalho	48
Figura 11 – Microscopia ótica e imagem a partir de MEV para o material parcial- mente esferoidizado - figura A com magnificação de 500x e figura B com 10000x	55
Figura 12 – Microscopia ótica e imagem a partir de MEV para o material ferrítico- perlítico - figura A com magnificação de 500x e figura B com 10000x .	56
Figura 13 – Média do OCP em diferentes tempos de imersão para o material ‘E’ . .	56
Figura 14 – Média do OCP em diferentes tempos de imersão para o material ‘P’ . .	57
Figura 15 – Diagrama de Nyquist por tempo de imersão para os materiais ‘E’ e ‘P’	58
Figura 16 – Diagramas de Bode por tempo de imersão para os materiais ‘E’ e ‘P’ .	58
Figura 17 – Módulo da impedância média máxima ao longo do tempo para o material ‘E’	59
Figura 18 – Módulo da impedância máxima ao longo do tempo para o material ‘P’	59

Figura 19 – Frequência para $-\Phi_{max}$. ($^{\circ}$) por tempo de imersão, para o material ‘E’	60
Figura 20 – Frequência para $-\Phi_{max}$. ($^{\circ}$) por tempo de imersão, para o material ‘P’	60
Figura 21 – R_P médio por tempo de imersão, referente ao material ‘E’	61
Figura 22 – R_P médio por tempo de imersão, referente ao material ‘P’	62
Figura 23 – Polarização cíclica após 120h de imersão para o material ‘E’	63
Figura 24 – Polarização cíclica após 120h de imersão para o material ‘P’	63
Figura 25 – Imagens obtidas em MEV para o material esferoidizado após 120h de imersão e polarização final	65
Figura 26 – Imagens obtidas em MEV para o material ferrítico-perlítico após 120h de imersão e polarização final	65
Figura 27 – Análise da espessura de filme formado, em MEV e EDS, para os materiais E e P após 120h de imersão	66

Lista de tabelas

Tabela 1 – Composição química dos aços utilizados nos ensaios (% massa)	47
Tabela 2 – Matriz de teste mostrando os parâmetros experimentais usados para estudar o efeito da microestrutura na formação de $FeCO_3$	48
Tabela 3 – Composição da água do mar sintética de acordo com (D1141-98, 1998)	51

Lista de abreviaturas e siglas

ANP	Agência Nacional do Petróleo
boe	Barril de óleo equivalente
EDS	<i>Energy-dispersive X-ray Spectroscopy</i>
EIS	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>
EP	<i>Eletrochemical Polarization</i>
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
IBP	Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás
IEA	<i>Internacional Energy Agency</i>
LAMEF	Laboratório de Metalurgia Física
LPR	<i>Linear Polarization Resistance</i>
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
OCP	<i>Open Circuit Potential</i>
PC	Polarização Cíclica
PDVSA	Petróleos de Venezuela
SGBM	Serviço Geológico e Mineralógico Brasileiro
SOW	<i>Substitute Ocean Water</i>
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Sumário

	Introdução	21
I	CONTEXTUALIZAÇÃO TEÓRICA	23
1	HISTÓRICO DO PETRÓLEO NO BRASIL E NO MUNDO	25
1.1	Indústria de óleo e gás	25
1.2	Brasil, o petróleo é nosso	27
1.3	O pré-sal e um novo horizonte	29
2	OPERAÇÕES MARÍTIMAS	33
2.1	<i>Risers</i> flexíveis e linhas de fluxo	33
3	CORROSÃO EM ARMADURAS DE TRACÇÃO COM ANULAR ALAGADO	39
3.1	Corrosão induzida por CO_2 no espaço anular	39
II	METODOLOGIA	45
4	MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1	Preparação de amostras	48
4.2	Ensaio eletroquímico	49
4.2.1	Células de ensaio	50
4.2.2	Eletrólitos - água do mar sintética	51
III	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5	COMPÊNDIO DOS RESULTADOS	55
5.1	Microestrutura	55
5.2	Potencial de Circuito aberto	56
5.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	57
5.4	Resistência à Polarização Linear	61

5.5	Polarização Cíclica	62
5.6	Microscopia Eletrônica de Varredura	64
6	CONCLUSÃO	67
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	69
	REFERÊNCIAS	71

Introdução

Os materiais metálicos quando submetidos a processos corrosivos por vezes formam filmes protetivos, que podem aumentar sua resistência à corrosão através de um processo de passivação.

Aços ao carbono são utilizados como partes estruturais de *risers* flexíveis para a extração e produção de petróleo em plataformas *offshore*. O Grupo de Análise de Integridade Estrutural (GAI) atuante no Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), trabalha em linhas de pesquisa que envolvem o estudo deste tipo de material em ambientes aquosos na presença de gases com potencial corrosivo, como CO_2 e H_2S .

Como objetivo geral do presente trabalho, buscou-se avaliar a influência da microestrutura na formação de filmes protetivos à corrosão para aços ao carbono em meios aquosos na presença de CO_2 . Para a realização do mesmo, utilizou-se de técnicas de medidas eletroquímicas comumente empregadas na avaliação do comportamento de materiais em processos corrosivos. Tais medidas consistiram de: Potencial de Circuito Aberto (OCP), Resistência à Polarização Linear (LPR), Polarização Cíclica (PC) e Espectroscopia Eletroquímica de Impedância (EIS). Em adição, análises de perda de massa foram realizadas. O presente trabalho contou com a utilização de dois aços de composição química similar aos da família SAE 1070, distinguindo-se entre si pela microestrutura apresentada, sendo uma parcialmente esferoidizada e a segunda ferrítico-perlítica.

Parte I

Contextualização Teórica

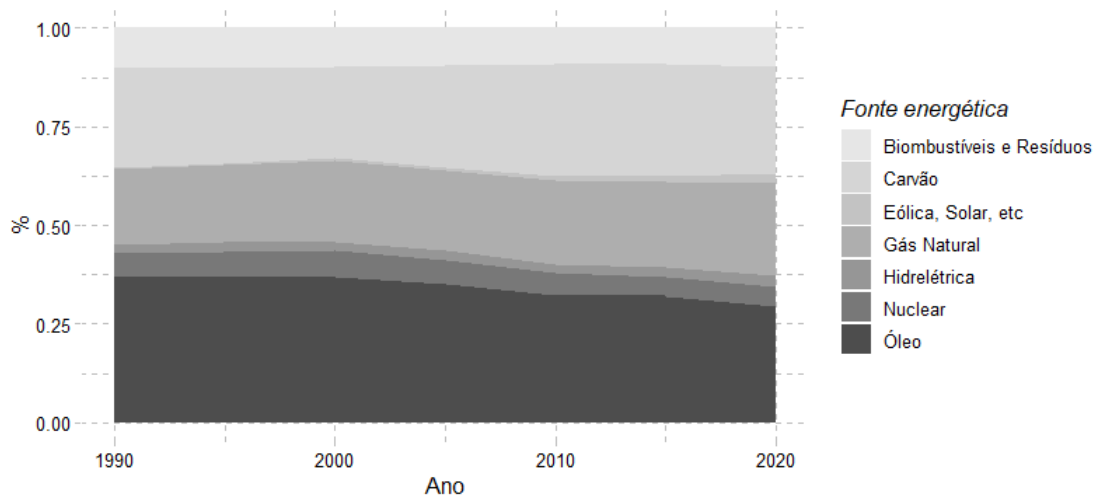
1 Histórico do Petróleo no Brasil e no mundo

1.1 Indústria de óleo e gás

A indústria de óleo e gás pode ser entendida como toda a cadeia produtiva dos recursos energéticos de origem fóssil, desde sua exploração e produção, refino, transporte e comercialização, além dos coprodutos possíveis gerados, como gás e energia, entre outros (PIQUET, 2011). Sendo assim um ramo da produção energética de escala global e que teve sua descoberta e início de exploração ao final do séc.XIX (BURCLAFF, 2005).

Dados da *International Energy Agency* (IEA) apontam que este setor é atualmente responsável por aproximadamente 30% da oferta de energia primária em escala global, fato que propulsiona o petróleo como ainda sendo uma das commodities de maior importância em se tratando da questão de autossuficiência energética dos países, bem como fator de desenvolvimento e de produção de riquezas em uma nação.

Figura 1 – Oferta de energia total por fontes, mundialmente

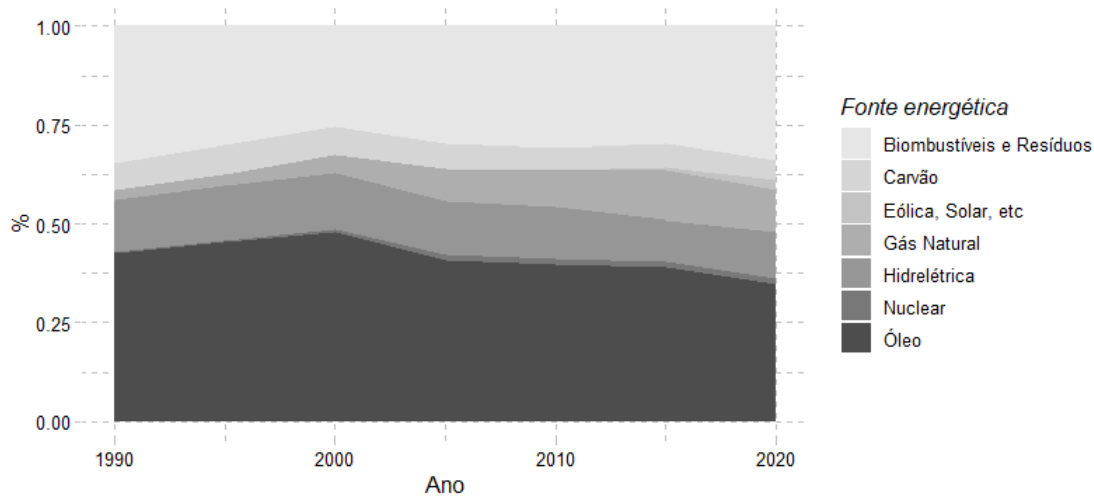


Fonte: Adaptade de IEA - Energy Statistics Data Browser

O Brasil segue uma linha similar, apresentando aproximadamente 40% da oferta de energia primária oriunda deste ramo energético, como apresentado na figura 2.

Para se compreender a real dimensão desta indústria, deve-se considerar os diversos fatores sócio-econômicos que a tornam uma rede complexa de interações científico-políticas onde, segundo o texto do Boletim de Conjuntura da Indústria de Petróleo (2016) da

Figura 2 – Oferta de energia total por fontes, no Brasil.

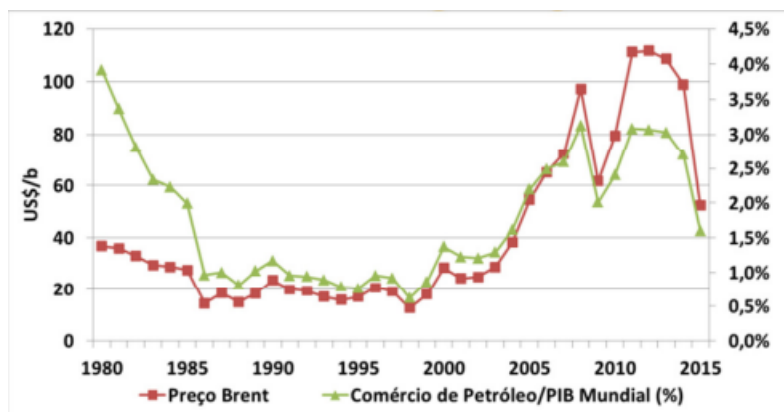


Fonte: Adaptado de IEA - Energy Statistics Data Browser

Empresa de Pesquisa Energética (EPE), pertencente ao Ministério de Minas e Energia, caracteriza-se um “mercado oligopolista, com concentração da produção e, principalmente, do comércio internacional em países que frequentemente passam por instabilidades geopolíticas” (ENERGÉTICA, 2016).

Dada a sua magnitude, com participação global na economia de forma contundente, o que se vê é uma parcela ascendente com relação ao PIB global. Fato que se percebe desde 1985 até meandros de 2008, como observado na Figura 3, onde a crise de *subprime* que se alastrou dos Estados Unidos a diversos países de forma inimaginável, jogou incontáveis trabalhadores às ruas e à informalidade, impactando também na extensão econômica deste ramo.

Figura 3 – Participação do comércio internacional de petróleo na economia mundial



Fonte: Boletim de Conjuntura da Indústria de Petróleo. Ano 1 - Número 1 - 2016

Com o advento dos motores a diesel e à gasolina, no início do séc.XX, o petróleo se tornou uma fonte energética cada vez mais visada (NETO; COSTA, 2007). A crescente demanda atuou de forma a impulsionar os processos chamados “P&D” (Pesquisa e Desenvolvimento), os quais se baseiam em métodos científicos para a exploração de novas tecnologias.

A indústria de óleo e gás foi e é responsável por grandes avanços tecnológicos, visto que gera uma demanda imensurável de trabalho e conhecimento, para que se sustente em longo prazo (NETO; COSTA, 2007). Tais avanços podem ser caracterizados nas mais diferentes áreas do desenvolvimento humano, como por exemplo: otimização de recursos energéticos para fins locomotivos; aprimoramento dos polos químicos para maior compreensão de fenômenos ligados à corrosão que se dão durante os processos de extração, refino e produção de derivados de petróleo; elaboração de ligas metálicas cada vez mais resistentes à corrosão, desgaste, e maior resistência mecânica, entre outros.

1.2 Brasil, o petróleo é nosso

Dado o histórico do petróleo e o avanço de sua indústria, de maneira geral, se torna imprescritível a compreensão de como se deu o desenvolvimento do mesmo no território nacional brasileiro. Tal análise é relevante visto que esta trajetória foi, e continua sendo, composta de marcos importantes na construção de uma visão unificadora de nação, balizadora de melhorias nas condições de vida da população, sendo possível através da geração de empregos direta e indiretamente, bem como dos produtos gerados, os quais não somente refletem-se em ganhos econômicos, mas também na elaboração de uma base de conhecimentos sólidos, capaz de catapultar o país como pioneiro em diversas áreas do conhecimento, e o caracterizando como modelo em pesquisa e tecnologia.

Segundo (LUCCHESI, 1998), o percurso do Petróleo no Brasil pode ser dividido em 3 períodos, sendo estes referentes a um momento pré-Petrobras, um segundo, de monopólio da Petrobras na exploração em solo nacional e, um último, sendo pós-lei 9478/97. Neste primeiro, pode-se destacar que, durante o séc.XIX e início do séc.XX, a demanda por petróleo e seus derivados ainda era relativamente escassa e mal distribuída. Partindo da utilização de óleos derivados de animais (como o de baleia) nos anos 1800, para a descoberta de algumas ocorrências de óleo e gás na região da Bacia do Paraná. Tem-se

então, a criação do Serviço Geológico e Mineralógico Brasileiro (SGBM), sendo este de caráter mais ligado às geociências.

O segundo período foi culminado, primariamente, pela evolução dos movimentos nacionalistas durante o segundo governo Vargas, impulsionados pelas lutas anti-imperialistas populares, que pressionavam o estado para a tomada de posições que garantissem uma maior soberania nacional, até a criação, em 1954, da Petrobras (LUCCHESI, 1998). A empresa viria fazer parte de um grande pacote de implementação de novas estatais, que serviriam de base à amplificação da chamada “indústria pesada” do país, dentro dos ramos siderúrgico, metalúrgicos e do petróleo.

Levando em consideração que, embora possa haver grande comoção e organização popular para que se tenha a implementação de políticas públicas como a criação da Petrobras, a concreta realização destes projetos está, quando elaborada em países da periferia capitalista (como o Brasil), ainda mais sujeita a contravenções e interferências dos países que possuem uma posição mais “elevada” na divisão social do trabalho mundial. Vide o processo de pressão midiática e tentativa de golpe de estado ao qual a Venezuela de Hugo Chávez sofreu durante o fim dos anos 1990 e início dos anos 2000, dada a introdução de políticas nacionalizantes, em especial da Petróleos de Venezuela (PDVSA) (CARMO, 2012).

Através da perseverança, luta, determinação e criatividade do povo brasileiro, tornou-se possível suplantar inúmeros obstáculos como estes. Apesar dos embaraços técnicos e políticos, a empresa (a qual representa os brasileiros em diversas magnitudes) perpassou tudo isso, fazendo com que a Petrobras seja, aos parâmetros atuais, a maior empresa do país e também latino americana, bem como uma das maiores do mundo no setor de petróleo (SANTOS, 2021).

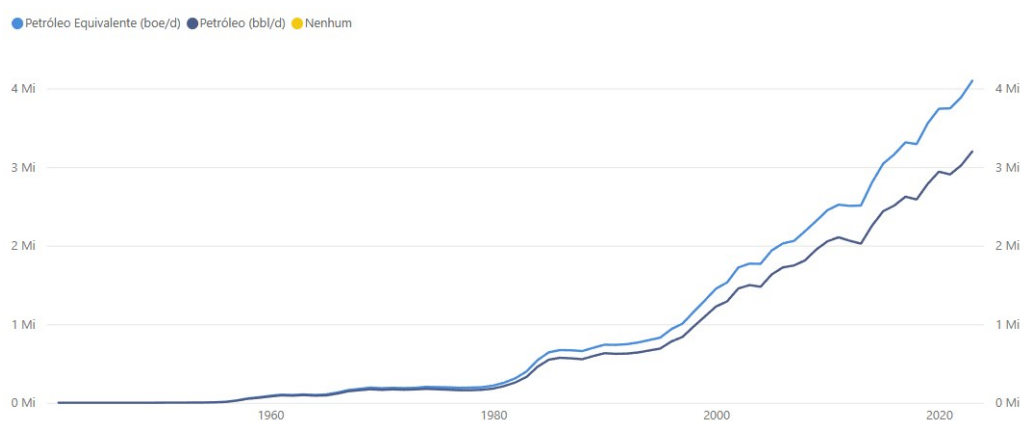
Após a criação da Petrobras, se inicia o processo de consolidação da mesma enquanto entidade fomentadora do desenvolvimento nacional bem como de investimentos nas ciências para aprimoramento das técnicas exploratórias de petróleo em mar aberto.

O último período desta análise, dá-se após a lei 9478/97. A partir dela, se estabelece o fim do monopólio da Petrobrás, comenta (BREGMAN, 2006):

[...O monopólio estatal, exercido pela Petrobrás, seria quebrado, mas a empresa podia estabelecer parcerias empresariais com investidores privados. A Petrobrás iniciou, em maio de 1996, a demarcação de áreas exploratórias e dos campos de petróleo para requisição à Agência Nacional do Petróleo...]

Dados da Agência Nacional do Petróleo (ANP) mostram a evolução da produção de petróleo, desde meados dos anos 1950 até os dias de hoje. Vemos então, que o advento da Petrobrás, e a exploração *offshore*¹, aumentou a produtividade que era na casa de algumas centenas de barris de óleo equivalente (boe), chegando aos dias atuais para mais de 4 milhões de boe, como demonstrado na Figura 4.

Figura 4 – Evolução da produção de petróleo e gás no Brasil ao longo dos anos



Fonte: (Agência Nacional do Petróleo, 2023)

O momento mais atual do cenário petroquímico, em especial no Brasil, será exposto a seguir.

1.3 O pré-sal e um novo horizonte

Na conjuntura do final dos anos 1990 e início dos anos 2000, se intensificou cada vez mais os esforços na busca por matéria prima em águas profundas. Com o fim do monopólio para extração e produção de petróleo em terras nacionais pela Petrobrás (que se torna uma concessionária da ANP), empresas estrangeiras foram permitidas na exploração de óleo e

¹ No setor de petróleo, o termo “offshore” é usado para descrever as atividades de exploração e produção realizadas no mar, incluindo áreas próximas à costa e em águas profundas. Essas operações abrangem tanto as atividades próximas à costa marítima quanto as realizadas em alto mar. (MORAIS, 2013)

gás no país, por meio de concessões de áreas possíveis capazes de abrigar hidrocarbonetos, feitas em leilão.

Conforme as atividades no setor de óleo e gás se desenrola, é anunciada, em 2007, a descoberta do *Pré-Sal* pelo governo brasileiro, que seriam:

[...grandes acumulações de hidrocarbonetos nas camadas de rocha abaixo do sal (ou “pré-sal”) nas bacias sedimentares marítimas do Atlântico Sul ...] (PRIoux, 2011).

Essa descoberta teve caráter de significativa expressão. Visando além das vantagens econômicas, o então governo lançou mão de uma estratégia política, com a finalidade de utilizar esta poderosa fonte de riquezas, como balizador do desenvolvimento tecnológico nacional e propulsionar iniciativas para o aprimoramento da qualidade de vida da população, sendo essas ações viabilizadas por meio de *royalties* oriundos da exploração do petróleo (SAUER; RODRIGUES, 2016). Este episódio se tornou um marco para o Brasil, de tal sorte, que promoveu uma maior soberania energética ao país, como nunca antes fora alcançada. Assim lançando-o ao cenário mundial como pioneiro na criação de tecnologias para a exploração da *commoditie* em águas ultra-profundas.

Para ilustrar o cenário real das oportunidades e desafios impostos pela exploração e produção nas camadas do pré-sal, é preciso levar em conta os dados referentes à questões geográficas e geológicas. Segundo a própria Petrobras:

- Os campos de ocorrências do pré-sal estão localizados, em sua maioria, a mais de 300km da costa brasileira, praticamente o dobro da distância dos campos usuais;
- Com relação à profundidade da lâmina d’água, os poços do pré-sal se encontram a profundidades que chegam até 3000m, contrastando drasticamente com o cerca de 800m aos quais os campos de águas mais “rasas” se encontram. Avançando-se um pouco mais, se faz necessário perpassar camadas gigantescas de rochas, que chegam até 5km bem como camadas de até 2km de sal (os quais são instáveis) e que, quando somados, podem representar cerca de 10km de trajeto até os reservatórios;
- Para além das questões de distâncias percorridas, há ainda parâmetros físicos que representam grandes desafios aos materiais empregados e às tecnologias disponíveis como:

- Diferenças de temperatura entre o leito marinho e o reservatório, que podem chegar a mais de 60°C;
- Presença abundante de CO_2 (que pode representar riscos relativos à corrosão) e que, é separado e re-injetado no poço para garantir uma pressão adequada ao processo de extração;
- E por último, mas não menos importante, se tem a presença de H_2S , um contaminante bastante perigoso e com capacidade corrosiva imensa.

Todos estes fatores representam barreiras tecnológicas que foram apresentadas para a exploração e produção de petróleo nos campos do pré-sal. Para superar tais desafios, um dos grandes responsáveis pelo sucesso desta empreitada em ambientes tão hostis, foi a utilização e melhoria contínua dos ditos *Risers Flexíveis* (2.1).

2 Operações marítimas

2.1 *Risers* flexíveis e linhas de fluxo

Para que se possa realizar a extração dos hidrocarbonetos presentes nas camadas sedimentares, em especial do pré-sal, se faz necessária uma cadeia de linhas de fluxo (*flow lines*) e *risers* (MORAIS, 2013).

Mais especificamente neste caso, as longas distâncias de lâmina d'água até o leito do mar praticamente inviabilizam o ancoramento de plataformas fixas na terra. Portanto, o uso de *risers* flexíveis é uma grande vantagem quando se trata de plataformas que devem ser flutuantes, apresentando grande movimentação, e a necessidade de instalações submarinas. Além disso, tais estruturas permitem o transporte e a instalação de forma mais facilitada, posto que sua fabricação se torna simplificada pelo fato de se necessitar menores espaços para seu armazenamento (FERGESTAD; LØTVEIT, 2017).

Os *risers* Flexíveis são definidos, de maneira geral, como sendo uma:

Montagem de um corpo de tubo e conexões de extremidade, onde o corpo do tubo é composto por um compósito de materiais em camadas que formam um conduto resistente à pressão, e a estrutura¹ do tubo permite grandes deflexões (American Petroleum Institute - API RP 17B, tradução nossa).

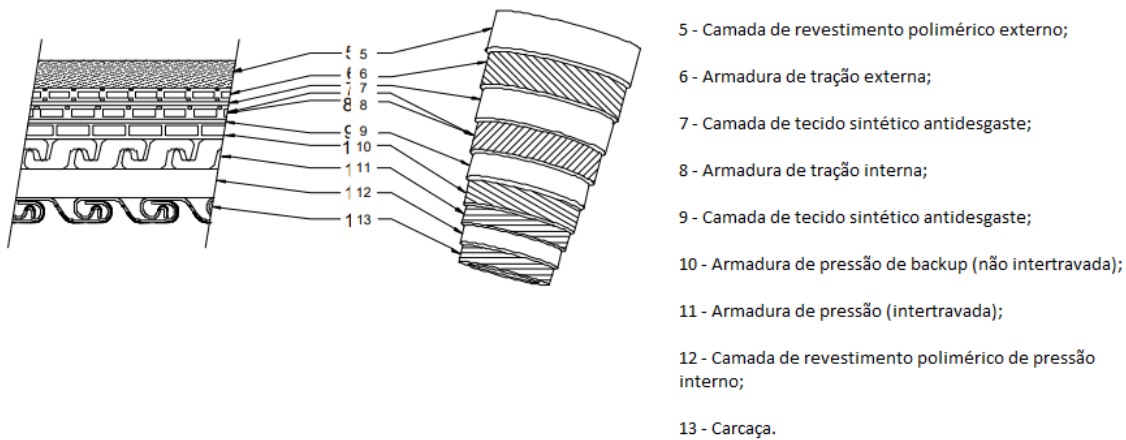
Devido à complexidade das operações às quais são submetidos, os *risers* flexíveis possuem uma estrutura única, que visa suplantiar os diferentes tipos de esforços, e suportar ambientes degradantes aos materiais. Neste trabalho, será dado foco na estrutura interna dos *risers* flexíveis de camadas não-aderentes, voltados para aplicações *offshore* e que suportam cargas cíclicas associadas ao movimento das ondas e das marés, bem como as distâncias ultra-profundas até os poços contendo petróleo.

Para tal, será demonstrado na Figura 5, a seguir, um modelo esquemático da seção transversal de um *riser* flexível, e quais os papéis que cada camada exerce na estrutura

¹ No original: Assembly of a pipe body and end fittings where the pipe body is composed of a composite of layered materials that form a pressure-containing conduit and the pipe structure allows large deflections. (American Petroleum Institute - API RP 17B, 2014)

como um todo:

Figura 5 – Camadas de um duto flexível não aderente



Fonte: Adaptado de ([American Petroleum Institute - API RP 17B, 2014](#))

Destaca-se que o adequado funcionamento dos *risers* flexíveis exige que as camadas mantenham sua integridade dentro de parâmetros de segurança muito bem determinados. Em alguns casos, se tem uma mesma camada em duplicata, servindo de reforço para que a construção seja capaz de suportar os esforços de trabalho. A caracterização e descrição das funções específicas destas, seguem ([FERGESTAD; LØTVEIT, 2017](#); [American Petroleum Institute - API RP 17B, 2014](#); [LEMOs, 2005](#); [NEGREIROS, 2016](#)):

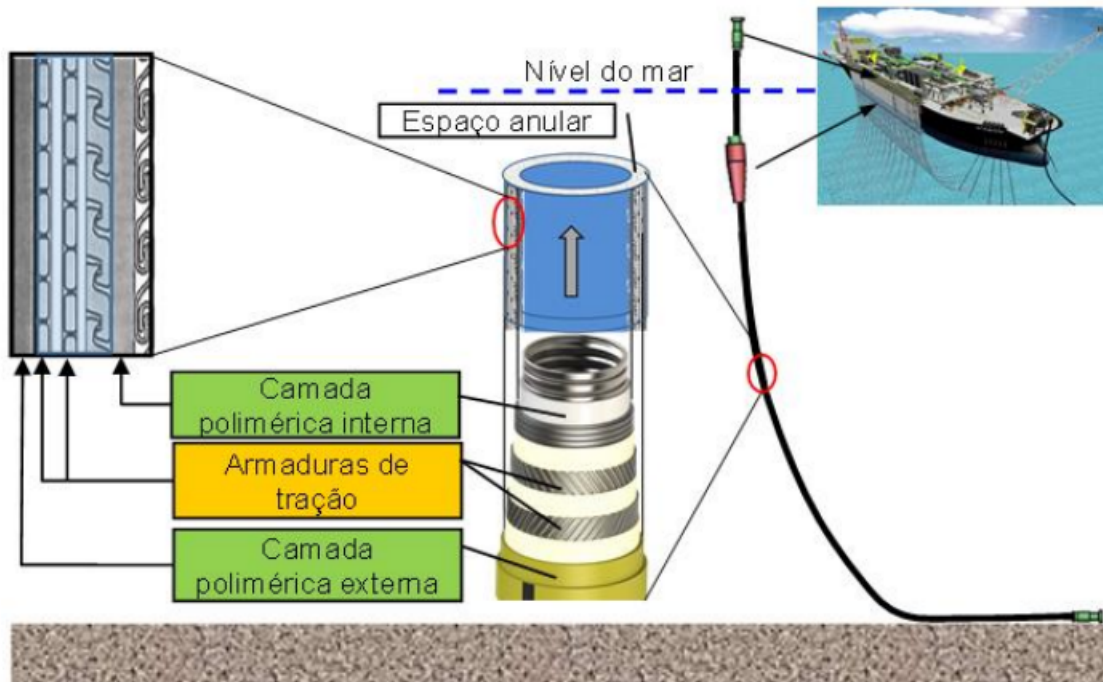
- **Camada de revestimento polimérico externo:** previne a entrada de O_2 e água do mar ao espaço anular, bem como protege as camadas internas contra o desgaste e danos mecânicos causados na movimentação e instalação dos *risers*;
- **Armaduras de tração:** fornecem resistência à tração para os dutos e resistência à cargas para suas extremidades (função primária das armaduras de tração). Suporta parcialmente a contenção de cargas de pressão interna (função secundária). Esta camada é responsável também suportar parcialmente os revestimentos internos além de cargas de flexão e torção. Sua estrutura é disposta em formato helicoidal e, são sempre inseridas em pares, com sentidos opostos de hélice, visto que o tubo colapsaria através dos esforços de torção ocasionados pelo tracionamento do tubo
- **Camadas poliméricas antidesgaste:** geralmente feitas de materiais poliméricos como o Fluoreto de Polivinilideno (PVDF), sendo aplicadas como uma fita ou através de extrusão para prevenir o contato metálicos entre camadas;

- **Armaduras de pressão:** executada como uma estrutura metálica intertravada (similarmente à carcaça) e sendo disposta em ângulos próximos à 90° do eixo longitudinal dos *risers*, fornece resistência radial à cargas externas de compressão e parcialmente à cargas internas de pressão;
- **Camada de revestimento polimérico de pressão interno:** contém o fluido transportado dentro dos limites interno do “bore” (espaço que compreende a área interna da carcaça);
- **Carcaça:** provê uma estrutura interna de pressão, com resistência ao colapso. Geralmente feitas de aços inoxidáveis e de dispostas de forma “intertravada”, ou seja, presas mecanicamente entre si. Os dutos que possuem essa camada são chamados de *risers* flexíveis “rugosos”.

Um setor muito importante desta estrutura é o chamado “Anular”, que compreende o espaço entre duas camadas poliméricas de revestimento, em geral, as camadas de revestimento de pressão interno e camada de revestimento externo. Por se tratar de um volume ao qual é preenchido por diversas outras camadas, este é caracterizado como um espaço de confinamento (ERIKSEN; ENGELBRETH, 2014; NEGREIROS, 2016). Este ambiente tem como uma de suas funções, permitir que gases permeiem através do duto para que sejam ventilados a fim de aliviar a pressão interna dos dutos. Um arranjo para ilustrar este setor é apresentado na Figura 6.

A real importância deste setor nos *risers* flexíveis se dá principalmente, e justamente, quando se tem algum tipo de avaria à camada polimérica externa, podendo ocasionar no contato entre a água do mar e alguns elementos com potencial corrosivo, que fluem através do duto em conjunto com o petróleo (como H_2S , CH_4 e CO_2) reajam com o metal e provoquem reações de oxidação. Ademais, a permeação de oxigênio e água do mar pode ocorrer também através da camada polimérica externa, “...apesar de ser considerada muito baixa por causa das pequenas diferenças entre as pressões parciais e baixas temperaturas nas duas faces desta camada...”(NEGREIROS, 2016), ressalta-se que todos os mecanismos corrosivos necessitam de uma fase líquida de água para ocorrerem (FERGESTAD; LØTVEIT, 2017). A Figura 7 demonstra a forma com que esta permeação ocorre. Eriksen e Engelbreth apontam que neste espaço, as camadas das armaduras de tração e camadas anti-desgaste ocupam aproximadamente 85-95% do volume disponível,

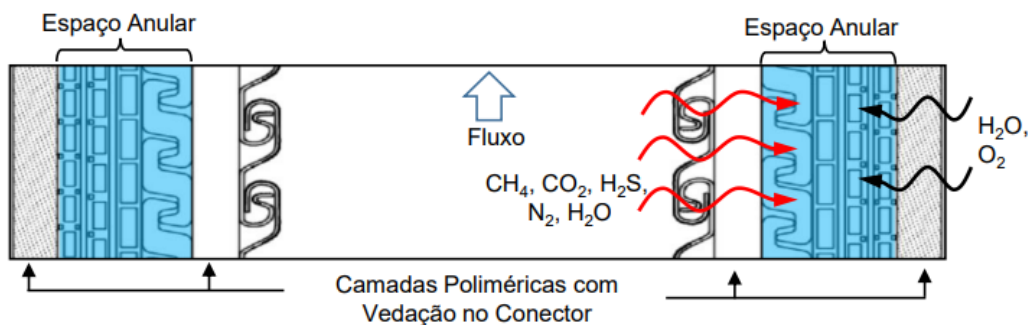
Figura 6 – Esquema do espaço anular de um riser flexível em catenária livre



Fonte: (NEGREIROS, 2016)

enquanto os fluidos e gases ocupam de 5-15%. Tal característica promove, como mencionado, um confinamento dos fluidos presentes, fazendo com que haja uma grande razão da área superficial metálica (S) exposta para o volume livre (V), a qual tem valores médios de $V/S \approx 0,03mL/cm^2$ (*Fator de confinamento*). Este fato se torna relevante quando levado em consideração que a corrosão é um fenômeno de superfície, portanto em espaços muito confinados, a concentração dos agentes corrosivos podem se tornar críticos em tais espaços.

Figura 7 – Detalhe do espaço anular de tubos flexíveis e migração de moléculas pelas camadas poliméricas - corte longitudinal do tubo



Fonte: (NEGREIROS, 2016)

Ao analisar a figura acima, é possível perceber como que, mesmo utilizando-se de inúmeros métodos para prevenir com que haja processos corrosivos nas camadas metálicas de dutos flexíveis, a plenitude desta não é alcançada na prática. Fato este que trás em evidência a importância de uma seleção adequada de materiais, em conjunto com o design de construção em si.

Nos últimos anos, muitos estudos voltaram-se para compreender melhor os mecanismos aos quais levaram à falhas de *risers* flexíveis ao redor do mundo. Tal empreitada vai de encontro com diretrizes e métricas que buscam, cada vez mais, minimizar o número de falhas em operação (que podem ser catastróficas em termos humanos, ambientais e econômicos), aumentar a vida útil das estruturas marítimas, reduzir custos de manutenção e/ou troca estruturas. Dentre os diversos modos de falhas que foram e são identificados, alguns tomam maior notoriedade pela frequência na qual ocorrem, independentemente da região avaliada, ressalta-se aqui os mecanismos de:

- Dano à camada polimérica externa/Inundação do espaço anular;
- Falha da Carcaça;
- Anomalias no sistema de ventilação dos dutos.

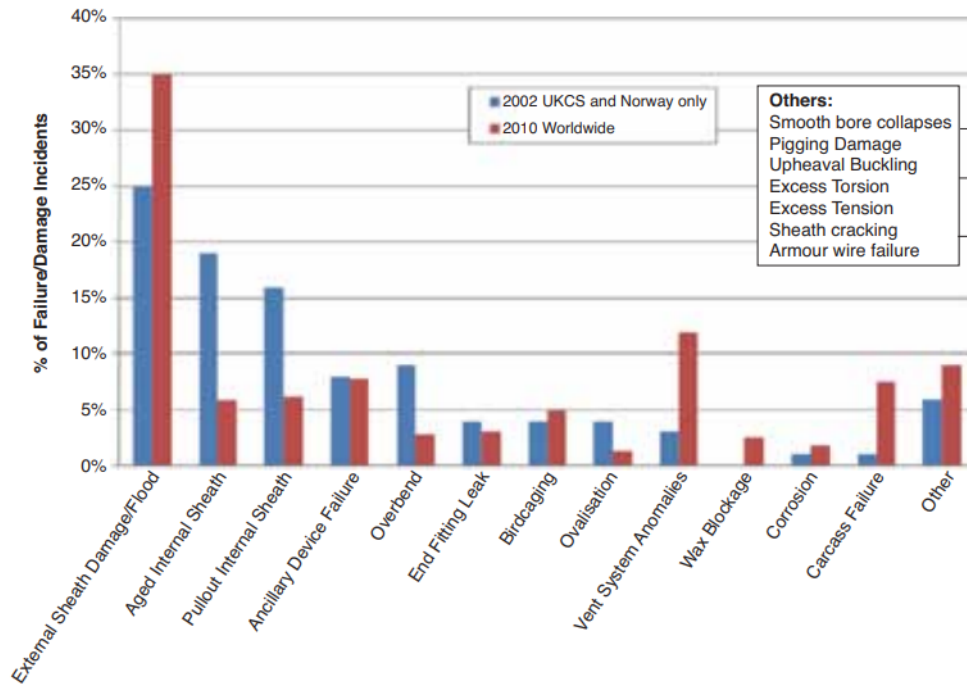
[Boschee](#) apresenta os mecanismos mais comuns de falhas no ano de 2010, em escala global:

A grande variedade de modos de falhas é também consequência da utilização de diversos materiais diferentes entre si, e que atuam sob determinadas condições de formas singulares, podendo ocasionar em comportamentos incomuns e/ou não previstos em projeto, visto que muito ainda se tem a descobrir sobre as interações material-meio destas operações críticas.

Ao examinar a Figura 8, conclui-se que os danos ocasionados à camada polimérica externa e posterior alagamento do espaço anular têm grande relevância para as plataformas de produção, chegando a 35% das causas principais de falhas em operação.

Exposto os mecanismos principais de falhas para dutos flexíveis, em especial nos casos de operações *offshore*, o presente trabalho se aprofundará naquela que representa a maior porcentagem de falhas em operação dos mesmos (aqueles causados por **danos à**

Figura 8 – Mecanismos e frequência de falhas em dutos flexíveis



Fonte: Adaptado de (BOSCHEE, 2012)

camada polimérica externa, e posterior alargamento do espaço anular), buscando entender como o mecanismo de corrosão associado à este fenômeno afeta a vida útil das camadas que entram em contato com a água do mar, em especial as armaduras de tração.

3 Corrosão em armaduras de tração com anular alagado

O alagamento do espaço anular, como visto anteriormente, se dá especialmente através de danos à camada polimérica externa, fazendo com que a água do mar possa permear através da estrutura, podendo entrar em contato com fluidos e gases presentes no *bore*, e que apresentam potencial corrosivo quando em contato com a fase líquida da água.

Nota-se que em condições normais de operação, o espaço anular não se caracteriza por um ambiente corrosivo. Ademais, todos os tipos de *risers* flexíveis, até mesmo aqueles voltados para aplicações de transporte de gases secos, provavelmente apresentarão alguma quantidade de água condensada no espaço anular (FERGESTAD; LØTVEIT, 2017).

Porém, para uma melhor compreensão dos fenômenos, é preciso destacar o tipo de material empregado para uso em armaduras de tração, visto que diferentes materiais irão performar de forma singular quando confrontados com ambiente tão hostil. Neste caso, surpreendentemente, aços ao carbono ou baixa liga são utilizados, em geral trata-se de materiais com altíssima resistência mecânica e à tração, com microestruturas refinadas. Este material, por contar com diversas barreiras à entrada de água e oxigênio dissolvido que a mesma contém, se torna um candidato de alta valia, dado seu caráter econômico (ERIKSEN; ENGELBRETH, 2014).

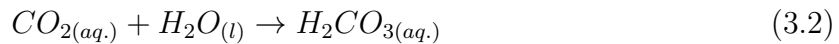
3.1 Corrosão induzida por CO_2 no espaço anular

Quando gases como CO_2 permeiam, ou mesmo inundam o espaço anular, estes podem reagir com o Fe presente nas armaduras de tração, onde os principais produtos de corrosão serão, como cita Campos et al.: Fe^{2+} e íons *carbonato* e *bicarbonato*.

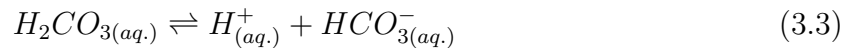
Inicialmente, quando a água do mar entra em contato com o CO_2 , este se dissolve para formar *ácido carbônico* (H_2CO_3), sendo este um composto com potencial corrosivo (SUN; NEŠIĆ, 2008). A Equação 3.1 demonstra a primeira reação, onde o CO_2 gasoso se dissolve na água, o que possibilita a formação dos compostos mais adiante (AL-ANEZI; HILAL, 2006):



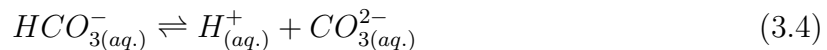
O $CO_{2(aq.)}$ dissolvido entra em contato com a água, reagindo e formando então ácido carbônico, como segue:



Em seguida pode ocorrer a dissociação do H_2CO_3 , disponibilizando íons bicarbonato (HCO_3^-) para o meio:



Tais íons por sua vez, podem se dissociar novamente, gerando íons carbonato:

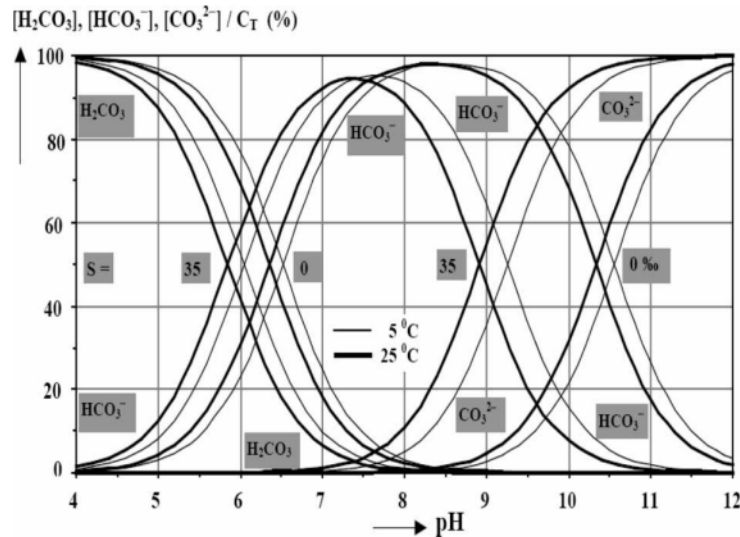


Um fator muito importante também nos mecanismos corrosivos neste sistema, é o pH, dado que para cada pH percebe-se um mecanismo diferente. Tal fator é explicado por [Al-Anezi e Hilal](#) na Figura 9, onde há combinações entre fatores como pH, salinidade, temperatura e % total de conteúdo carbonoso. De tal sorte que, a $[H_2CO_3]$ diminui com o aumento do pH, em intervalos de pH entre aproximadamente 4 e 8,5.

Em contrapartida, a $[HCO_3^-]$ aumenta no mesmo intervalo. Já a $[CO_3^{2-}]$ aumenta a partir de aproximadamente 8,5, a medida em que a $[CO_3^{2-}]$, até valores de pH iguais a 12.

Compreende-se que um meio mais ácido, isto é, com valores menores de pH, proporcionará uma maior porcentagem de H^+ dissociado no meio, facilitando a formação de ácido carbônico pelo CO_2 e, assim, promovendo um avanço em direção a formação de filmes na superfície do material. De maneira oposta, [Barker et al.](#) aponta que:

Figura 9 – Distribuição das frações de ácido carbônico como porcentagem do conteúdo total de carbono, C_T . Os valores são calculados nas temperaturas de 5 e 25°C e para salinidades de 0 e 35% em função do pH. A água do mar tem valores de pH em torno de 8,2. No entanto, as distribuições de carbono são mostradas para uma faixa mais ampla (irrealista) de valores de pH, para ilustrar a dependência da distribuição de carbono na salinidade.



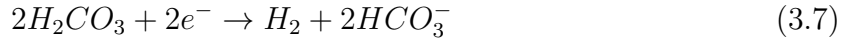
Fonte: (AL-ANEZI; HILAL, 2006)

[...Devido à cinética relativamente lenta da precipitação do $FeCO_3$, acredita-se que a supersaturação deve ser excedida na superfície do aço por um fator de 10–100 para formar uma camada protetora. O pH do sistema pode ser considerado como um dos fatores mais influentes que controla a taxa de precipitação de $FeCO_3$, pois o aumento do pH reduz a concentração de Fe^{2+} necessária para exceder significativamente a solubilidade do $FeCO_3$, promovendo a formação de filmes...]

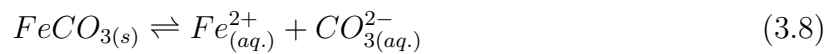
Neste contexto, o meio aquoso que se apresenta, após a formação de ácido carbônico, inicia a corrosão do aço das armaduras de tração, gerando Fe^{2+} dissolvido. Com relação à reação anódica que ocorre na superfície do aço, temos:



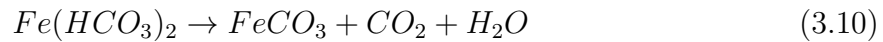
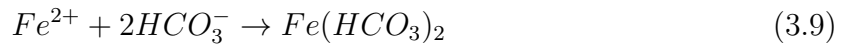
A respeito das possíveis e mais prováveis reações catódicas para soluções contendo CO_2 , temos:



Dada a disponibilidade de íons carbonato (CO_3^{2-}), estes poderão reagir com os íons de Fe^{2+} formando um composto chamado *Siderita ou Carbonato de Ferro* ($FeCO_3^-$), de acordo com a reação (CAMPOS et al., 2019):



Outro método de formação, citado por (LOPEZ et al., 2003), seria aquele que se dá a partir de outras duas reações em sequência:



É a formação da *Siderita* que, dependendo do quão intimamente aderida à superfície do metal ela está, pode promover ganhos relativos à quedas nas taxas de corrosão.

Para que se tenha a precipitação de tal composto na armadura de tração, há de se levar em conta a solubilidade da *Siderita*, (afetada pela temperatura), a qual é governada pela atividade dos íons CO_3^{2-} e Fe^{2+} , sendo o produto de solubilidade para a *Siderita* (CAMPOS et al., 2019):

$$K_{sp} = a_{Fe^{2+}} * a_{CO_3^{2-}} \quad (3.11)$$

A depender da formação e da morfologia do $FeCO_3^-$, pode-se classificar a corrosão por CO_2 em local, ou generalizada. Caso haja faixas de temperaturas relativamente baixas (<60°C), normas como a **NACE 06112**¹ não preveem a formação de filmes protetivos. Todavia, com o aumento da temperatura (>80°C), a supersaturação de Fe^{2+} e CO_3^{2-} faz precipitar este composto, fazendo com que filmes densos e muito protetivos possam se formar (SCHMITT, 2015).

¹ (SCHMITT, 2015)

O processo de formação de $FeCO_3$ é relevante nestes casos pois, este é capaz de criar uma barreira física à passagem de eletrólito até a superfície do aço, criando assim uma camada “protetora” para a difusão das espécies envolvidas atuando então de forma a reduzir as taxas de corrosão sobre o aço das armaduras de tração (SUN; NEŠIC, 2008).

Sendo a precipitação do $FeCO_3$ um processo de formação heterogênea, sua cristalização é regida principalmente pela cinética geral do processo. Uma forma semi-empírica para calcular a taxa precipitação é através da Equação 3.12, onde PR é a taxa de precipitação (*Precipitation Rate*), k_r é uma constante cinética, A/V trata da razão de área superficial para volume, σ é a força motriz do processo e r é a ordem da reação (SUN; NEŠIC, 2008):

$$PR = k_r * \frac{A}{V} * \sigma^r \quad (3.12)$$

A força motriz em casos como este são entendidas, em geral, em termos da *Supersaturação de carbonato de ferro*, a qual pode ser definida pela Equação 3.13, que é exposta em termos da razão do produto da concentração das espécies, pelo produto de solubilidade (SUN; CHOKSHI; NESIC, 2005):

$$SS = \frac{C_{Fe^{2+}} * C_{CO_3^{2-}}}{K_{sp}} \quad (3.13)$$

Parte II

Metodologia

4 Materiais e Métodos

Para a execução dos experimentos e análises, se utilizou dois diferentes aços da classe SAE 1070. Tais aços se diferem principalmente pela microestrutura apresentada, sendo um com microestrutura perlítico-ferrítica e o segundo apresentando microestrutura parcialmente esferoidizada. Ambos os aços são de utilização nas armaduras de tração de *risers* flexíveis.

Definiu-se, para obtenção dos resultados desejados, a realização de medidas eletroquímicas como balizadoras dos processos de compreensão do comportamento dos diferentes materiais quando imersos em meios corrosivos (água do mar sintética; *Substitute Ocean Water* (SOW)) saturada em íons Fe^{2+} , na presença de CO_2 (sob borbulhamento contínuo) com pressão parcial de 1 bara ($1\text{ bara} = P_{CO_2} + P_{atm}$).

Realizou-se a caracterização dos materiais previamente, através de ensaios mecânicos de tração e microdureza Vickers, bem como análises de imagem por meio de microscopia óptica e por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). A composição química dos materiais é dada na Tabela 1:

Tabela 1 – Composição química dos aços utilizados nos ensaios (% massa)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu
E	0,676	0,1580	0,567	0,0053	0,0067	0,0124	< 0,0050	0,0214	0,0099	< 0,0100
P	0,7020	0,2275	0,899	0,0083	0,0018	0,0336	< 0,0050	0,0364	0,0348	< 0,0100

Como parâmetros de processo, escolheu-se utilizar uma amostra de aço SAE 1070 como base para as medidas eletroquímicas e outras 2 amostras do mesmo aço para que se pudesse realizar análises de ganho/perda de massa, além das caracterizações de filme e superfície por meio de técnicas de análise de imagens já citadas.

Na tabela 2, há uma matriz de teste mostrando um resumo dos parâmetros experimentais usados para estudar o efeito da microestrutura na formação de $FeCO_3$.

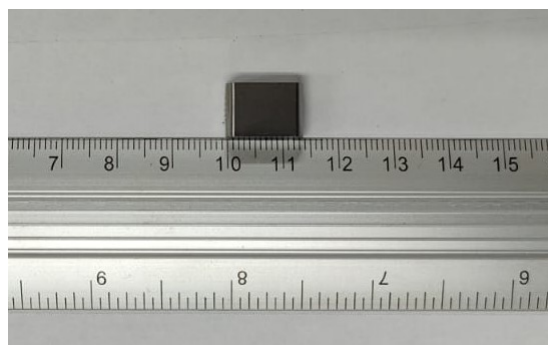
Tabela 2 – Matriz de teste mostrando os parâmetros experimentais usados para estudar o efeito da microestrutura na formação de $FeCO_3$

Parâmetros	Condições
Setup Experimental	2 Células de vidro de 1,125L e 1,070L; uma célula de aço para pré-corrosão do eletrólito e uma célula de vidro para desaeração do eletrólito
Materiais (microestrutura)	Aços similares ao SAE 1070, com microestruturas ferrítico-perlíticas e esferoidizadas
Eletrólito	Água do mar sintética conforme (D1141-98, 1998)
Tempos de imersão para as medidas eletroquímicas	1h, 24h, 72h e 120h
Pressão Parcial de CO_2	0,4bar – 0,8bar
$[Fe^{2+}]$	300ppm – 350ppm
Temperatura	22,5°C ± 0,5°C

4.1 Preparação de amostras

Com relação às amostras de trabalho, estas foram cortadas para terem um tamanho médio de $1cm^2$, onde uma das faces foi utilizada no preparo metalográfico. A Figura 10 demonstra o corte mencionado:

Figura 10 – Corte das amostras de trabalho



Fonte: O autor

Após a caracterização, foi realizada a preparação das amostras destinadas às medidas eletroquímicas através do: corte transversal para adequação do tamanho das amostras; embutimento das amostras redimensionadas para o apropriado manuseio das mesmas; lixamento manual e semi-automático por meio de lixas d'água, compostas de carbetos de Silício (SiC), desde a granulometria “120” até “1200”. E por último, o polimento semi-

automático, utilizando de uma politriz metalográfica com pano especial para polimento e pasta de diamante com granulometria de $4\mu m$ e $1\mu m$.

Com relação às amostras para os demais estudos, estas foram preparadas utilizando lixas d'água de granulometria "600" em todas suas faces, garantindo um acabamento superficial suficiente às demandas dos estudos.

4.2 Ensaio eletroquímicos

Sendo um dos principais pontos da elaboração deste estudo, os ensaios eletroquímicos foram realizados a partir do sistema desenvolvido no Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), o qual se consistiu em: uma cuba para desaeração (retirada de oxigênio do eletrólito); uma segunda cuba para a pré-corrosão da solução e, finalmente, duas cubas para os ensaios em si, nas quais ocorreram as medidas eletroquímicas. Para a execução das medidas eletroquímicas, utilizou-se um potenciostato do fabricante "Autolab".

Acerca dos eletrodos de trabalho (no caso as amostras retiradas de arames das armaduras de tração de um *riser* flexível) estas foram posicionadas em um suporte para amostras de teflon, que permitia o isolamento de uma área superficial fixa, além de permitir a conexão elétrica com a amostra. Este suporte continha uma abertura para a superfície da amostra metálica de $0,26cm^2$, sendo a mesma área superficial para ambos materiais.

A respeito dos eletrodos de referência e contra-eletrodo, ambos sendo fios de platina, diferenciando-se apenas pelo fato de que, o eletrodo de referência possuiu o formato de um fio reto, enquanto o contra-eletrodo teve uma de suas pontas trabalhadas a fim de formar uma espiral, garantindo assim uma área superficial adequada em comparação com a área superficial exposta da amostra de trabalho.

Como parâmetros utilizados para as medidas eletroquímicas, tem-se: para a Polarização Cíclica (PC), utilizou-se um potencial de início de $-0,25V$ com relação ao *Open Circuit Potential* (OCP), sendo os valores máximos superiores e inferiores, $1V$ e $-0,25V$, versus referência e OCP, respectivamente. Finalmente, utilizou-se um valor de corrente igual a $0,26mA$ para que se iniciasse a reversão na direção de varredura de potencial, de forma que a densidade de corrente (A/cm^2) fosse igual a 1, devido à área de superfície exposta do material.

As análises de *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS) representam parte importante do presente estudo, de forma que esta fornece informações bastante relevantes acerca do comportamento eletroquímico do filme que se formou sobre a superfície do material. Como parâmetros utilizados para esta medida, foi citada inicialmente a faixa de frequência a ser analisada, que variou de 10000Hz a $0,01\text{Hz}$, com número de frequências iguais à 10 pontos por década e um tipo de onda senoidal.

Acerca das medidas de *Linear Polarization Resistance*, que pode ser compreendida como uma polarização em intervalos menores de potenciais aplicados, esta teve como parâmetros uma faixa de potencial de 20mV , desde $-0,01\text{V}$ a $0,01\text{V}$ com relação ao OCP, a uma taxa de $0,001\text{V/s}$.

Finalmente, para as medidas de OCP realizados nos tempos de 1h, 24h e 72h, utilizou-se uma duração de medição igual a 3600s , para que houvesse tempo para que o OCP estabilizasse. A taxa de aquisição empregada foi de um ponto por segundo, com o valor final do OCP sendo definido a partir da média dos últimos 5 pontos. Nas medidas finais realizadas após 120h de imersão das amostras, os mesmos parâmetros foram aplicados, com distinção apenas de que uma segunda medida do OCP foi realizada após a medida de EIS, a fim de garantir que o OCP estivesse estabilizado previamente à polarização cíclica. Os parâmetros foram semelhantes ao anteriormente citado, apenas alterou-se o tempo de duração da medida, a qual foi de 600s .

4.2.1 Células de ensaios

Consistiram em duas células de vidro, de volume $1,125\text{L}$ e $1,070\text{L}$, para que se pudesse ter um acompanhamento visual dos processos de forma facilitada, além do vidro ser inerte. Tal célula possui bases e tampos em Teflon (material resistente à corrosão nestas condições), com 5 conexões no tampo, e uma conexão na base inferior. Com relação às conexões da tampa, estas serviram para: conectar os eletrodos de trabalho, referência e contra-eletrodo, bem como as mangueiras para entrada e saída, tanto de solução quanto do CO_2 .

4.2.2 Eletrólitos - água do mar sintética

Para a realização dos ensaios foi necessária a preparação de uma solução salina, que visa simular a água do mar, logo, uma chamada “água do mar sintética”, SOW. Esta solução serviu de meio habilitador para que as reações de oxidação e redução pudessem ocorrer, permitindo a troca e movimentação de cargas iônicas entre os eletrodos das células.

Tal eletrólito foi feito seguindo a norma (D1141-98, 1998), que dita os parâmetros de salinidade, composição de sais, pH e outros fatores, para que se possa reproduzir até certo grau, as condições de águas marítimas. No caso, fabricou-se uma solução com pH $\approx 8,1$. A composição da água do mar sintética de acordo com a norma mencionada é indicada na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição da água do mar sintética de acordo com (D1141-98, 1998)

Componente	Concentração (ppm)
<i>NaCl</i>	24530
<i>MgCl₂</i>	5200
<i>Na₂SO₄</i>	4090
<i>CaCl₂</i>	1160
<i>KCl</i>	695
<i>NaHCO₃</i>	201
<i>KBr</i>	101
<i>H₃BO₃</i>	27
<i>SrCl₂</i>	25
<i>NaF</i>	3
<i>NaOH</i>	77

Inicialmente, uma solução de água do mar sintética foi produzida e adicionada a uma cuba onde encontravam-se “dummies”, os quais eram pedaços de aço de tamanho médio uniforme, que serviam como insumo para o aporte de Fe^{2+} na solução de SOW. Nela, a solução iniciou corrosão dos aços, de forma que, após 36h, alcançou uma concentração de Fe^{2+} de 842 ppm.

Após o descrito, elaborou-se uma nova SOW, desta vez livre de Fe^{2+} , sendo transferida para uma cuba de desaeração onde, se realizou os ciclos de vácuo com objetivo que antes fora mencionado, e iniciou-se uma purga com nitrogênio por um período de 1h para cada litro de solução, de forma a expulsar o oxigênio dissolvido no eletrólito.

Posteriormente, ambas soluções foram transferidas para as cubas de ensaio, dentro de um volume calculado, de forma à alcançar o volume para que se cobrisse a amostra de trabalho. O cálculo para a quantidade de cada solução necessária para se atingir a concentração de Fe^{2+} necessária foi dado pela Equação 4.1, onde C_n e C_k são as concentrações das espécies n e k, respectivamente, e V_n e V_k , os volumes destas.

$$C_n * V_n = C_k * V_k \quad (4.1)$$

Para as análises de eletrólitos foi utilizado o método de UV-Visível, o qual faz um comparativo entre a absorvância de luz entre uma solução padrão (no caso, SOW sem Fe^{2+} e com a presença de 3 reagentes químicos) e uma solução contendo uma amostra do eletrólito retirado após o final do ensaio, este também contendo os mesmos reagentes. Estes últimos foram: *cloreto de hidroxilamônio*, *acetato de sódio* e *ortofenantrolina*. O primeiro serve para reduzir todas as espécies que contenham Fe à Fe^{2+} , o segundo atua como agente tamponador da solução, e o terceiro serve como uma espécie de “corante” para a solução, reagindo com o Fe^{2+} disponível, apresentando tons de vermelho cada vez mais escuro a medida que tal concentração aumenta. Ambas as soluções eram então alocadas a cubetas de quartzo (material que possui transparência à luz visível ímpar) de modo que o equipamento, Espectrômetro de UV-Vis modelo UV-1900 i, realiza o comparativo a partir de uma curva de calibração, retornando o valor em ppm da concentração de Fe^{2+} no eletrólito.

Além desta análise, foram realizadas medições de pH no eletrólito também após os ensaios, visto que os mecanismos corrosivos podem variar a depender deste valor. Utilizou-se para isso um pHmetro de bancada. Ambas as medidas foram realizadas no LAMEF - UFRGS.

Parte III

Resultados e Discussões

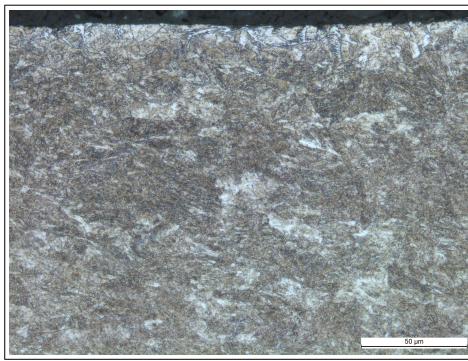
5 Compêndio dos resultados

5.1 Microestrutura

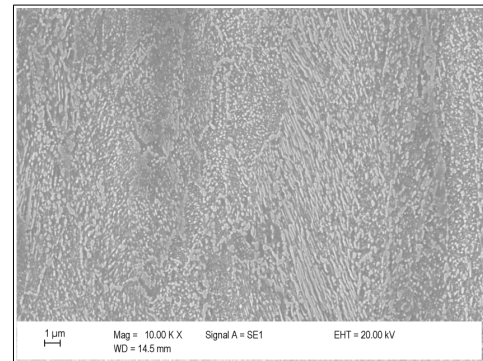
A respeito do material parcialmente *Esferoidizado* (E), a seguinte microestrutura foi observada:

Figura 11 – Microscopia ótica e imagem a partir de MEV para o material parcialmente esferoidizado - figura A com magnificação de 500x e figura B com 10000x

(a) Microscopia ótica - 500x



(b) MEV - 10000x



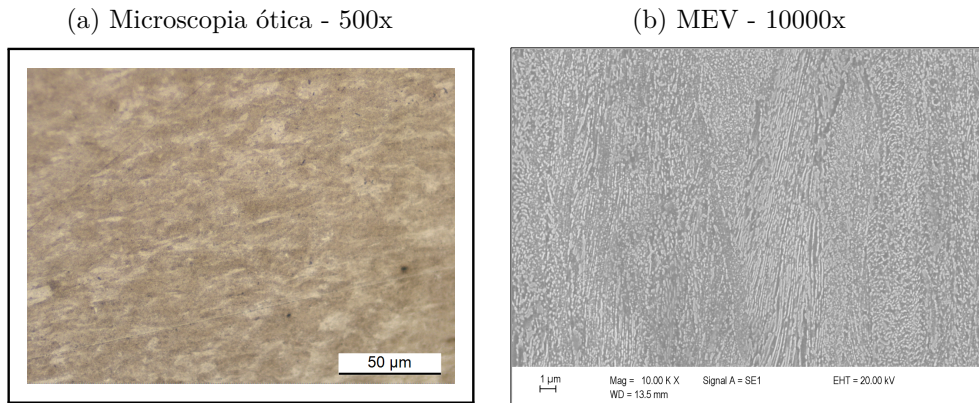
Fonte: O autor

Nota-se que se trata de uma microestrutura bastante refinada, onde os contornos de grãos são praticamente imperceptíveis. Fato este que promove um ganho não só em resistência mecânica, mas principalmente em tenacidade. Para melhor visualização dos grãos, na Figura 11b, é exibida uma imagem de MEV deste material. Nela vê-se com maior detalhe a estrutura parcialmente esferoidizada em glóbulos com tamanhos menores até mesmo que $1\mu m$.

Tratando-se do material *Ferrítico-Perlítico* (P), sua microestrutura encontrava-se também de maneira bastante refinada, com influência nos aspectos já mencionados. Assim como para o material parcialmente esferoidizado, apresentamos na Figura 12a a microscopia ótica, e na Figura 12b a análise em MEV para o material perlítico-ferrítico.

De forma semelhante ao material parcialmente esferoidizado, este material apresenta além do pequeno tamanho de grão, poucas inclusões.

Figura 12 – Microscopia ótica e imagem a partir de MEV para o material ferrítico-perlítico - figura A com magnificação de 500x e figura B com 10000x



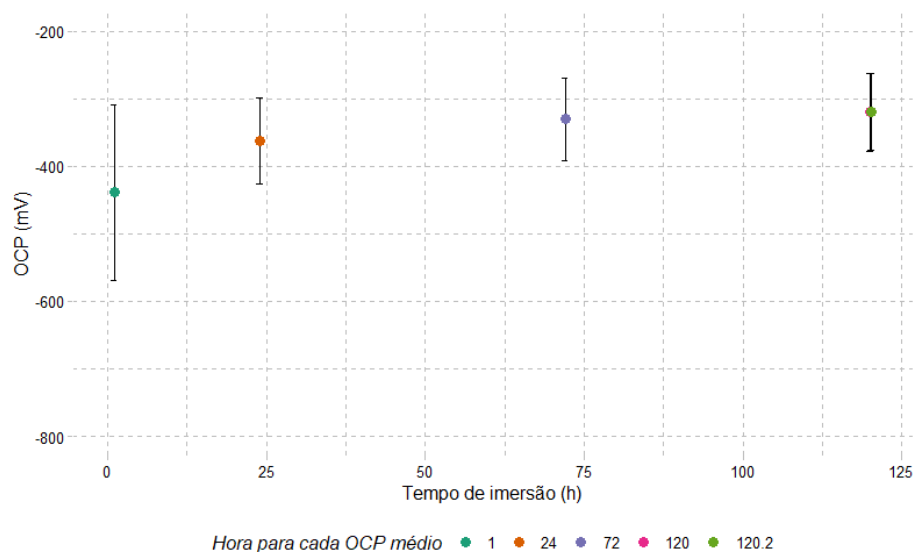
Fonte: O autor

Quando analisadas, as imagens obtidas através de MEV, percebeu-se lamelas intercaladas de ferrita e cementita com espaçamentos inferiores a $1\mu m$, como apresentado na Figura 12b.

5.2 Potencial de Circuito aberto

Para esta análise, calculou-se a variação da média dos OCPs medidos para cada tempo de imersão, em 3 ensaios. O que vemos demonstrado na Figura 13, é uma tendência de estabilização por volta de $-300mV$:

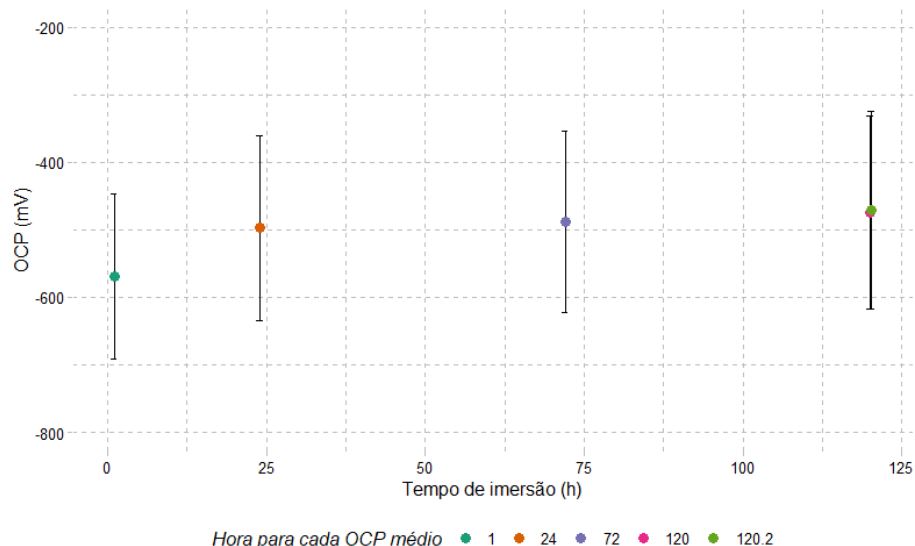
Figura 13 – Média do OCP em diferentes tempos de imersão para o material 'E'



Fonte: O autor

As medidas para o material (P) seguem tendência similar, como vemos na Figura 14, embora que partindo de valores mais negativos inicialmente.

Figura 14 – Média do OCP em diferentes tempos de imersão para o material ‘P’



Fonte: O autor

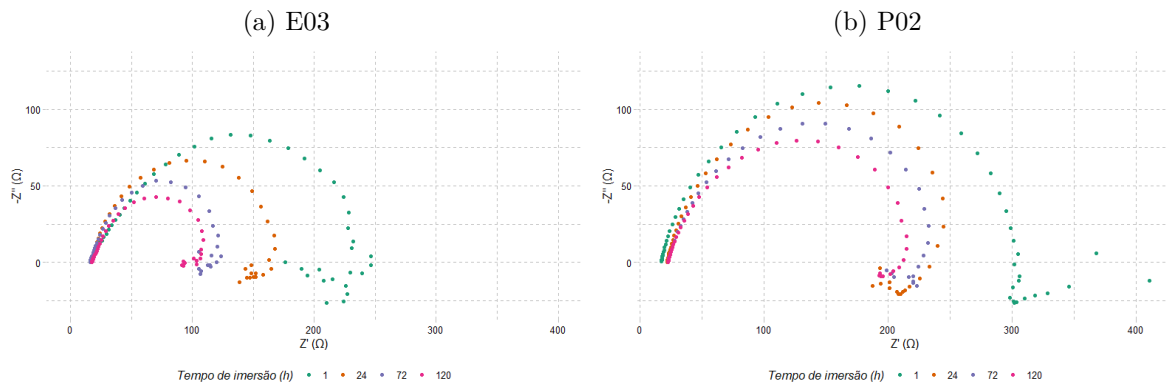
Observou-se que o potencial de circuito aberto de partida para o material parcialmente esferoidizado ficou em torno de $-430mV$, já para o material ferrítico-perlítico, este se deu por volta de $560mV$. Em ambos os casos, a tendência ao longo do tempo é de um leve aumento OCP, indicando a formação de um filme sobre a superfície. Com o passar do tempo de imersão, a variação do OCP tende a se estabilizar e ficar mais ou menos constante, o que podemos interpretar como uma manutenção do caráter morfológico da superfície após a formação de um filme. Ao analisar comparativamente os materiais, nota-se que os valores de OCP para o material parcialmente esferoidizado são ligeiramente maiores, porém quando levado em conta as barras de erro não há grande distinção, ou seja, o impacto da microestrutura nesta medida é relativamente baixo com relação ao tipo de filme formado e sua composição química geral.

5.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A evolução da impedância para os materiais ‘E’ e ‘P’, apresentada através dos diagramas de *Nyquist* para diferentes tempos de imersão:

Percebe-se que há uma tendência de diminuição no comportamento indutivo do filme formado (caracterizado por valores de $-Z''$ negativos) ao longo do tempo, todavia, a

Figura 15 – Diagrama de Nyquist por tempo de imersão para os materiais ‘E’ e ‘P’

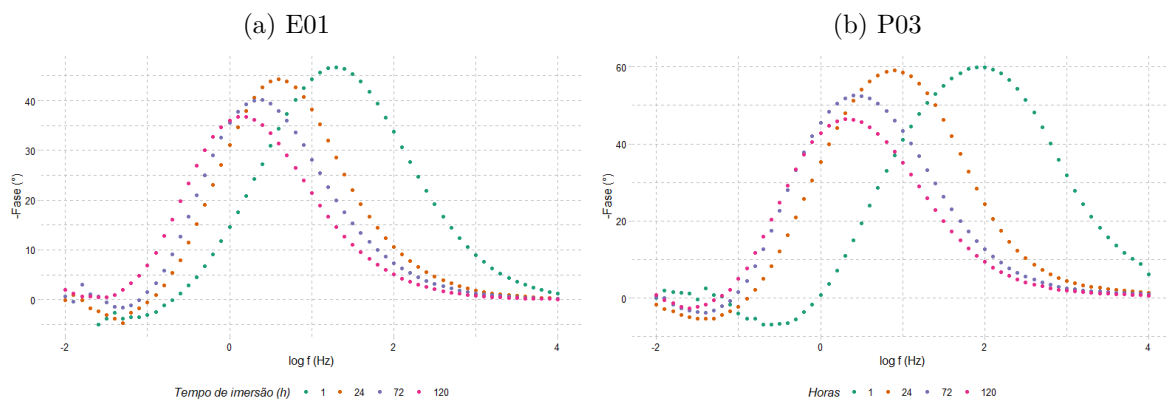


Fonte: O autor

resistência total e do filme também é afetada de forma a reduzir sua magnitude.

Para entender o comportamento eletroquímico do filme formado sobre a superfície do material, analisou-se os diagramas de *Bode* a respeito do ângulo de fase *versus* a frequência. É entendido que a impedância total (Z) é igual a resistência de um resistor em um circuito elétrico equivalente, sendo que o ângulo de fase de 0° constituiria um comportamento totalmente resistivo. Já ângulos de -90° e 90° seriam relativos à comportamentos totalmente capacitivos e indutivos, respectivamente (MCCAFFERTY, 2010). Ademais, na Figura 16, apresenta-se curvas de Bode em diferentes tempos de imersão para os dois materiais:

Figura 16 – Diagramas de Bode por tempo de imersão para os materiais ‘E’ e ‘P’

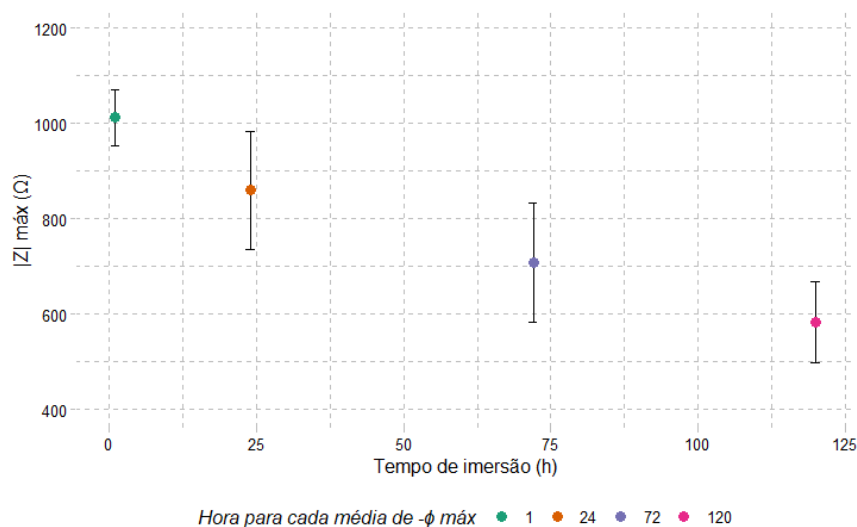


Fonte: O autor

Ângulos por volta de 45° sugerem um processo de difusão das espécies do eletrodo em direção ao eletrólito, algo que se percebe para ambos materiais. Observa-se ainda, uma diminuição dos ângulos de fase máximos, corroborando com a redução do arco indutivo ao longo do tempo de imersão.

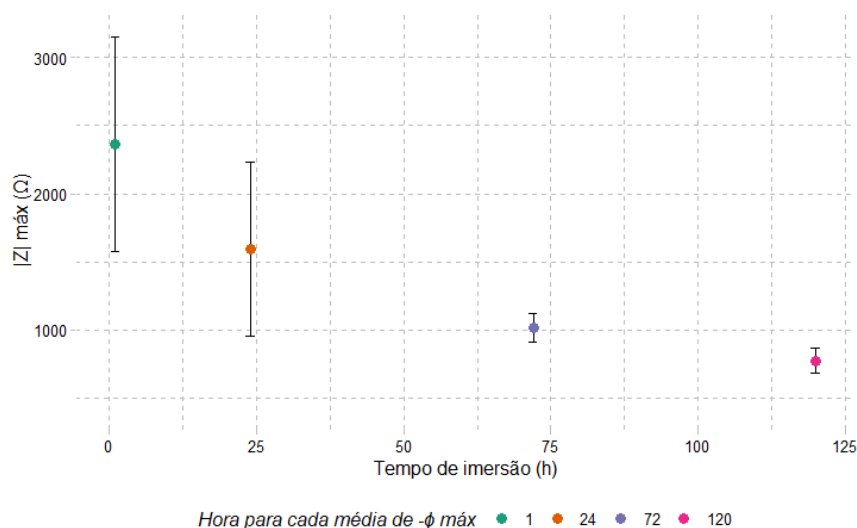
A partir dos dados obtidos nos diagramas de *Nyquist* e de *Bode*, pode-se extrair outras informações relevantes a respeito do comportamento dos materiais neste meio corrosivo. Uma destas seria o valor de impedância máxima obtido, ao longo do tempo. Para ilustrar isso, as Figuras 17 e 18, relativas aos materiais parcialmente esferoidizados e ferrítico-perlíticos, respectivamente.

Figura 17 – Módulo da impedância média máxima ao longo do tempo para o material ‘E’



Fonte: O autor

Figura 18 – Módulo da impedância máxima ao longo do tempo para o material ‘P’



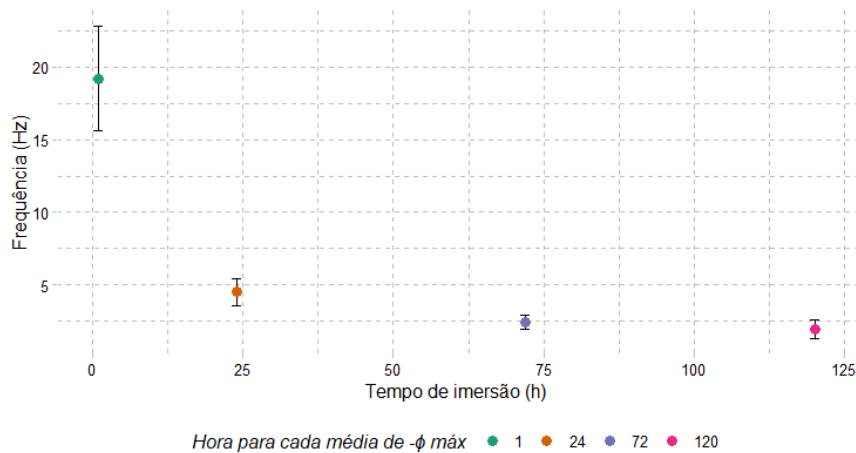
Fonte: O autor

Percebe-se que há uma tendência de decréscimo dos valores máximos de impedância para ambos materiais. Nota-se que o material ferrítico-perlítico apresentou valores

maiores de $|Z|_{max}$. para as medidas iniciais, todavia, este se estabilizou em patamares próximos ao do material parcialmente esferoidizado ao final do ensaio.

Finalizando as análises referentes às medidas de EIS, foi explorado qual a frequência em que os máximos valores de ângulos de fase foram percebidos. Tal análise se encontra nas Figuras 19 e 20, par os materiais ‘E’ e ‘P’, respectivamente.

Figura 19 – Frequência para $-\Phi_{max}$. ($^{\circ}$) por tempo de imersão, para o material ‘E’



Fonte: O autor

Figura 20 – Frequência para $-\Phi_{max}$. ($^{\circ}$) por tempo de imersão, para o material ‘P’



Fonte: O autor

Um deslocamento do ângulo de fase máximo para frequências mais baixas indica que os processos de superfície estão ocorrendo de maneira mais lenta. Com o conjunto de informações obtidas por EIS pode-se inferir que ocorre um processo de corrosão ativo ao longo do tempo de imersão. O filme formado não protege completamente a superfície, provavelmente pois contém defeitos que permitem a permeação de eletrólito. A redução da resistência máxima do filme está atrelada ao encharcamento do mesmo por eletrólito.

Por fim, há pouca distinção entre o comportamento frente à EIS quando os dois materiais são comparados, particularmente para tempos maiores de imersão.

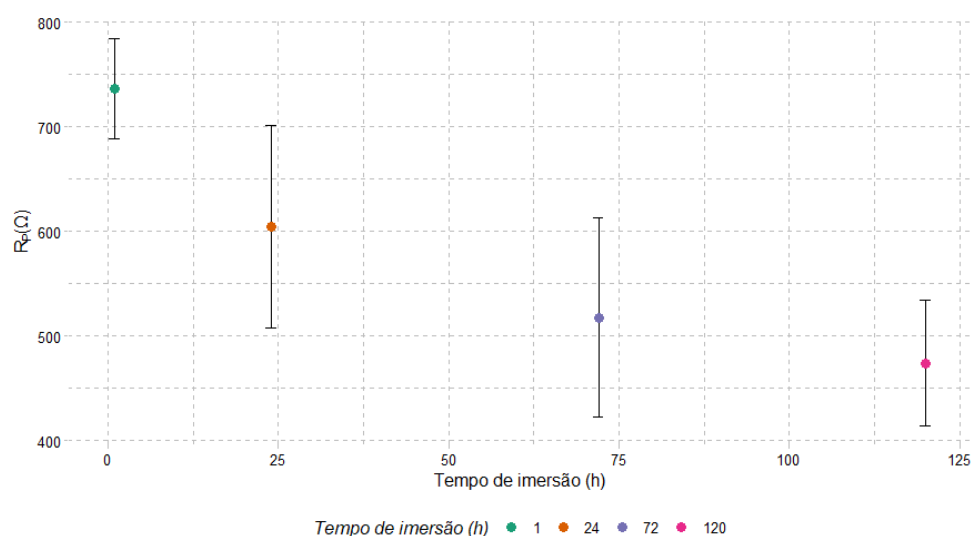
5.4 Resistência à Polarização Linear

A resistência à polarização linear pode ser calculada a partir da Equação 5.1 de Stern e Geary, na qual resistência de polarização é linear, a partir da razão entre a variação de potencial pela variação da densidade de corrente.

$$R_P = \Delta E / \Delta I \quad (5.1)$$

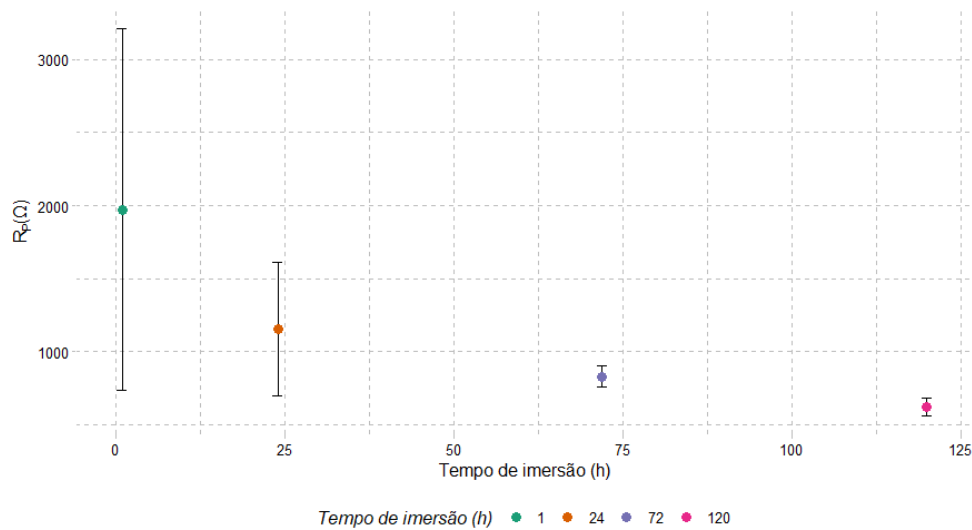
Como parâmetros quantitativos utilizados para analisar os resultados desta medida, extrai-se a *Resistência de Polarização* (R_P), a partir da inclinação das retas obtidas pelo método de LPR.

Figura 21 – R_P médio por tempo de imersão, referente ao material ‘E’



Fonte: O autor

É percebido uma diminuição da R_P ao longo do tempo de imersão para ambos os materiais. Isto indica que a transferência de cargas no sistema superfície do metal/eletrólito está sendo facilitada ao longo do tempo. Para processos corrosivos, baseados justamente em reações de redução e oxidação, onde espécies são alternadas, isto implica em uma maior rapidez no processo corrosivo. Uma hipótese para explicar este comportamento leva em conta os resultados de EIS, os quais indicam que os filmes formados são muito parecidos

Figura 22 – R_P médio por tempo de imersão, referente ao material ‘P’

Fonte: O autor

estruturalmente, porém estes devem apresentar muitas falhas e defeitos, onde a cinética do processo corrosivo é ditado pelo preenchimento destas falhas pelo eletrólito, apontando um *delay* inicial no mesmo. Todavia, conforme se tem este preenchimento, pode se caracterizar uma espécie de espaço confinado para o eletrólito, que acarreta em uma aceleração do processo corrosivo, o que se traduz na queda da R_P pelo tempo de imersão.

Analisando em comparação os resultados para ambos os materiais, verifica-se que o material ferrítico-perlítico apresentou um decaimento, para a última medida de 120h, para valores maiores de R_P do que o material parcialmente esferoidizado. Podendo indicar que esta microestrutura tem um efeito relativamente melhor em termos de resistência de polarização, e portanto um maior impedimento ao processo corrosivo.

5.5 Polarização Cíclica

Levando em consideração os parâmetros mencionados na seção 4.2, as polarizações cíclicas foram realizadas após 120h de imersão das amostras de trabalho no eletrólito, e reproduzidas em triplicata. Os resultados destas para os materiais parcialmente esferoidizados e ferrítico-perlíticos são demonstrados nas Figuras 23 e 24.

Percebe-se que o fenômeno da histerese durante o retorno não tem caráter significativo nas medidas realizadas. Ao analisar as curvas de ambos materiais, entende-se primeiramente que, por se tratar de um meio desaerado, as reações principais que ocorrem

Figura 23 – Polarização cíclica após 120h de imersão para o material ‘E’

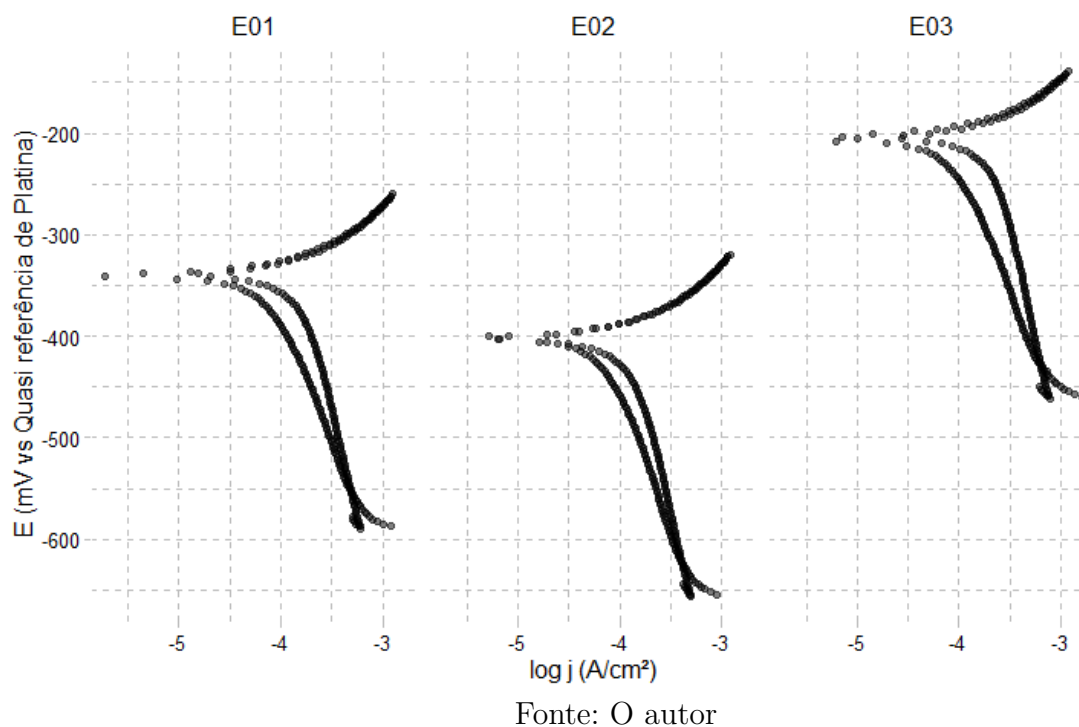
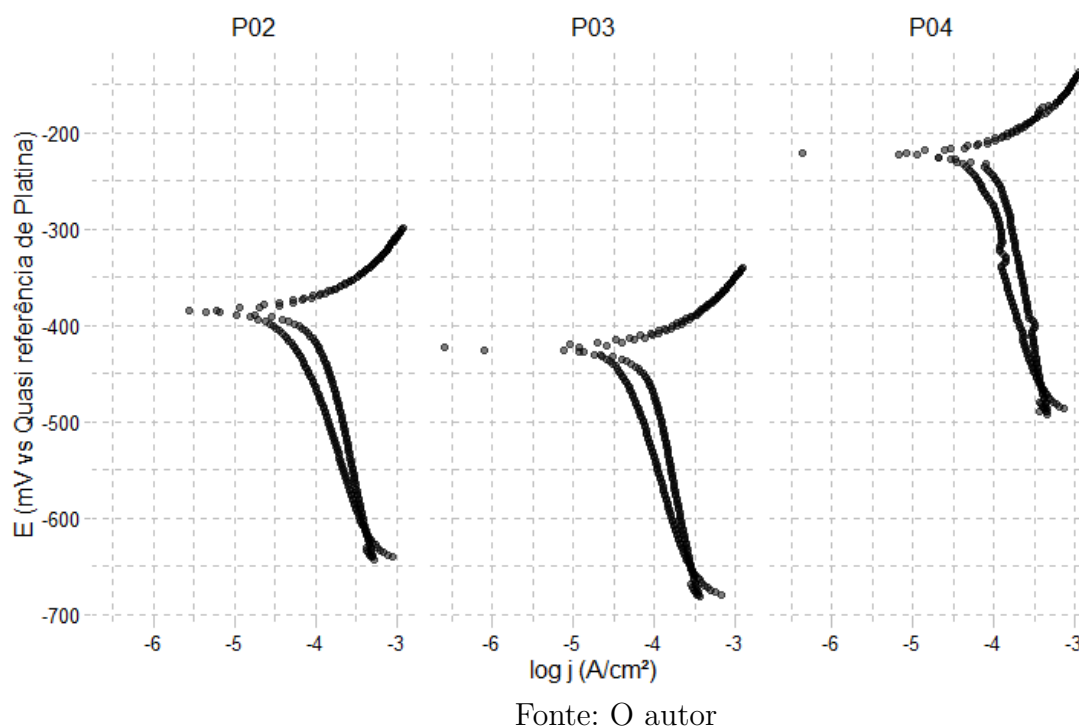


Figura 24 – Polarização cíclica após 120h de imersão para o material ‘P’



na região catódica serão, em geral, reações de redução das espécies envolvidas nos equilíbrios do CO_2 em água. Nota-se também que na região anódica da curva (onde ocorrem as reações de oxidação) tem-se uma região relativamente linear, no chamado “Regime de

Tafel”, no qual a inclinação desta, trás informações a respeito de quão rápido é o processo corrosivo. Vê-se que esta região apresenta uma inclinação bastante baixa, indicando um processo corrosivo rápido na superfície do metal. Vale ressaltar que estas medidas foram realizadas após 120h de imersão das amostras, o que entra em acordo com os dados de LPR para estes tempos, que apresentaram as resistências mais baixas. Finalmente, ao estudar o comportamento de retorno da polarização (a parte cíclica), esta se dá pelo mesmo caminho de potencial e corrente, o que não indica a formação de um filme sobreposto ao que se formou ao longo das horas de imersão das amostras. Em outras palavras, o processo de polarização cíclica não apresentou alterações relevantes à superfície dos materiais, nos parâmetros testados.

O que se tem, então, é um processo corrosivo que se prolonga e acelera ao longo do tempo, devido à um filme invariavelmente repleto de falhas morfológicas.

Após todas as medidas eletroquímicas terem sido realizadas e os ensaios concluídos, se realizou análises de perda de massa para as amostras que se encontravam nas cubas, e não foram polarizadas.

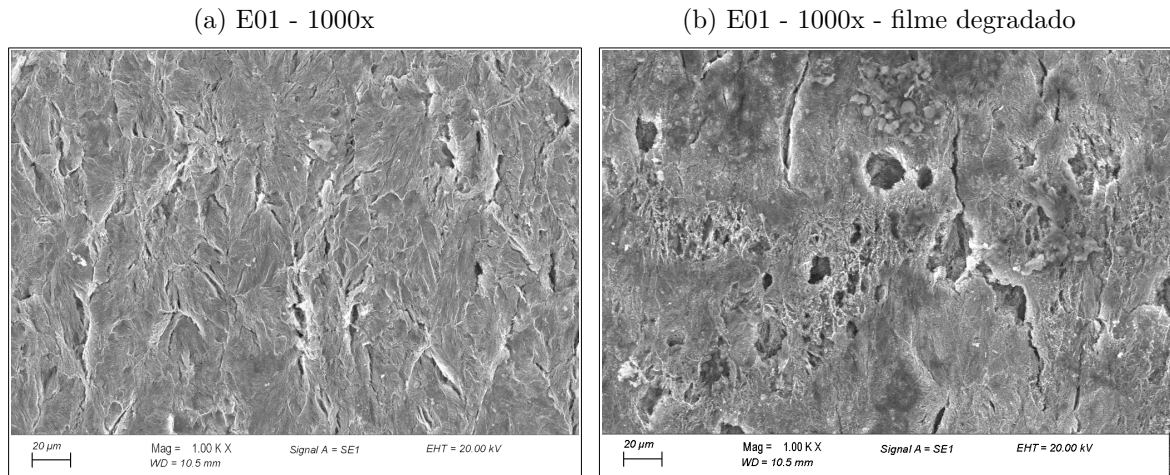
A perda de massa média calculada para o material parcialmente esferoidizado foi de 0,03984 g com desvio padrão de $\pm 0,003$ g, já o material ferrítico-perlítico apresentou uma perda de massa média de 0,03182 g com desvio padrão de $\pm 0,047$ g. Dentro dos desvios, as perdas de massa podem ser consideradas praticamente as mesmas. Assim dizendo, a microestrutura teve pouco ou praticamente nenhum efeito sobre a perda de massa dos materiais para o meio e condições testados.

5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Realizou-se uma investigação morfológica a partir de MEV, para entender as características morfológicas dos filmes formados na superfície das amostras.

Referente às amostras parcialmente esferoidizadas após polarização, demonstra-se na Figura 25a a morfologia característica dos filmes formados na maior parte da superfície das amostras desse material. Sendo estes caracterizados por serem relativamente bem aderente à superfície, porém com inúmeras fissuras e rachaduras. A respeito da imagem 25b nota-se uma maior degradação do filme formado, provavelmente ocorrida devido à polarização.

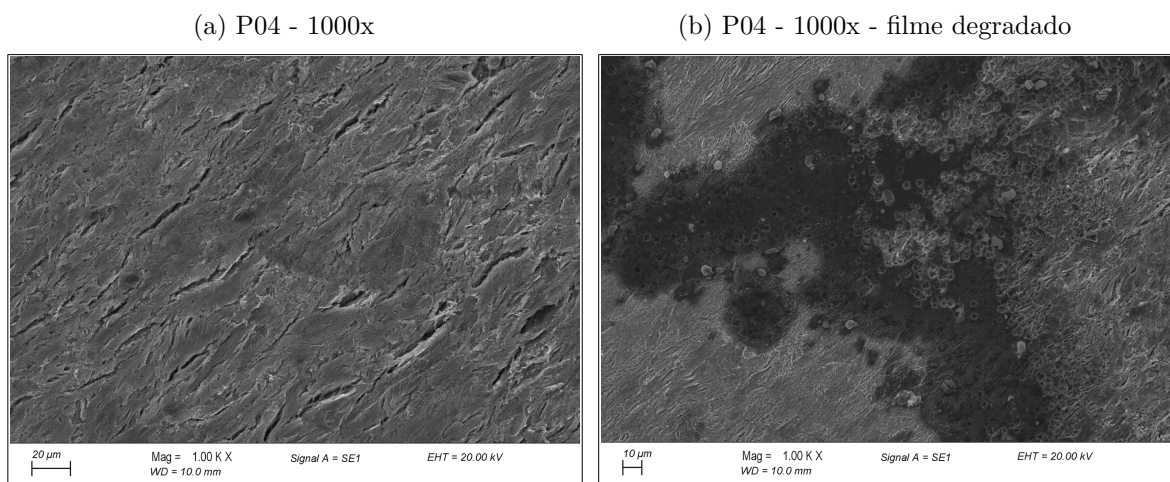
Figura 25 – Imagens obtidas em MEV para o material esferoidizado após 120h de imersão e polarização final



Fonte: O autor

A respeito da estrutura do filme formado para o material perlítico-ferrítico, constata-se na Figura 26 que esta é muito semelhante àquela observada para o material parcialmente esferoidizado (imagem 26a), apresentando também maior degradação (imagem 26b) em algumas regiões, o que acredita-se serem causadas pela polarização.

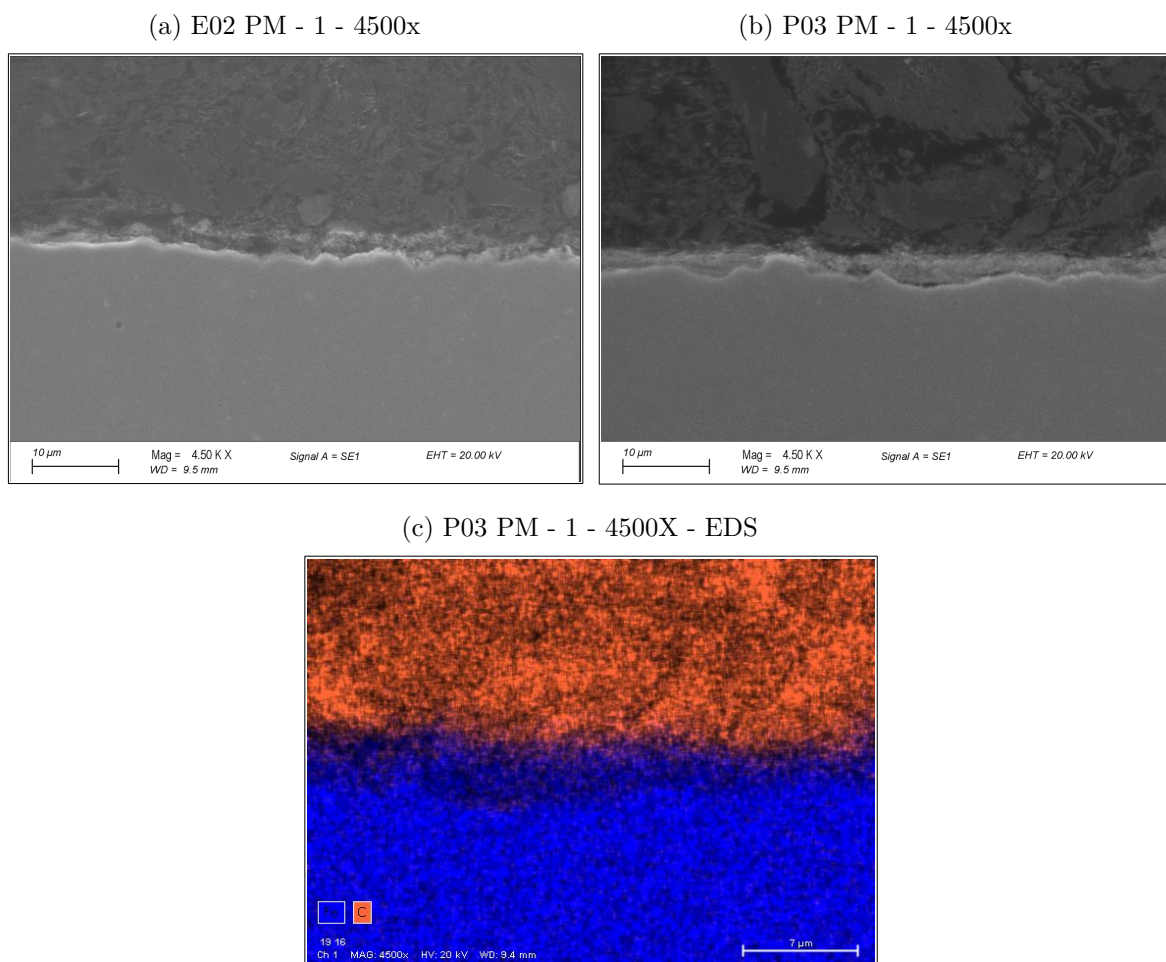
Figura 26 – Imagens obtidas em MEV para o material ferrítico-perlítico após 120h de imersão e polarização final



Fonte: O autor

Por fim, se avaliou a espessura do filme formado nas amostras de perda de massa (que não sofreram polarização) em um corte transversal. Ambos materiais apresentaram filmes pouco espessos, com espessura em torno de $3,1 \pm 0,8 \mu m$ para o material parcialmente esferoidizado e $2,7 \pm 0,7 \mu m$ para o ferrítico-perlítico, sendo este, em geral a característica do filme formado ao longo da seção transversal das amostras. Na Figura 27, uma imagem referente a tal espessura para cada material, é apresentada. Ademais, análises de *Energy-dispersive X-ray Spectroscopy* (EDS), tendem a confirmar que o filme formado é $FeCO_3$, como mostra a Figura 27c.

Figura 27 – Análise da espessura de filme formado, em MEV e EDS, para os materiais E e P após 120h de imersão



Fonte: O autor

6 Conclusão

A respeito dos resultados elaborados no presente trabalho conclui-se que houve formação de produto de corrosão aderente à superfície tanto das amostras polarizadas quanto das não polarizadas, através de medidas de OCP e das análises de MEV posterior aos ensaios. Com relação às medidas de EIS, é possível aferir por diagramas de *Nyquist* que, com o passar do tempo de imersão, o comportamento indutivo do conjunto material e filme formado para o meio testado, diminui. Através dos diagramas de *Bode* percebeu-se ângulos por volta de 45 graus, os quais sugerem uma difusão de espécies do eletrodo em direção ao eletrólito. Como se tem um deslocamento dos ângulos de fase da direita para a esquerda (para frequências menores) com a evolução do tempo de imersão, é plausível propor que os fenômenos eletroquímicos são mais lentos, ao longo do tempo de imersão, sendo que o filme formado não é capaz de proteger completamente a superfície exposta do material, devido principalmente aos defeitos morfológicos que apresenta, os quais permitem uma permeação de eletrólito. Atrelados a este fator, percebeu-se a redução da resistência máxima do filme, que ocorreu provavelmente por um encharcamento destes defeitos pelo eletrólito. Todavia, o comportamento frente à EIS para ambos materiais apresentou pouca distinção, especialmente em tempos maiores de imersão. Percebeu-se através de medidas de LPR que há uma diminuição da R_P ao longo do tempo de imersão para ambos os materiais. Isto indica que a transferência de cargas no sistema superfície do metal/eletrólito está sendo facilitada ao longo do tempo. Finalmente, as medidas de PC e análises de MEV e EDS permitem concluir que o que se apresenta, é um processo corrosivo que se prolonga ao longo do tempo, e que o produto de corrosão formado é de fato $FeCO_3$. Porém as microestruturas dos aços tiveram pouco ou nenhum efeito na formação deste produto, ao menos para os parâmetros testados.

7 Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestão para trabalhos futuros, indica-se o estudo de outras microestruturas, além das testadas neste trabalho, como microestruturas martensíticas. Além disto, tempos de imersão maiores podem trazer resultados diferentes, podendo apresentar filmes com caráter mais protetivo. Finalmente, indica-se que temperaturas mais elevadas também sejam testadas, visto que em geral, temperaturas mais baixas não tendem a formar produtos de corrosão de caráter protetivo.

Referências

Agência Nacional do Petróleo. **Pré-sal - Exploração e Produção de Petróleo e Gás**. 2023. Disponível em: <<https://acesse.one/70OZU>>. Acesso em: 1, jul. 2023. Citado na página 29.

AL-ANEZI, K.; HILAL, N. Effect of carbon dioxide in seawater on desalination: a comprehensive review. **Separation & Purification Reviews**, Taylor & Francis, v. 35, n. 3, p. 223–247, 2006. Citado 3 vezes nas páginas 39, 40 e 41.

American Petroleum Institute - API RP 17B. **Recommended Practice for Flexible Pipe**. Washington, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 34.

BARKER, R.; BURKLE, D.; CHARPENTIER, T.; THOMPSON, H.; NEVILLE, A. A review of iron carbonate (feco₃) formation in the oil and gas industry. **Corrosion Science**, Elsevier, v. 142, p. 312–341, 2018. Citado na página 40.

BOSCHEE, P. Best practices for flexible pipe integrity: Evolve. **Oil and Gas Facilities**, SPE, v. 1, n. 01, p. 15–21, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 38.

BREGMAN, D. Petrobrás e as atividades de exploração e produção no brasil: um breve histórico. In: **I Conferência Internacional de História Econômica e III Encontro Nacional de Pós-Graduação em História Econômica**. Campinas. [S.l.: s.n.], 2006. Citado na página 28.

BURCLAFF, N. **Oil and Gas Industry: A Research Guide**. 2005. Disponível em: <<https://guides.loc.gov/oil-and-gas-industry/history>>. Acesso em: 06, jun. 2023. Citado na página 25.

CAMPOS, T.; GOMES, J. A.; SEIERSTEN, M.; PALENCŠÁR, S.; DUGSTAD, A. Corrosion of armor wire steel in the annulus of flexible pipes at near neutral ph. In: **NACE. NACE CORROSION**. [S.l.], 2019. p. NACE–2019. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 42.

CARMO, C. Venezuela: democratização e transformações econômicas no governo hugo Chávez/venezuela: democratization and economic transformations in the hugo chavez government. **Brazilian Journal of International Relations**, v. 1, n. 1, p. 91–131, 2012. Citado na página 28.

D1141-98, A. Standard practice for the preparation of substitute ocean water. **American Society for Testing and Materials, USA**, 1998. Citado 3 vezes nas páginas 15, 48 e 51.

ENERGÉTICA, E. de P. **Boletim de Conjuntura da Indústria do Petróleo**. 2016. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-226/topico-338/Boletim%20de%20Conjuntura%20da%20Ind%C3%BAstria%20do%20Petr%C3%B3leo%20-%20n%C2%BA%201.pdf>>. Acesso em: 16, jul. 2023. Citado na página 26.

ERIKSEN, M.; ENGELBRETH, K. I. Outer cover damages on flexible pipes: corrosion and integrity challenges. In: **AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS**.

International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering. [S.l.], 2014. v. 45479, p. V06BT04A016. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 39.

FERGESTAD, D.; LØTVEIT, S. A. **OC2017 A-001-Handbook on Design and operation of flexible pipes.** [S.l.]: SINTEF Ocean, 2017. Citado 4 vezes nas páginas 33, 34, 35 e 39.

LEMOS, C. **Análise de fadiga em risers flexíveis. 2005. 242 f.** Tese (Doutorado) — Tese (Doutorado em Engenharia)–Programa de engenharia naval e oceânica . . . , 2005. Citado na página 34.

LOPEZ, D.; SCHREINER, W. d.; SÁNCHEZ, S. D.; SIMISON, S. The influence of carbon steel microstructure on corrosion layers: an xps and sem characterization. **Applied surface science**, Elsevier, v. 207, n. 1-4, p. 69–85, 2003. Citado na página 42.

LUCCHESI, C. F. Petróleo. **Estudos avançados**, SciELO Brasil, v. 12, p. 17–40, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 28.

MCCAFFERTY, E. **Introduction to corrosion science.** [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2010. Citado na página 58.

MORAIS, J. M. d. Petróleo em águas profundas: uma história tecnológica da petrobras na exploração e produção offshore. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (Ipea), 2013. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 33.

NEGREIROS, L. A. S. d. Avaliação da resistência à fadiga e corrosão-fadiga da armadura de tração de um riser flexível retirado de operação. 2016. Citado 3 vezes nas páginas 34, 35 e 36.

NETO, J. B. O.; COSTA, A. J. D. A petrobrás e a exploração de petróleo offshore no brasil: um approach evolucionário. **Revista Brasileira de Economia**, FapUNIFESP (SciELO), v. 61, n. 1, mar 2007. Citado na página 27.

Petrobras. **Pré-sal - Exploração e Produção de Petróleo e Gás.** 2023. Disponível em: <<https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>>. Acesso em: 14, jul. 2023. Citado na página 30.

PIQUET, R. P. d. S. A cadeia produtiva do petróleo no brasil e no norte fluminense. **RDE-Revista de Desenvolvimento Econômico**, v. 12, n. 22, 2011. Citado na página 25.

PRIOUX, B. L. A descoberta das jazidas do pré-sal: um desafio para o futuro da energia no brasil. **Revista Intellector-ISSN 1807-1260-[CENEGRI]**, v. 8, n. 15, p. 01–33, 2011. Citado na página 30.

SANTOS, M. Matos dos. **A importância da Petrobras para o povo brasileiro.** 2021. Disponível em: <<https://teoriaedebate.org.br/2021/08/16/a-importancia-da-petrobras-para-o-povo-brasileiro/>>. Acesso em: 08, jul. 2023. Citado na página 28.

- SAUER, I. L.; RODRIGUES, L. A. Pré-sal e petrobras além dos discursos e mitos: disputas, riscos e desafios. **Estudos Avançados**, Instituto de Estudos Avançados da Universidade de São Paulo, v. 30, n. 88, p. 185–229, Sep 2016. ISSN 0103-4014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0103-40142016.30880014>>. Citado na página 30.
- SCHMITT, G. Fundamental aspects of co2 metal loss corrosion. part ii: Influence of different parameters on co2 corrosion mechanism. In: NACE. **NACE CORROSION**. [S.l.], 2015. p. NACE–2015. Citado na página 42.
- STERN, M.; GEARY, A. L. Electrochemical polarization: I. a theoretical analysis of the shape of polarization curves. **Journal of the electrochemical society**, IOP Publishing, v. 104, n. 1, p. 56, 1957. Citado na página 61.
- SUN, W.; CHOKSHI, K.; NESIC, S. Iron carbonate scale growth and the effect of inhibition in co2 corrosion of mild steel. In: ONEPETRO. **CORROSION 2005**. [S.l.], 2005. Citado na página 43.
- SUN, W.; NEŠIC, S. Kinetics of corrosion layer formation: part 1—iron carbonate layers in carbon dioxide corrosion. **Corrosion**, v. 64, n. 4, p. 334–346, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 43.