



Alexandre Reis Pinto de Castro

**Impacto da Corrosão por CO₂ no Aço AISI 1020
Protegido com Revestimentos Poliméricos**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Profa. Ivani de Souza Bott

Co-orientador: Dra. Adriana Lopes Barros

Rio de Janeiro

Setembro de 2017



ALEXANDRE REIS PINTO DE CASTRO

**IMPACTO DA CORROSÃO POR CO₂ NO
AÇO AISI 1020 PROTEGIDO COM
REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Profa. Ivani de Souza Bott

Orientadora

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Dra. Adriana Lopes Barros

Co-Orientadora

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Dr. Hermano Cezar Medaber Jambo

Petrobrás

Dra. Elisa Janzen Kassab

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Marcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 11 de setembro de 2017.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Alexandre Reis Pinto de Castro

Graduou-se em Engenharia Mecânica na Universidade de Brasília em 2001. Atua como engenheiro de equipamentos pleno na Petrobrás S.A. situado na cidade de Rio de Janeiro, onde fiscaliza projetos de detalhamento de equipamentos estáticos para a área de refino. Ingressou no curso de mestrado em Engenharia de Materiais no ano de 2015. Realizou pesquisa na área de corrosão por CO₂.

Ficha Catalográfica

Castro, Alexandre Reis Pinto de

Impacto da corrosão por CO₂ no Aço AISI 1020 protegido com revestimentos poliméricos / Alexandre Reis Pinto de Castro ; orientador: Ivani de Souza Bott ; co-orientador: Adriana Lopes Barros. – 2017.

109 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2017.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de Materiais – Teses. 2. Engenharia Química – Teses. 3. Nanotubos de carbono. 4. Corrosão por CO₂. 5. Epóxi NOVOLAC. 6. Revestimento reforçado com nanotubos. 7. Impedância eletroquímica. I. Bott, Ivani de Souza. II. Barros, Adriana Lopes. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Agradecimentos

Deus, meu mestre, meu guia e Quem acredito, confio e tenho fé.

À minha orientadora Prof^ª. Dr^ª. Ivani de Souza Bott, que sempre mostrou muita sabedoria e dedicação para me orientar a esclarecer minhas dúvidas. *Thank you !*

À minha co-orientadora Dr^ª. Adriana Lopes Barros por me estimular a perseguir as metas, pelo apoio na parte experimental e por todo auxílio através de palavras e atitudes.

Aos docentes do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos que fizeram parte da minha formação.

Aos funcionários dos laboratórios da PUC-Rio, Asafe e Marcos Henrique pelo apoio e auxílio na análise das amostras.

A Petrobrás S.A., pela assistência e recursos disponibilizados que auxiliaram na realização deste trabalho e entidade responsável pela minha capacitação

Ao engenheiro George Wagner por apoiar este trabalho, por acreditar na minha capacitação e pela compreensão nas minhas ausências.

Ao engenheiro Agildo Badaró por disponibilizar o Laboratório de Autoclaves do Centro de Pesquisa da Petrobras – CENPES.

Aos técnicos do Laboratório de Autoclaves do Centro de Pesquisa da Petrobras – CENPES, Paulo Miller, Rosane, Carmelo e Ferreira pelos préstimos na montagem da bancada de testes utilizada para este trabalho.

À minha esposa Gisele, pelo amor, compreensão e paciência nos momentos que estive ausente e pelo suporte nos momentos difíceis.

Aos amigos da Petrobrás, engenheiro Ricardo Alvares e engenheiro Breno Monteiro pela amizade, estímulo e pela compreensão nos momentos em que tive que me ausentar das minhas atribuições.

Resumo

Castro, Alexandre Reis Pinto de; Bott, Ivani de Souza; Barros, Adriana Lopes. **Impacto da Corrosão por CO₂ no Aço AISI 1020 Protegido com Revestimentos Poliméricos**. Rio de Janeiro, 2017. 109p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Os ativos de produção da indústria petrolífera estão atingindo reservas de petróleo em maiores profundidades e condições ambientais mais diversas impostas pelo subsolo marinho, neste cenário os problemas ocasionados pela corrosão acarretam maiores perdas econômicas. O CO₂ está presente na indústria petrolífera geralmente através da queima de hidrocarbonetos, sendo que o CO₂ forma com a água o ácido carbônico (H₂CO₃) que gera grave corrosão nos metais em contato. Esta pesquisa avaliou o desempenho de um revestimento comercial de base polimérica reforçado com nanotubos de carbono e de outro revestimento de resina epóxi NOVOLAC, ambos aplicados sobre o aço carbono AISI 1020. Estes corpos de prova revestidos foram imersos em uma solução salina com 3% wt de NaCl e em outra solução salina com 3,5% wt de CaCl₂, ambas saturadas com CO₂, pressão de 75 bar, temperatura de 75 °C e tempo de imersão de 360 horas. Foram empregadas técnicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Difração de Raios X (DRX). Os resultados mostraram que o revestimento de resina epóxi NOVOLAC apresentou o melhor desempenho em ambos os meios para as condições utilizadas neste trabalho.

Palavras-chave

Nanotubos de carbono; corrosão por CO₂; Epóxi NOVOLAC; revestimento reforçado com nanotubos

Abstract

Castro, Alexandre Reis Pinto de; Bott, Ivani de Souza; Barros, Adriana Lopes. **CO₂ corrosion impact on AISI 1020 steel with polymeric coating**. Rio de Janeiro, 2017. 109p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The production assets of the oil industry are reaching oil reserves at greater depths and more diverse environmental conditions imposed by the marine subsoil, in this scenario the problems caused by corrosion lead to greater economic losses. CO₂ is present in the petroleum industry generally through the burning of hydrocarbons, with CO₂ forming the acidic acid (H₂SO₃) that generates severe corrosion in the metals. This study evaluated the performance of a nano-particularized coating with carbon nanotubes and another NOVOLAC epoxy impregnated coating, both coating AISI 1020 carbon steel. These coated specimens were immersed in a saline solution containing 3% wt NaCl and in another saline solution with 3.5% wt CaCl₂, both saturated with CO₂, 75 bar of pressure, 75 ° C and immersion for 360 hours. Techniques such as Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Scanning Electron Microscopy (SEM), Dispersive Energy Spectroscopy (EDS) and X-ray Diffraction (XRD) were used. The results showed that the NOVOLAC epoxy coating showed the best performance in both saline solutions for the conditions studied.

Keywords

Carbon nanotubes; CO₂ corrosion; epoxy NOVOLAC; nanocoating

Sumário

1. Introdução	17
2. Objetivos	18
2.1. Objetivo geral	18
2.2. Objetivos específicos	18
3. Revisão Bibliográfica	19
3.1. Corrosão na indústria do petróleo	19
3.2.1. Corrosão por CO ₂ no aço carbono	20
3.2.1.1. Mecanismos de corrosão por CO ₂	21
3.2.1.2. A influência da temperatura na corrosão por CO ₂	22
3.2.1.3. A influência da pressão parcial de CO ₂ na corrosão	24
3.2.1.4. A influência dos produtos formados no aço carbono pela corrosão por CO ₂	25
3.2.1.5. A influência do substrato metálico na corrosão por CO ₂	27
3.2.1.6. A influência do pH na corrosão por CO ₂	28
3.2.1.7. A influência do eletrólito na corrosão por CO ₂	30
3.3. Revestimento para controle da corrosão	32
3.4. Nanotubos de carbono	34
3.4.1. Síntese dos nanotubos de carbono	36
3.4.2. Nanocompósitos de matriz polimérica e reforço de nanotubos de carbono	37
3.4.3. Funcionalização dos Nanotubos de Carbono	38
3.4.4. Propriedades dos Nanocompositos com Nanotubos de Carbono em Matriz Polimérica	40
3.5. Revestimento de resina epóxi NOVOLAC	41
4. Materiais e métodos	44
4.1 Materiais	44
4.1.1. Testes de adesão dos revestimentos	46
4.2. Metodologia	48
4.2.1. Caracterização Microestrutural	48
4.2.2. Sistema Gravimétrico	48
4.2.3. Sistema eletroquímico	52
4.2.4. Sequência dos ensaios gravimétricos e eletroquímicos	56
4.2.5. Preparação das amostras gravimétricas	57
4.2.6. Preparação das amostras eletroquímicas	60
4.2.7. Determinação da variação de massa dos corpos de prova	61
4.2.8. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	61
4.2.9. Avaliação dos corpos de prova por Difração de Raios X (DRX)	62
4.3. Matriz de ensaios	62

5. Resultados	63
5.1 Análise dos corpos de prova sem revestimento	63
5.1.1. Imersos em NaCl	63
5.1.1.1. Análise por microscopia eletrônica de varredura	63
5.1.1.2.. Análise por EDS e DRX	64
5.1.1.3. Ensaios eletroquímicos dos corpos de prova sem revestimento imersos em NaCl	66
5.1.1.4. Análise da variação de massa	67
5.1.2. Imersos em CaCl ₂	68
5.1.2.1. Análise por microscopia eletrônica	68
5.1.2.2. Análise por EDS e DRX	69
5.1.2.3. Ensaios Eletroquímicos	71
5.1.2.4. Variação de Massa	71
5.2. Análise dos corpos de prova com revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono	72
5.2.1. Imersos em NaCl	72
5.2.1.1. Análise por microscopia eletrônica de varredura	73
5.2.1.2. Análise de EDS e DRX	75
5.2.1.3. Ensaios Eletroquímicos	77
5.2.1.4. Variação de massa	78
5.2.2. Imersos em CaCl ₂	79
5.2.2.1. Microscopia eletrônica de varredura	79
5.2.2.2. Análise por EDS e DRX	80
5.2.2.3. Ensaios Eletroquímicos	82
5.2.2.4. Variação de Massa	83
5.3. Análise dos corpos de prova revestidos com resina epóxi NOVOLAC	84
5.3.1. Imersos em NaCl	84
5.3.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	84
5.3.1.2. Análise por EDS e DRX	85
5.3.1.3. Ensaios Eletroquímicos	87
5.3.1.4. Variação de Massa	88
5.3.2. Imersos em CaCl ₂	89
5.3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	89
5.3.2.2. Análise por EDS e por DRX	91
5.3.2.3. Ensaios Eletroquímicos	92
5.3.2.4. Variação de Massa	93
6. Discussão	94
6.1. Imersão em NaCl	94
6.2. Imersão em CaCl ₂	98
7. Conclusões	101
8. Referências bibliográficas	102

Lista de figuras

Figura 3.1 - Gráfico da variação da taxa de corrosão (mm/ano) e do potencial de corrosão (mV) com o tempo (horas) para aço API X65 imerso em fluxo turbulento de 1% de NaCl saturada com CO ₂ a 80 °C, (Ferreira et al., 2016).	20
Figura 3.2 - Morfologias dos produtos de corrosão no aço X65 para várias pressões parciais de CO ₂ : (a) 0,1 MPa, (b) 0,3 MPa e (c) 1,0 MPa (Kewei et al., 2008).	25
Figura 3.3 - MEV transversal do API X70 após (a) 12h, (b) 24h, (c) 50h, (d) 96h, (e) 168 e (f) 384h de imersão em 3,5% de NaCl (Adaptado de Liang Wei et al, 2015) (Adaptado de Liang et al., 2015)	27
Figura 3.4 - Taxa de corrosão para o aço API 5L X65, imerso em 1%wt de NaCl nas temperaturas de 80 °C, 120 °C, 150 °C e 180 °C e (a) pH 4 e (b) pH 6, Tanaporn et al, 2013.	29
Figura 3.5 - Curva de lnC x tempo do aço carbono revestido com resina epóxi sem e com adição de nanotubos de carbono de parede múltiplas imerso em 0,5%wt de NaCl, Jeon et al., 2013.	33
Figura 3.6 - Classificação dos nanotubos de carbono: (a) nanotubo de carbono de parede simples (NCPS) e (b) nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPM) (Suave, 2008).	34
Figura 3.7 - Mostra os três tipos de arranjos atômicos dos nanotubos (a) armchair, (b) zig-zag, e (c) chiral. Fonte: CNT Composites, https://sites.google.com/site/cntcomposites/structure-of-cnts .	35
Figura 3.8 - Vetor chiral (C) que define sítios cristalográficos em uma rede hexagonal (Fonte: Herbst et al., 2004).	36
Figura 3.9 - Estrutura química da resina epóxi NOVOLAC, adaptado de Helmut et al.,2017.	42
Figura 3.10 - Gráfico das curvas de polarização das superfícies de aço carbono 1020 sem revestimento (Branco) e para os aços carbono revestidos com a “Tinta base úmida” curada com catalisador ácido (AM9) e com a “Tinta modificada com AMS-Base úmida-1” (AM11) em solução de NaCl 0,5 mol L ⁻¹ . (Roberta et al., 2017).	43
Figura 4.1 – Imagem das dimensões dos corpos de prova de aço AISI 1020.	45
Figura 4.2 – Imagem da superfície dos corpos de prova de aço AISI 1020, (a) sem revestimento, (b) com revestimento polimérico com adição de nanotubos de carbono e (c) com revestimento de resina epóxi NOVOLAC.	45
Figura 4.3 – Imagem do instrumento medidor de espessura, marca Elcometer.	46

Figura 4.4 – Imagem do instrumento portátil de medição de adesão do revestimento, marca Patti.	46
Figura 4.5 – Imagens (a) do esquema das camadas suscetíveis ao rompimento conforme norma ABNT NBR 15877 e (b) dos pinos colados aos corpos de prova.	47
Figura 4.6 – Imagem esquemática da aparelhagem dos ensaios gravimétricos.	49
Figura 4.7 – Imagem das autoclaves para ensaios gravimétricos, autoclave 1 (a) e autoclave 2 (b)	50
Figura 4.8 – Imagem do posicionamento dos corpos de prova dentro da autoclave para ensaio gravimétrico.	51
Figura 4.9 – Imagem dos vasos de transferência da solução salina saturada com CO ₂ .	52
Figura 4.10 – Diagrama esquemático da aparelhagem utilizada no sistema eletroquímico.	53
Figura 4.11 – Imagens das autoclaves para ensaios eletroquímicos, autoclave 1 (a), autoclave 2 (b), vista da tampa da autoclave 1 (c) e vista da tampa da autoclave 2 (d).	53
Figura 4.12 – Imagem do posicionamento do corpo de prova (eletrodo de trabalho), platina (contra eletrodo) e <i>hastelloy</i> (eletrodo de referência) dentro da autoclave para ensaio eletroquímico.	54
Figura 4.13 – Imagem das conexões elétricas das autoclaves com os potenciostatos.	55
Figura 4.14 – Imagem das conexões nos eletrodos das autoclaves para ensaios eletroquímicos.	55
Figura 4.15 – Imagem das conexões das autoclaves com os vasos de transferência e as linhas de CO ₂ e N ₂ .	56
Figura 4.16 - Esquema de ligação das linhas para desaeração do sistema realizado com o gás N ₂ .	58
Figura 4.17 - Esquema de ligação das linhas para saturação da solução salina com borbulhamento de CO ₂ .	59
Figura 4.18 - Esquema de ligação das linhas para transferência da solução salina.	59
Figura 5.1 – Imagens da superfície dos corpos de prova em AISI 1020 sem revestimento antes (a) e após (b) o ensaio gravimétrico em solução salina de 3% wt de NaCl.	63
Figura 5.2 – Imagens por microscopia eletrônica de varredura da superfície dos corpos de prova sem revestimento após 15 dias de imersão em 3%wt de NaCl a temperatura de 75 °C e pressão de 75 bar, aumento de 200x (a) e de 500x (b).	64

Figura 5.3 – Imagens da seção transversal dos corpos de prova sem revestimento após 15 dias de imersão em 3%wt de NaCl a temperatura de 75 °C e pressão de 75 bar, aumento de 50x (a) e de 500x (b).	64
Figura 5.4 – Imagens de EDS dos grãos de FeCO_3 com aumento de 2000x.	65
Figura 5.5 – Imagens de EDS da seção transversal do corpo de prova, aumento de 500x.	65
Figura 5.6 – Difratograma da superfície do aço AISI 1020 sem revestimento imerso em solução salina de 3%wt de NaCl, a 75°C e 75 bar por 360 horas.	66
Figura 5.7 – Curva de Nyquist do aço AISI 1020 sem revestimento imerso em 3% NaCl a 75 °C e 75 bar.	67
Figura 5.8 – Imagens da superfície dos corpos de prova em AISI 1020 sem revestimento antes (a) e após (b) o ensaio gravimétrico em solução salina de 3,5% wt de CaCl_2 .	68
Figura 5.9 – Imagens da superfície e da seção transversal dos corpos de prova sem revestimento imersos em solução salina de 3,5%wt de CaCl_2 , aumento de 200x (a)(c) e 500x (b)(d).	69
Figura 5.10 – Imagens de EDS da seção transversal do corpo de prova, aumento de 500x.	70
Figura 5.11 – Difratograma da superfície do aço AISI 1020 sem revestimento imerso em solução salina de 3,5%wt de CaCl_2 a 75°C e 75 bar por 360 horas.	70
Figura 5.12 – Curva de Nyquist do aço AISI 1020 sem revestimento imerso em 3,5%wt de CaCl_2 a 75 °C e 75 bar.	71
Figura 5.13 – Imagens da superfície do corpo de prova em AISI 1020 revestido com revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono antes (a), após (b) o ensaio gravimétrico em solução salina de 3% wt de NaCl e (c) após ensaio e sem o revestimento.	72
Figura 5.14 – Imagens de MEV da superfície do revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono antes (a) e após o ensaio (b), aumento de 1000x.	73
Figura 5.15 – Imagens de MEV da seção transversal do corpo de prova revestido com nanotubos de carbono antes dos ensaios (a) e a espessura do revestimento (b), aumento de 200x.	74
Figura 5.16 - Imagens de MEV da seção transversal do corpo de prova revestido com revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono após ensaio gravimétrico, aumento de 500x.	74
Figura 5.17 – Imagens de EDS da seção transversal do revestimento do corpo de prova revestido com revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono, aumento de 1000x.	75

Figura 5.18 – Imagens de EDS da seção transversal do corpo de prova revestido com revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono mostrando a interface revestimento-metal, aumento de 500x.	76
Figura 5.19 – Difratograma da superfície do aço AISI 1020 após remoção do revestimento polimerico contendo nanotubos de carbono imerso em solução salina de 3%wt de NaCl a 75°C e 75 bar por 360 horas.	77
Figura 5.20 – Curva de Nyquist do aço AISI 1020 com revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono imerso em 3%wt de NaCl a 75 °C e 75 bar.	78
Figura 5.21 – Imagens da superfície do corpo de prova em AISI 1020 com revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono antes (a) e após (b) o ensaio gravimétrico em solução salina de 3,5% wt de CaCl ₂ e (c) após ensaio em sem o revestimento.	79
Figura 5.22 – Imagens por MEV da seção transversal do corpo de prova revestido com nanotubos de carbono após o ensaio (a) e a espessura do revestimento (b), aumento de 100x.	80
Figura 5.23 – Análise da seção transversal do corpo de prova com revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono e os espectros originados da superfície metálica, aumento de 1000x.	81
Figura 5.24 – Difratograma da superfície do aço AISI 1020 após remoção do revestimento polimerico contendo nanotubos de carbono imerso em solução salina de 3,5%wt de CaCl ₂ a 75°C e 75 bar por 360 horas.	82
Figura 5.25 – Curva de Nyquist do aço AISI 1020 com revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono imerso em 3,5%wt de CaCl ₂ a 75 °C e 75 bar.	83
Figura 5.26 – Imagens da superfície do corpo de prova em AISI 1020 revestido com epoxi NOVOLAC antes (a), após (b) ensaio e (c) com revestimento retirado após ensaio gravimétrico em solução salina de 3% wt de NaCl.	84
Figura 5.27 – Imagens de MEV da superfície (a) e da seção transversal (b) do revestimento de resina epóxi NOVOLAC, aumento de 1000x (a) e 50x (b).	85
Figura 5.28 – Imagens de EDS da superfície do corpo de prova revestido com resina eopxi NOVOLAC após imersão em solução salina 3%wt de NaCl, aumento de 1000x.	86
Figura 5.29 – Difratograma da superfície do aço AISI 1020 após remoção do revestimento de resina epóxi NOVOLAC imerso em solução salina de 3%wt de NaCl a 75°C e 75 bar por 360 horas.	87
Figura 5.30 – Curva de Nyquist do aço AISI 1020 revestido com resina epóxi NOVOLAC imerso em 3%wt de NaCl a 75 °C e 75 bar.	88

- Figura 5.31 – Imagens da superfície do corpo de prova em AISI 1020 revestido com epóxi NOVOLAC antes (a), após ensaio (b) e (c) sem revestimento após ensaio gravimétrico em solução salina de 3,5% wt de CaCl_2 (c). 89
- Figura 5.32 – Imagens de MEV da seção transversal do revestimento de resina epóxi NOVOLAC, ensaiada em CaCl_2 , aumento de 30x(a), 50x (b) e (c) e 1000x (d). 90
- Figura 5.33 – Imagens de EDS da seção transversal do corpo de prova revestido com resina epóxi NOVOLAC mostrando a interface revestimento-metal, aumento de 1000x. 91
- Figura 5.34 – Difrátograma da superfície do aço AISI 1020 após remoção do revestimento de resina epóxi NOVOLAC imerso em solução salina de 3,5%wt de CaCl_2 a 75°C e 75 bar por 360 horas. 92
- Figura 5.35 – Curva de Nyquist do aço AISI 1020 revestido com resina epóxi NOVOLAC imerso em 3,5%wt de CaCl_2 a 75 °C e 75 bar. 93
- Figura 6.1 – Imagens por MEV da seção transversal dos aços AISI 1020 sem revestimento após imersão em solução salina de 3%wt de NaCl a temperatura de 75 °C e pressão de 75 bar, aumento de 50x (a) e de 500x(b). 95
- Figura 6.2 – Imagens por MEV da seção transversal do aço AISI 1020 com revestimento Comercial (a) e (b) e do aço AISI 1020 revestido com resina epóxi NOVOLAC (c) e (d) após imersão em solução salina de 3%wt de NaCl a temperatura de 75 °C e pressão de 75 bar. 96
- Figura 6.3 – Curvas de impedância eletroquímica dos aços sem revestimento, com revestimento comercial e com resina epóxi NOVOLAC após 360 horas de imersão em solução salina de 3%wt de NaCl a temperatura de 75 °C e pressão de 75 bar. 97
- Figura 6.4 – Imagens por MEV da seção transversal dos aços AISI 1020 sem revestimento (a) e (b), após imersão em solução salina de 3,5%wt de CaCl_2 a temperatura de 75 °C e pressão de 75 bar. 98
- Figura 6.5 – Imagens por MEV da seção transversal dos aços AISI 1020 sem revestimento (a) e (b), do aço AISI 1020 com revestimento Comercial com adição de nanotubos de carbono (c) e (d) e do aço AISI 1020 revestido com resina epóxi NOVOLAC após imersão em solução salina de 3,5%wt de CaCl_2 a temperatura de 75 °C e pressão de 75 bar. 99
- Figura 6.6 – Curvas de impedância dos aços sem revestimento, com revestimento comercial e com resina epóxi NOVOLAC após imersão em solução salina de 3,5%wt de CaCl_2 a temperatura de 75 °C e pressão de 75 bar. 100

Lista de tabelas

Tabela 4.1 - Composição química em percentual do aço AISI 1020.	44
Tabela 4.2 - Matriz de ensaios com as condições operacionais.	62
Tabela 5.1 – Valores de variação de massa do aço AISI 1020 sem revestimento imerso em 3% NaCl a 75 °C e 75 bar.	67
Tabela 5.2 – Valores de variação de massa do aço AISI 1020 sem revestimento imerso em 3,5%wt de CaCl ₂ a 75 °C e 75 bar.	72
Tabela 5.3 – Valores de variação de massa do aço AISI 1020 com revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono imerso em 3%wt de NaCl a 75 °C e 75 bar.	78
Tabela 5.4 – Valores de variação de massa do aço AISI 1020 com revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono imerso em 3,5%wt de CaCl ₂ a 75 °C e 75 bar.	83
Tabela 5.5 – Valores de variação de massa do aço AISI 1020 revestido com resina epóxi NOVOLAC imerso em 3%wt de NaCl a 75 °C e 75 bar.	88
Tabela 5.6 – Valores de variação de massa do aço AISI 1020 revestido com resina epóxi NOVOLAC imerso em 3,5%wt de CaCl ₂ a 75 °C e 75 bar.	93

Lista de abreviaturas

AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
B	Constante de Tafel
ba	Tafel anódica
bar	Unidade de pressão
bc	Tafel catódica
CNTP	Condições Normais de Pressão e Temperatura
CO ₂	Dióxido de Carbono
DRX	Difração de Raios X
Ecorr	Potencial de corrosão
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
Fe ₃ C	Carbeto de ferro (Cementita)
FeCO ₃	Carbonato de ferro (Siderita)
GOF	Goodness Of Fit
H ₂ CO ₃	Ácido carbônico
Icorr	Corrente de corrosão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mm/a	Milímetros por ano
MO	Microscopia Ótica
N ₂	Nitrogênio
NC	Nanotubos de Carbono
NCPS	Nanotubos de Carbono de Parede Simples
NCPM	Nanotubos de Carbono de Parede Múltiplas
Rp	Resistência à Polarização
RPL	Resistência à Polarização Linear

Introdução

A indústria petrolífera tem registrado problemas provenientes da corrosão por CO₂ em aço carbono e aços de baixa liga desde a década de 40, sendo realizados diversos estudos no decorrer dos anos. Conforme a literatura, o gás CO₂ seco, sem contato com a água, não é corrosivo; entretanto, quando em contato com a água ocorre dissolução e formação de ácido carbônico (H₂CO₃) que é deletério para o aço (Nesic, 2007).

A produção de petróleo pode expor os materiais ao contato com meios aquosos corrosivos que podem causar a falha dos componentes. Uma das principais preocupações associadas com a segurança, especialmente no uso da tecnologia de armazenamento geológico de CO₂, é a garantia da integridade dos materiais por longos períodos de tempo para evitar a fuga de gases ou de fluidos para a atmosfera (Duguid, 2009).

A taxa da corrosão dos equipamentos e estruturas encontradas nesta indústria pode ser influenciada, entre outros fatores, pela pressão parcial de CO₂, concentrações dos íons de bicarbonato (HCO₃⁻¹), temperatura, pH e pela concentração de íons cloreto (Cl⁻) existentes no eletrólito. Informações técnicas sobre o processo corrosivo, as condições do meio e a seleção adequada dos materiais são fundamentais para assegurar a operação das unidades de produção e transporte de petróleo com segurança (Barros, 2015).

O estudo da corrosão em presença de CO₂ tem um grande interesse tecnológico para a indústria do petróleo devido não somente aos aspectos de segurança de operação, mas também devido ao elevado custo relacionado com as perdas de equipamentos, produtos, etc. Cada metal, ou liga, apresenta uma resistência maior ou menor à corrosão, o que é diretamente função do meio no qual o material se encontra. Embora a corrosão seja associada à destruição ou perda de propriedades dos materiais, deve-se considerar que, a formação de uma camada de óxido ou de outro produto de corrosão sobre um metal nem sempre é desfavorável, pois pode ter ação protetora agindo como uma barreira que impede o contato entre o metal e o ambiente que o cerca. O aço carbono é frequentemente

usado em fabricação de linhas de dutos, revestimentos de poços e demais equipamentos para o uso na indústria do petróleo, e a presença de eletrólitos e gases dissolvidos na água de formação, torna o meio bastante corrosivo para este material (Choi, 2010; Lopez, 2003).

Uma das formas de combater a corrosão é através da utilização de revestimentos metálicos ou não metálicos, pois esses propiciam uma barreira física contra a corrosão, impedindo ou restringindo o contato direto do meio corrosivo com o substrato metálico, desta forma, o material revestido pode vir a substituir outros materiais mais caros, como por exemplo, um aço de alta liga (Demoner, 2017).

Este trabalho avaliou o comportamento de dois revestimentos aplicados sobre corpos de prova usinados de aço AISI 1020. Um revestimento é formado por resina epóxi NOVOLAC do tipo Bisfenol F e o outro é um revestimento polimérico comercial com adição de nanotubos de carbono.

Os corpos de prova de aço AISI 1020 revestidos foram analisados no Laboratório de Autoclaves instalado no Centro de Pesquisa da Petrobrás (CENPES), e foram utilizados duas soluções salinas: uma solução com 3%wt de NaCl e outra solução com 3,5%wt de CaCl₂, ambas saturadas com CO₂, na temperatura de 75°C e com pressão de 75 bar, o tempo de imersão foi de 360 horas.

Foram utilizadas técnicas eletroquímicas de Resistência à Polarização Linear (RPL), Impedância Eletroquímica (EIS) e Curvas Tafel para analisar o comportamento dos revestimentos e análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e por Difração de Raios X (DRX) para a caracterização das camadas de produtos de corrosão por CO₂ (espessura, composição química e morfologia da camada precipitada).

Os resultados foram analisados para determinar qual revestimento é o mais resistente à corrosão para os dois meios, e também analisar o produto de corrosão precipitado na presença dos revestimentos no aço AISI 1020.

2

Objetivos

2.1

Objetivo geral

Avaliar o comportamento de dois revestimentos de base polimérica aplicados sobre corpos de prova de aço carbono AISI 1020 e avaliar a formação do filme de produtos de corrosão no aço, em duas soluções salinas saturadas com CO₂ a uma pressão de 75 bar e temperatura de 75°C durante 360 horas de imersão.

2.2

Objetivos específicos

Avaliar qual revestimento é mais resistente à corrosão por CO₂ quando imerso em duas soluções salinas diferentes através das técnicas eletroquímicas.

Avaliar a morfologia e composição do filme dos produtos de corrosão precipitados nas superfícies dos corpos de prova revestidos quando imersos em duas soluções salinas diferentes através de MEV, EDS e DRX.

3

Revisão Bibliográfica

3.1

Corrosão na indústria do petróleo

A indústria do petróleo e gás enfrenta grandes problemas com o fenômeno da corrosão. Adicionalmente, as atividades operacionais relacionadas à busca de petróleo e gás, envolvem prospecção em terra e em águas cada vez mais profundas, o qual expõe os materiais à alta pressão e alta temperatura. Nestas condições, o controle da corrosão torna-se mais crítico ainda para garantir a segurança das operações e diminuição dos custos de produção. As falhas por corrosão, muitas vezes relacionadas à corrosão por CO₂, são responsáveis por incidentes relativos à segurança, aumento do capital gasto, perda de produção e no aumento dos gastos com a extração (Leslie, 1981; Pickering, 1978).

Este setor industrial usa com frequência aços carbono e de baixa liga, os quais estão disponíveis em grandes volumes e satisfazem os requerimentos mecânicos, estruturais, de fabricação e de custos. A tecnologia destes aços está bem desenvolvida, representando uma escolha econômica para muitas aplicações. Entretanto, estes aços possuem baixo desempenho em relação à corrosão generalizada e por CO₂ (Kermani, 2003).

A corrosão por CO₂ é também um obstáculo enfrentado na perfuração dos poços no Pré-Sal. Os tubos e as válvulas instaladas no fundo do mar devem resistir à alta concentração de CO₂ e Enxofre ou H₂S, e à agressividade química do sal em um ambiente que envolve pressões muito elevadas. No caso do uso da tecnologia de Captura e Armazenamento de Carbono (CCS), que tem como principal objetivo reduzir as emissões de CO₂, a corrosão por CO₂ representa também um problema sério, uma vez que requer que a integridade dos materiais seja mantida por períodos muito mais longo, que os tempos usuais de exploração de petróleo (Nesic, 2007; Bachu, 2000).

3.2

Corrosão por CO₂ no aço carbono

Os reservatórios de gás natural e óleo cru possuem determinados teores de gás CO₂ que quando dissolvidos em água formam ácido carbônico (H₂CO₃) na fase aquosa, gerando uma reação eletroquímica quando em contato com metal (Barros, 2015; Liang et al., 2015; Rida Elgaddafi et al., 2015; Liu et al., 2014).

A corrosão por CO₂ provoca corrosão uniforme no metal, mas pode provocar também corrosão localizada na forma de pites ou corrosão tipo mesa. Apesar de afetar pequenas áreas da superfície do metal, a corrosão por pite é uma das mais deletérias, pois pode formar pontos de concentração de tensões promovendo o início de uma fratura (Gentil, 2012).

Ferreira et al. (2016) estudaram o mecanismo de formação e as características do produto de corrosão por CO₂ no aço API X65 em condições de fluxo turbulento. O aço foi imerso em um aparato experimental que permitia um regime de fluxo turbulento na velocidade de 3,5 m/s de uma solução salina de 1% NaCl saturada de CO₂, temperatura de 80 °C, pressão parcial de CO₂ de 1,5 bar e pH de 6,6. Após análises por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva concluíram que ocorreu a precipitação de cristais de siderita (FeCO₃) e a formação de camada protetora no aço foi verificada através de medidas eletroquímicas de RPL, conforme demonstrado na figura 3.1.

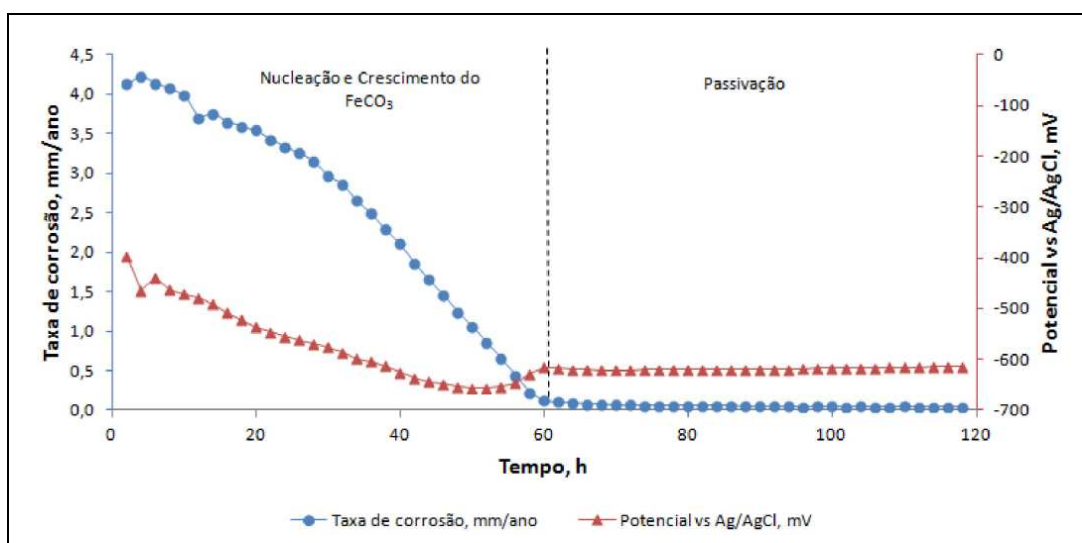


Figura 3.1: Gráfico da variação da taxa de corrosão (mm/ano) e do potencial de corrosão (mV) com o tempo (horas) para aço API X65 imerso em fluxo turbulento de 1% de NaCl saturada com CO₂ a 80 °C, (Ferreira et al., 2016).

Barros (2015) investigou a resistência à corrosão por CO₂ dos aços API K55, API N80 e SAE 1010 em meio com CO₂ supercrítico e imersos em duas soluções salinas de 0,5 M NaCl e 0,5 M CaCl₂ a 50 °C e 90 °C, a morfologia, a estrutura e a composição dos filmes formados foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X e para a verificação das taxas de corrosão foram utilizadas técnicas eletroquímicas. Foi verificado que as taxas de corrosão foram mais baixas para os aços expostos ao meio com CO₂ supercrítico do que nos meios de solução salina, que a espessura dos filmes de corrosão não possui relação direta com a taxa de corrosão, que a resistência a corrosão dos aços estudados foi mais alta na temperatura de 50 °C que na temperatura de 90 °C devido a solubilidade do CO₂ decair com o acréscimo de temperatura e que as taxas de corrosão dos aços tendem a diminuir com o tempo de imersão no eletrólito, pois os filmes de produto de corrosão precipitados inibem a difusão das espécies iônicas através do filme.

Os pites são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior que seu diâmetro, e se formam em pontos ou pequenas áreas localizadas na superfície metálica. Na maioria das vezes o ataque por pite é reduzido com o aumento da velocidade do fluido, já que reduz a probabilidade da presença de áreas estagnadas. Dois fatores podem influenciar a ocorrência da corrosão por pite, a composição química do eletrólito e a composição química do metal. Por exemplo, a existência de íons de cloretos no eletrólito promove a formação de pites no aço inoxidável, ou ainda, as inclusões de sulfetos no metal são encarregadas pelo início da formação de pite no aço carbono e no aço inoxidável (Gentil, 2012).

Algumas variáveis que influenciam no processo de corrosão por CO₂ serão mencionadas nos próximos itens.

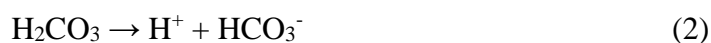
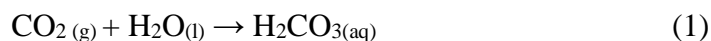
3.2.1

Mecanismos de corrosão por CO₂

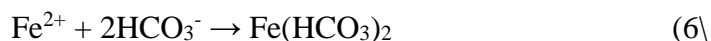
A corrosão por CO₂ do aço carbono é um processo eletroquímico onde ocorre uma reação catódica do hidrogênio (H₂) e uma reação anódica do ferro (Fe) em meio aquoso. O mecanismo da corrosão por CO₂ pode ser caracterizado como a exposição de grãos de carbeto de ferro (Fe₃C) sobre a superfície do aço carbono

devido a dissolução da ferrita entre as lamelas da perlita, com a manutenção da pressão parcial de CO_2 ocorre o aumento da concentração de H_2CO_3 na solução acelerando a reação catódica, entretanto, com o decorrer do tempo de imersão, a taxa de corrosão na superfície do aço diminui pois inicia-se a precipitação de grãos de FeCO_3 (carbonato de Fe) devido ao aumento da concentração dos íons de ferro e de carbonatos na solução, formando assim um filme protetor de produtos de corrosão (Barros, 2015; Liang et al., 2015; Rida Elgaddafi et al., 2015).

Alguns estudos descrevem as reações químicas que ocorrem na corrosão por CO_2 no aço carbono como a interação eletroquímica entre a superfície metálica e o eletrólito, sendo a reação catódica apresentada como (Barros, 2015; Rida Elgaddafi et al., 2015; Liang et al., 2015; Liu et al., 2014; Al-Hassan, 1998).



E a reação anódica formando carbonato de ferro:



3.2.2

A influência da temperatura na corrosão por CO_2

Com o aumento da temperatura, ocorre o aumento da densidade do filme formado pela corrosão e a redução da taxa de corrosão do metal sobre a superfície metálica. A solubilidade do FeCO_3 diminui com o aumento da temperatura, portanto, durante o processo corrosivo por CO_2 , o FeCO_3 precipita sobre a superfície do metal formando um filme protetor quando excede a solubilidade na solução. Este filme formado reduz a taxa de corrosão pois atua como uma barreira física entre a superfície do metal e o meio corrosivo. Inicialmente este filme de produtos de corrosão é poroso, devido a formação inicial de grandes grãos de cristais de FeCO_3 , mas os íons de CO_3^{2-} e HCO_3^- podem atravessar o filme e

preencher os poros onde formarão novos grãos de cristais (Barros, 2015; Liang et al., 2015; Rida Elgaddafi et al., 2015).

A temperatura crítica para a máxima taxa de corrosão não é uma constante, ou seja, altera-se em virtude de outros parâmetros como a pressão parcial de CO_2 , concentração do sal na solução e do tipo de metal utilizado nos ensaios. A própria difusão molecular e as reações eletroquímicas são favorecidas com o aumento da temperatura, acelerando a corrosão. O aumento da temperatura também acelera a precipitação dos cristais de grãos de FeCO_3 favorecendo a formação do filme protetor sobre a superfície do aço, reduzindo a taxa de corrosão. Como via de regra em ambiente com H_2CO_3 , a corrosão é mais acentuada em temperaturas baixas que em temperaturas elevadas (Rida Elgaddafi et al., 2015; Al-Hassan, 1998).

Forero et al. estudaram as juntas soldadas longitudinais de tubos dos aços API 5L X70 e X80 expostas a uma solução desaerada de 1% de NaCl contendo CO_2 na faixa de temperatura de 25 °C a 80 °C por 48 horas, amostras semelhantes também foram expostas na fase vapor desta solução salina. A camada de produtos de corrosão precipitada sobre o metal base, zona termicamente afetada e metal de solda foram investigadas através da determinação de perda de massa, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. Concluíram que a temperatura tem significativa influência na precipitação e na estabilidade do filme de FeCO_3 com a observação da tendência da taxa de corrosão aumentar com o aumento da temperatura, e concluíram também que o filme de FeCO_3 formado nas amostras expostas na fase vapor eram porosos e intermitentes, enquanto o filme formado nas amostras imersas na solução salina cobriram toda a superfície dos corpos de prova.

Alguns estudos relataram valores máximos de taxa de corrosão de CO_2 para temperaturas acima de 70 °C, a formação do filme produzido pela corrosão por CO_2 é atribuída à baixa solubilidade de FeCO_3 a alta temperatura. Para temperaturas acima de 70°C, o filme formado sobre a superfície do aço é composto por FeCO_3 , sendo mais denso e compacto, enquanto em temperaturas inferiores a 40 °C, o filme formado é composto de Fe_3C com algum FeCO_3 , sendo poroso e de baixa adesão (Liu et al.; 2014).

3.2.3

A influência da pressão parcial de CO₂ na corrosão

Outro fator que influencia a taxa de corrosão é a pressão parcial de CO₂, pois altera a concentração iônica e o pH da solução afetando a precipitação e a formação do filme produto da corrosão. A elevação da pressão parcial de CO₂ aumenta a concentração de H₂CO₃ e reduz o pH da solução favorecendo a formação do filme protetor e diminuindo a taxa de corrosão (Rida Elgaddafi et al., 2015; Liang et al., 2015), entretanto, enquanto não ocorre a formação do filme protetor sobre a superfície do metal, o aumento da pressão parcial de CO₂ aumenta a taxa de corrosão (Barros, 2015).

Em estudos realizados nas temperaturas entre 43 °C e 60 °C, a taxa de corrosão aumentou com o aumento da pressão parcial de CO₂. O filme depositado inicialmente na superfície do aço apresentava grãos finos e compactos e estes tornavam-se grãos grossos com o aumento da pressão parcial, acelerando assim a taxa de corrosão (Rida Elgaddafi et al., 2015).

No entanto, à medida que a pressão parcial de CO₂ continua a aumentar, ocorre a formação de um filme mais denso e compacto de FeCO₃ reduzindo a taxa de corrosão do aço. Neste intervalo de temperatura, ocorre um aumento na concentração de H₂CO₃, Fe²⁺ e CO₃²⁻ com o aumento da pressão parcial, saturando a solução, e assim auxiliando na formação do filme denso sobre a superfície do metal (Rida Elgaddafi et al., 2015).

Para temperaturas acima de 80 °C, com o aumento da pressão parcial não foi observada qualquer variação significativa na taxa de corrosão do aço (Rida Elgaddafi et al., 2015).

A figura 3.2 mostra as imagens de MEV da superfície do aço comercial X65 imerso em meio corrosivo composto por 0,1776 g/L CaCl₂, 0,071 g/L Na₂SO₄, 5,8968 g/L NaCl, 0,6902 g/L MgCl₂ e 1,1844 g/L NaHCO₃ à 65 °C por 240 horas, onde se observa que com o aumento da pressão parcial de CO₂ o filme dos produtos de corrosão se tornam mais compacto e com redução do tamanho dos grãos do carbonato de ferro (Kewei et al., 2008).

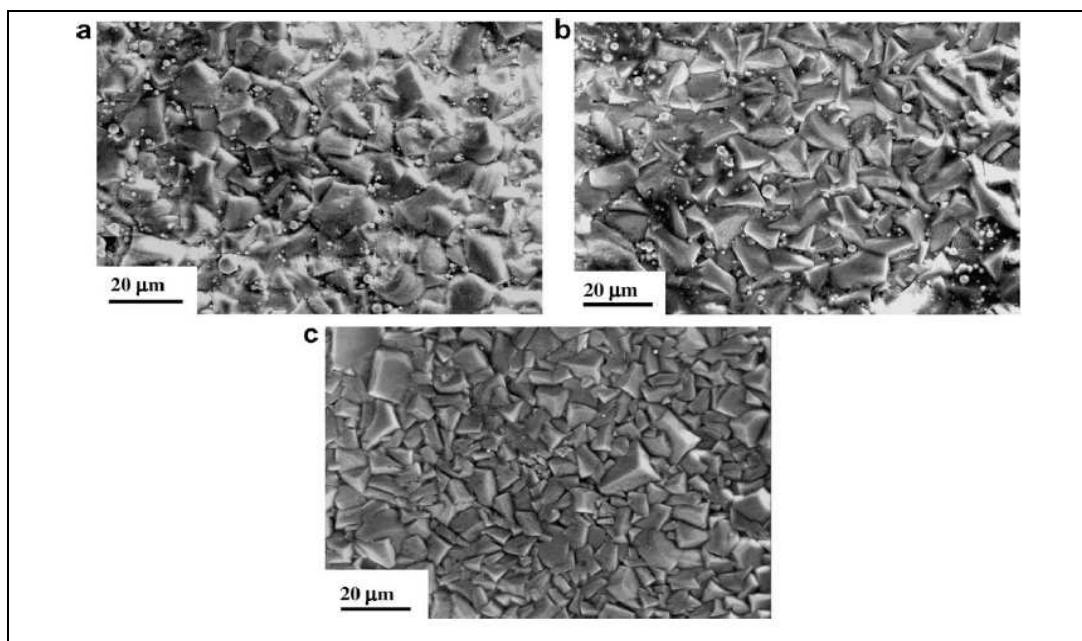


Figura 3.2: Morfologias dos produtos de corrosão no aço X65 para várias pressões parciais de CO_2 : (a) 0,1 MPa, (b) 0,3 MPa e (c) 1,0 MPa (Kewei et al., 2008).

3.2.4

A influência dos produtos formados no aço carbono pela corrosão por CO_2

Vários autores verificaram que a microestrutura do metal influencia na composição e morfologia do filme formado pela corrosão por CO_2 no aço carbono, basicamente os produtos observados sobre a superfície metálica são o carbeto de ferro (Fe_3C) e o carbonato de ferro (FeCO_3) (Barros, 2015; Liang et al., 2015; Liu et al., 2014; Kewei et al., 2008; López et al., 2003).

Nos estágios iniciais da corrosão em aços ferríticos-perlíticos ocorre a dissolução anódica preferencial da ferrita, deixando o Fe_3C exposto sobre a superfície do metal, aumentando a concentração de íons Fe^{2+} na solução e auxiliando na formação do filme de FeCO_3 . Portanto, como o carbeto de ferro ou cementita (Fe_3C) é um constituinte do aço, ele não é considerado um produto da corrosão por CO_2 (Sun et al., 2012).

Os carbeto de ferro (Fe_3C) expostos na superfície metálica são muito porosos e formam películas não protetoras que podem afetar significativamente o processo de corrosão ao aumentar a taxa de corrosão através da ampliação da superfície ativa da amostra formando uma ligação entre o meio corrosivo e a

superfície metálica, entretanto, também atuam como ancoragem para o FeCO_3 [Sun et al., 2012; Mythili, 2010).

Liang et al. (2015) realizaram estudo sobre o mecanismo de formação do filme de produtos de corrosão por CO_2 no aço X70 imerso em solução salina de 3,5%wt de NaCl, temperatura de 80 °C e pressões de CO_2 de 1 MPa e 9,5 MPa, concluíram que nestas condições o filme formado sobre a superfície metálica apresentou 2 (duas) camadas, sendo a camada mais externa formada basicamente por FeCO_3 e uma camada interna com a presença de Fe_3C . Pesquisas indicam que o depósito de FeCO_3 influencia significativamente os valores da taxa de corrosão do aço, ou seja, de uma taxa de aproximadamente 0,2 mm/ano com a camada de FeCO_3 para uma taxa de 20 mm/ano sem essa camada (Liang et al., 2015).

A Figura 3.3 mostra os produtos da corrosão por CO_2 através da secção transversal do aço API X70, onde se observa os cristais de Fe_3C e FeCO_3 precipitados na superfície do metal após imersão em 3,5% de NaCl a temperatura de 80 °C e pressão de 9,7 MPa, devido aos vazios entre os cristais ocorre um acréscimo de superfície livre e, portanto, um aumento da taxa de corrosão. Com o decorrer do tempo de imersão este filme se torna mais denso e os cristais FeCO_3 predominam proporcionam assim uma barreira protetiva que reduz a taxa de corrosão através da restrição à difusão das espécies iônicas (Barros, 2015; Liang et al., 2015).

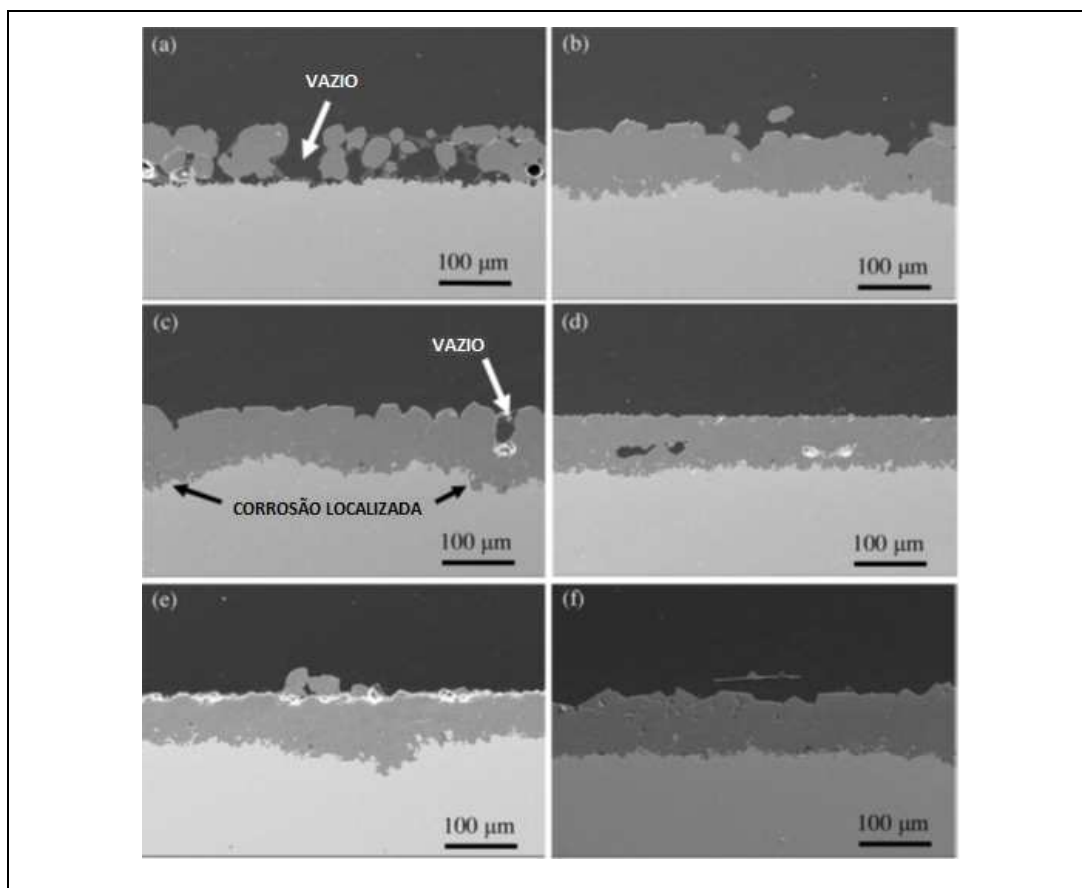


Figura 3.3: MEV transversal do API X70 após (a) 12h, (b) 24h, (c) 50h, (d) 96h, (e) 168 e (f) 384h de imersão em 3,5% de NaCl (Adaptado de Liang Wei et al, 2015) (Adaptado de Liang et al., 2015)

3.2.5

A influência do substrato metálico na corrosão por CO₂

A adição de elementos como cromo (Cr), molibdênio (Mo), titânio (Ti), níquel (Ni), cobre (Cu) e o vanádio (V) na composição química dos aços carbono melhoram a resistência à corrosão pela formação de um fino filme de óxido aderente na superfície metálica, protegendo o metal do meio corrosivo.

Adições de carbono (C) influenciam no aumento da taxa de corrosão, enquanto a adição de Cr diminui a taxa de corrosão por CO₂, sendo a menor taxa de corrosão encontrada para o aço ligado com Cr e Mo e a maior para o ferro puro (Barros, 2015; Al-Hassan, 1998).

A microestrutura do substrato metálico influencia na resistência à corrosão, pois a aderência dos produtos de corrosão por CO₂ na superfície do aço carbono está relacionada com a presença de Fe₃C que está associado com a composição química do metal. Os Fe₃C formam uma rede que ancora os demais

produtos de corrosão (Tavares, 2010; Kermani, 2003; Mora-Mendoza, 2002; Crolet, 1998).

O aço carbono AISI 1020 possui como constituintes a cementita (Fe_3C) e a ferrita, no processo de corrosão por CO_2 em solução salina aquosa ocorre preferencialmente a dissolução anódica da ferrita, formando um par galvânico com a Fe_3C que se concentra na superfície do aço formando sítios para a precipitação do FeCO_3 (Barros, 2015; Gao et al., 2011).

No início do processo corrosivo, ocorre a dissolução anódica da ferrita e a Fe_3C permanece sobre o substrato metálico. A dissolução preferencial da ferrita proporciona uma elevação da concentração de íons Fe^{2+} entre as lamelas de Fe_3C , facilitando a formação de FeCO_3 entre as lamelas. Portanto, as lamelas da Fe_3C servem de ancoragem para o FeCO_3 , melhorando a resistência à corrosão do aço. No decorrer do processo corrosivo, a concentração de íons Fe^{+2} aumenta e promove a precipitação de FeCO_3 por toda a superfície do aço. Em contrapartida, o processo corrosivo pode ser acelerado pela produção de par galvânico da Fe_3C com a ferrita, acelerando a reação catódica e consequentemente acelerando a dissolução do Fe pelo contato galvânico entre os dois (Barros, 2015; Kermani, 2003; Crolet, 1998).

Estudos realizados por diversos autores em semelhantes condições de ensaio com aços carbono com a mesma composição química e microestrutura não chegaram a um consenso sobre a influência dos tratamentos térmicos na constituição dos filmes de produtos de corrosão por CO_2 , pois os resultados apresentaram valores diversos na resistência à corrosão (López et al., 2003; Al-Hassan et al., 1998).

3.2.6

A influência do pH na corrosão por CO_2

O valor numérico do pH é uma indicação, através da concentração de íons H^+ , da acidez ou alcalinidade de uma solução. Um baixo valor de pH é pertinente a uma alta concentração de íons H^+ que participarão da dissolução anódica do ferro no substrato metálico e reações catódicas na solução (Barros, 2015).

Tanaporn et al. (2013) investigaram o efeito do pH no mecanismo de corrosão por CO_2 do aço carbono API 5L X65 na faixa de temperatura de 80 a 200 °C. Foram realizados ensaios nas temperaturas de 80, 120, 150 e 200 °C em solução salina de 1%wt de NaCl saturada com CO_2 e com os valores de pH de 4 e 6 por 20 horas. A caracterização do filme do produto da corrosão foi conduzida através de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X, as taxas de corrosão foram medidas através RPL e EIS. Concluíram que para a faixa de temperatura dos ensaios as taxas de corrosão eram maiores para pH 4 que para pH 6 e para temperaturas acima de 150 °C foi detectado pequena quantidade de Fe_3O_4 junto com o FeCO_3 , a figura 3.4 apresenta a variação da taxa de corrosão com o tempo nas temperaturas e pH estudados.

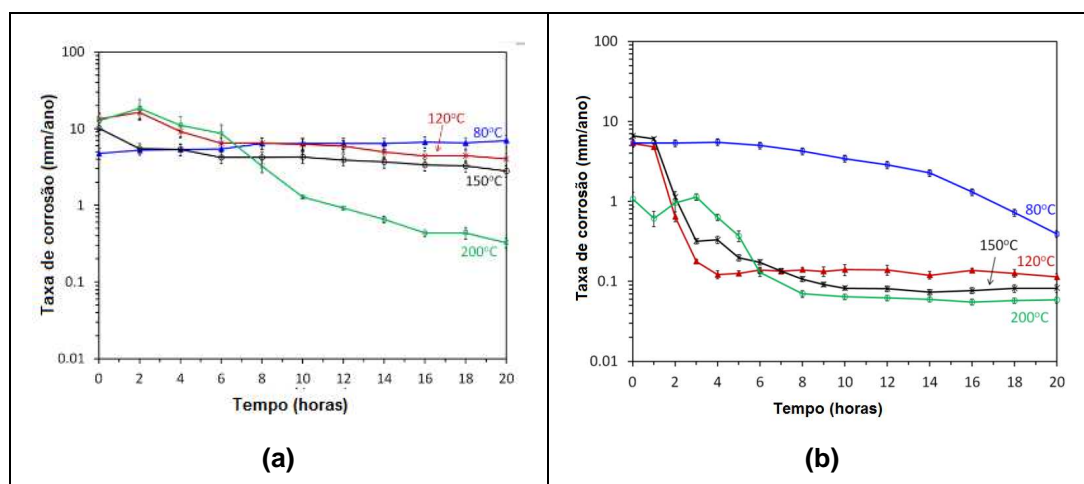


Figura 3.4: Taxa de corrosão para o aço API 5L X65, imerso em 1%wt de NaCl nas temperaturas de 80 °C, 120 °C, 150 °C e 180 °C e (a) pH 4 e (b) pH 6, Tanaporn et al, 2013.

Para temperaturas até 100 °C, o efeito do pH na corrosão por CO_2 dos aços carbono pode ser descrita pela influência direta na taxa de corrosão do aço e indireta na formação do FeCO_3 . Quanto maior o pH, haverá menos íons H^+ na solução ocasionando a diminuição da solubilidade e aumentando a precipitação do FeCO_3 sobre o substrato metálico e consequentemente reduzindo a corrosividade do meio. Todavia, quanto maior a temperatura, mais rápido se atinge a saturação do FeCO_3 mesmo para pH mais baixo (Barros, 2015; Tanaporn et al., 2013; Fang, 2006).

Para a faixa de temperatura entre 25 °C e 80 °C, os cristais de FeCO_3 precipitam quando o pH é 6,0 ou na presença de elevada concentração de Fe^{2+} . Entretanto, o FeCO_3 também precipita com pH inferior a 6,0 desde que haja o

aumento da temperatura. Com a formação dos produtos de corrosão (FeCO_3) sobre a superfície do metal, foi observado que as taxas de corrosão diminuíram com o tempo e com a temperatura. Em cada temperatura testada de 25 °C e 80 °C, a taxa de corrosão se apresentou maior para valores de pH de 4,0 e menores para pH de 6,0 (Tanaporn et al., 2013; Fang, 2006).

3.2.7

A influência do eletrólito na corrosão por CO_2

A composição química do eletrólito ou da solução aquosa é apontada como um dos principais fatores que influenciam no processo de corrosão por CO_2 , a solução aquosa pode conter poucas espécies, como por exemplo a água condensada presente nas linhas de gás, ou conter inúmeras espécies como nas águas de formação, por exemplo NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 e CaCO_3 (Ezuber, 2009).

O processo corrosivo pode ser agravado pela alta concentração de cloretos Cl^- que promovem a formação de pites. Entretanto, a solubilidade do CO_2 diminui com o aumento da concentração de Cl^- e outros sais (Carey, 2007; Nesic, 2007).

Nesic et al. (2007) pondera que à medida que o CO_2 dissolvido na água se hidrata, sofrendo o processo de dissociação, ocorre a formação de íons CO_3^{2-} e HCO_3^- . Assim, vários sais podem precipitar caso suas solubilidades sejam excedidas. Sendo que, o sal mais importante, formado no processo de corrosão por CO_2 do aço é o FeCO_3 .

Alguns íons minerais como Ca^{2+} e Mg^{2+} podem também conduzir à precipitação de filmes de produtos de corrosão e influenciar a suscetibilidade dos aços à corrosão uniforme durante a corrosão por CO_2 , porém existem poucos trabalhos que avaliam a influência do Ca e do Mg nos processos de corrosão por CO_2 e os resultados apresentam divergências quanto aos seus efeitos nas taxas de corrosão (Esmaeelly, 2013; Tavares, 2010; Ding, 2009; Zhao, 2009; Jiang, 2006; Zhang, 2006).

Em solução saturada de CO_2 à pressão de 2,5 MPa e à temperatura de 90°C, a adição de Ca e Mg reduziram as taxas de corrosão (medidas por perda de massa) do aço P110 nas primeiras 72h de imersão, e após esse tempo não houve diferenças significativas nas taxas de corrosão (Zhao et al, 2009).

Ding, Gão e Chen (2009) também estudaram o efeito do Ca, nas propriedades de corrosão por CO₂, em aço de gasoduto API 5L X65, por espectroscopia de impedância eletroquímica. Porém, estes autores, observaram o contrário de Zhao et al. (2009), pois verificaram que o Ca, aumenta a taxa de corrosão, especialmente na concentração de Ca²⁺ de 256 a 512 mg/L, o que foi atribuído ao tamanho de grão dos cristais de CO₃²⁻ e a perda da estrutura dos filmes de produtos de corrosão com o aumento da concentração de Ca²⁺.

A tendência da precipitação de FeCO₃ está relacionada com o fator de saturação (S), definido na equação 3.1 (Esmaeely, 2013; Zhang, 2012).

$$S = \frac{C_{Fe^{2+}} \cdot C_{CO_3^{2-}}}{K_{sp}} \quad (\text{Equação 3.1})$$

Onde, K_{sp} é o limite de solubilidade de FeCO₃, C_{Fe²⁺} é a concentração de Fe²⁺ e C_{CO₃²⁻} é a concentração de CO₃²⁻.

O crescimento do filme de FeCO₃ depende da taxa de precipitação (R_{FeCO₃}), descrita na equação 3.2. Quanto maior é a precipitação de FeCO₃, maior é a densidade e a espessura do filme (Johnson, Oelkers e Helgeson 1992).

$$R_{FeCO_3(s)} = \frac{A}{V} f(T) \cdot K_{sp} \cdot f(S) \quad (\text{Equação 3.2})$$

Onde, R_{FeCO₃} é a taxa de precipitação, S é a supersaturação da solução, K_{sp} é o limite de solubilidade do FeCO₃, T é a temperatura e A/V é a relação da área superficial do aço e do volume de eletrólito que ele está imerso.

O filme de produto de corrosão precipitado sobre a superfície do aço tende a ser compacto, aderente e protetor se a taxa de precipitação de FeCO₃ for igual ou maior que a taxa de corrosão. Do contrário, o filme precipitado tende a ser poroso, e não oferece proteção ao aço.

A equação 3.3 descreve a cinética de crescimento do filme e a conservação de massa do FeCO_3 (Nesic et al., 2003).

$$\frac{\partial C_{\text{FeCO}_3(s)}}{\partial t} = R_{\text{FeCO}_3(s)} - \text{Taxa de corrosão} \frac{\partial C_{\text{FeCO}_3(s)}}{\partial x} \quad \text{Equação 3.3}$$

onde, C_{FeCO_3} é a concentração de FeCO_3 (kmol/m^3), t é o tempo (segundos), x é a distância (metros) e $R_{\text{FeCO}_3(s)}$ é a taxa de precipitação do FeCO_3 .

3.3

Revestimento para controle da corrosão

A indústria petrolífera utiliza vários métodos para minimizar o processo de corrosão em estruturas, equipamentos e tubulações, entre os métodos de prevenção pode ser citado a substituição de materiais em aço carbono por ligas resistentes à corrosão, o uso de inibidores de corrosão, utilização de revestimento metálicos e revestimentos não metálicos (Lopez, 2003).

O fator econômico é essencial para a determinação dos métodos empregados para controle do processo corrosivo. Caso o custo de manutenção seja reduzido no uso de determinado método, este é o meio mais vantajoso para proteção contra a corrosão do equipamento ou da estrutura existente. Em qualquer caso, é necessário realizar um balanço econômico para estabelecer medidas de proteção ideais (Gentil, 2012).

Os revestimentos protetores metálicos e não metálicos são utilizados no cenário petrolífero com o objetivo de reduzir os custos operacionais devido a danos provocados nos equipamentos pela corrosão (Oliveira, 2008).

Os revestimentos protetores têm como função oferecer uma barreira química e/ou física contra o meio corrosivo, permitindo prevenir a deterioração provocada pelo processo corrosivo em equipamentos, e assim, aumentando a vida útil destes equipamentos (Oliveira, 2008).

A indústria do petróleo e a área petroquímica tem utilizado amplamente revestimentos protetivos a base de resina epóxi, pois estes apresentam baixo custo, facilidade de aplicação e alta resistência à corrosão (Helmut et al. 2015).

Jeon et al. (2013) estudaram a resistência a corrosão de uma resina epóxi do tipo Bisfenol A contendo 0,25%wt e 0,50%wt de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, os corpos de prova foram imersos em solução salina de 0,5 %wt de NaCl, e através de testes de arracamento (*Pull Off Test*), de testes cíclicos hidrotérmicos e de EIS concluíram que a adição de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPM) aumenta a resistência a arrancamento da resina epóxi, que a adição de NCPM altera a propriedade da superfície da resina epóxi de hidrofílica para hidrofóbica e que a difusão e a absorção de água foi menor na resina epóxi com adição de NCPM em relação a resina epóxi sem NCPM, a figura 3.5 mostra o gráfico do logarítmico neperiano da capacitância do revestimento pelo tempo de imersão.

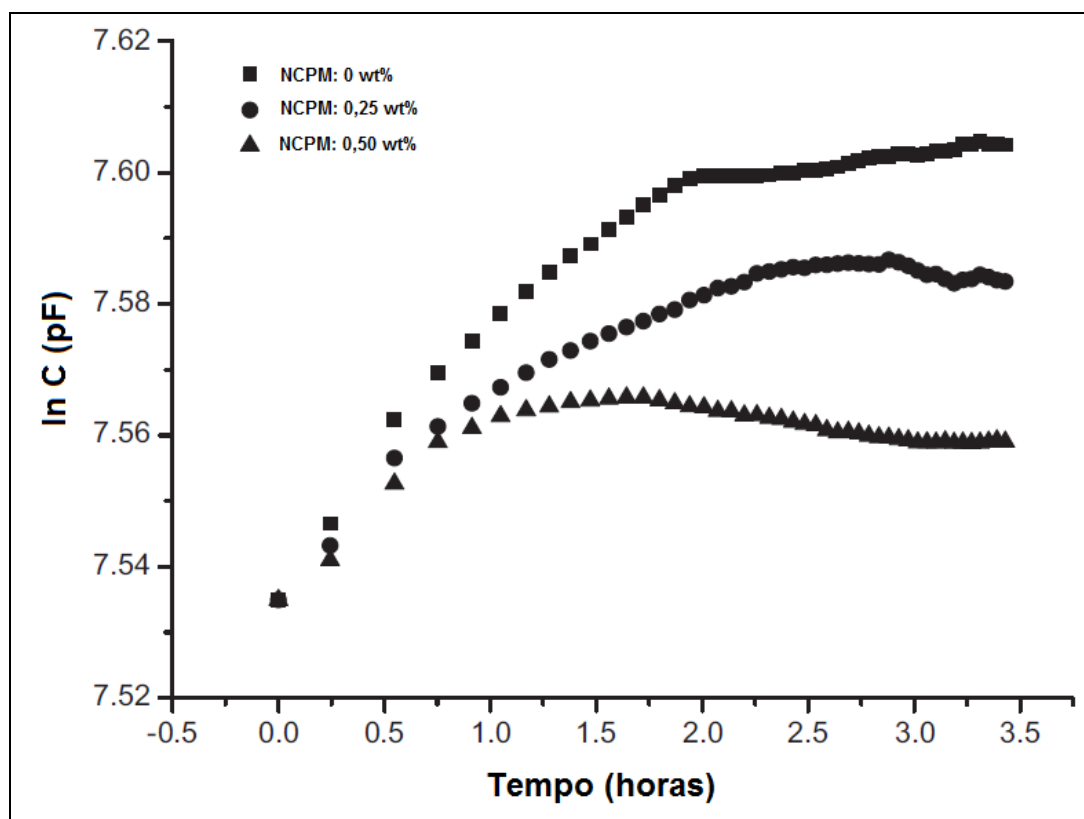


Figura 3.5: Curva de $\ln C$ x tempo do aço carbono revestido com resina epóxi sem e com adição de nanotubos de carbono de parede múltipla imerso em 0,5%wt de NaCl, Jeon et al., 2013.

Helmut et al. (2015) realizaram um estudo em uma resina epóxi NOVOLAC do tipo Bisfenol F para comparar as propriedades mecânicas e térmicas quando submetida a dois diferentes processos de cura. Foram utilizados dois processos de cura para a mesma resina, sendo um processo conhecido como bi-componente na forma de pó, e o outro processo com cura através de catalisador na forma líquida.

Os ensaios realizados foram o teste de adesão conforme norma ASTM D4541 e o térmico do revestimento por meio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Concluíram que o comportamento mecânico em relação ao arrancamento é influenciado pela forma de aplicação do revestimento, que a degradação do revestimento ocorreu na faixa de temperatura de 350 °C a 400 °C para ambos os processos de cura.

3.4

Nanotubos de carbono

Nanotubos de carbono (NC) são basicamente lâminas de arranjos atômicos de carbono em uma estrutura hexagonal (grafeno) acomodadas na forma cilíndrica, apresentando diâmetros na ordem de angstroms e comprimentos em centímetros. Pode-se definir dois tipos de NC: nanotubos de parede simples (NCPS), com uma única folha de grafeno conformada na forma cilíndrica e nanotubos de paredes múltiplas (NCPM), com um empilhamento de camadas concêntricas de lâminas de grafeno no formato cilíndrico com um espaço entre as lâminas de aproximadamente 0,34 nm (Garima et al., 2015; Suave, 2008; Herbst et al., 2004; Wang, 2006).

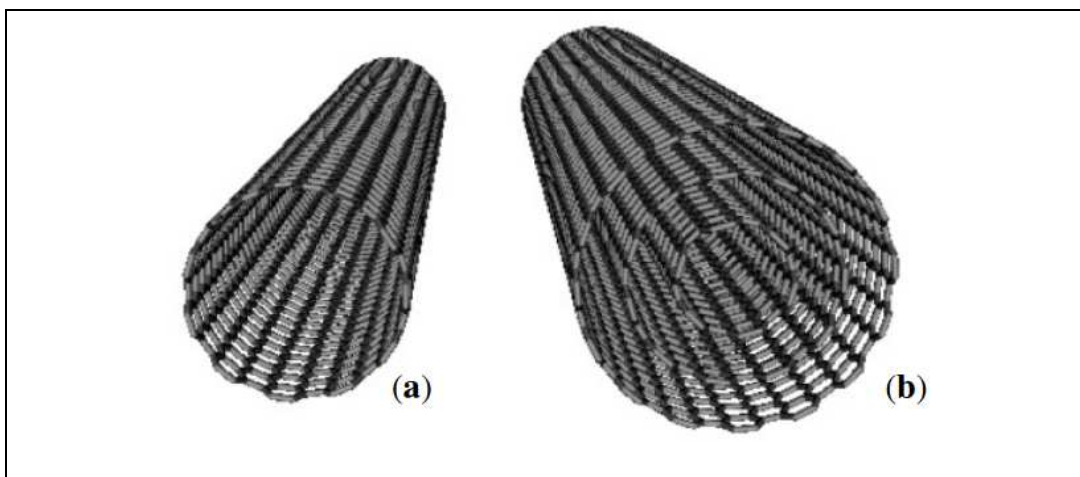


Figura 3.6: Classificação dos nanotubos de carbono: (a) nanotubo de carbono de parede simples (NCPS) e (b) nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPM) (Suave, 2008).

O arranjo atômico dos nanotubos de carbono influencia as propriedades mecânicas e elétricas, ou seja, podem ser metálicos ou semicondutores dependendo do arranjo atômico. Na verdade há 3 (três) tipos de arranjos atômicos:

zigzag, armchair e chiral (figura 3.7) , sendo a orientação e a magnitude do vetor Chiral que definem a morfologia dos nanotubos de carbono (Garima et al., 2015; Suave, 2008; Herbst et al., 2004; Wang, 2006).

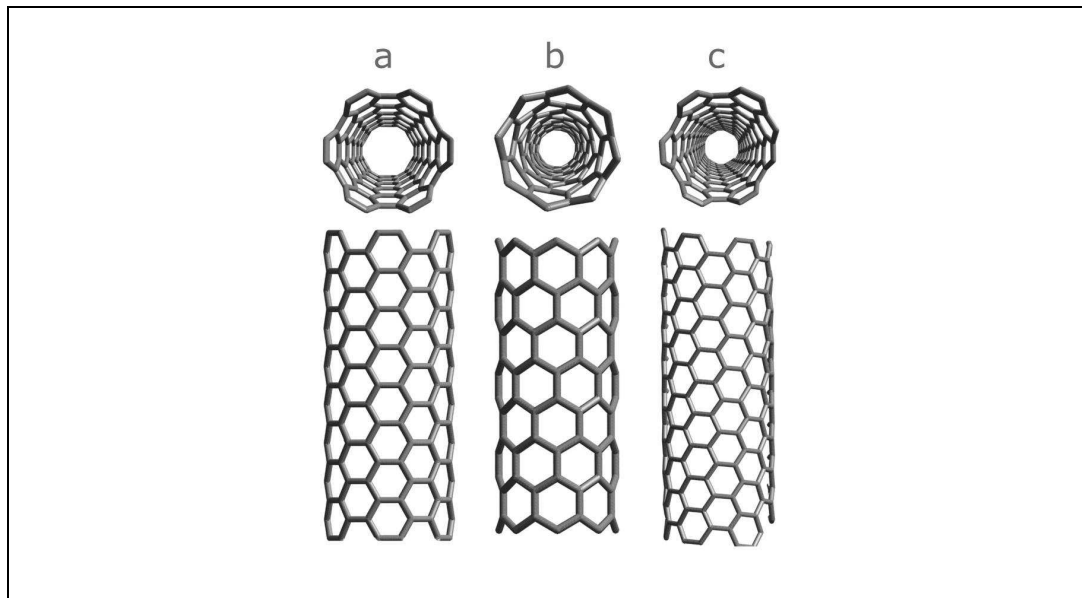


Figura 3.7 - Mostra os três tipos de arranjos atômicos dos nanotubos (a) armchair, (b) zig-zag , e (c) chiral. Fonte: CNT Composites, <https://sites.google.com/site/cntcomposites/structure-of-cnts>.

Considerando que um vetor pode ser definido por 2 (dois) números inteiros (n , m) e por vetores unitários (\hat{a}_1 e \hat{a}_2), o vetor Chiral é especificado como $C = n.\hat{a}_1 + m.\hat{a}_2$, sendo os números inteiros denominado índices de Hamada e \hat{a}_1 , \hat{a}_2 são os vetores unitários da rede hexagonal (Suave, 2008; Herbst et al., 2004).

Os valores dos números inteiros (n , m) definem a morfologia dos NC e suas propriedades mecânicas e elétricas, para $n = m$ obtém-se a configuração armchair, n ou $m = 0$ obtém-se a zig-zag e $n \neq m \neq 0$ obtém-se a chiral (figura 3.8.). Quando n e m são múltiplos de 3, o NC tem comportamento metálico, caso contrário adquire comportamento semicondutor, assim na configuração armchair é metálico e nas configurações zig-zag e chiral adquirem comportamentos metálicos ou semicondutores (Suave, 2008; Herbst et al., 2004).

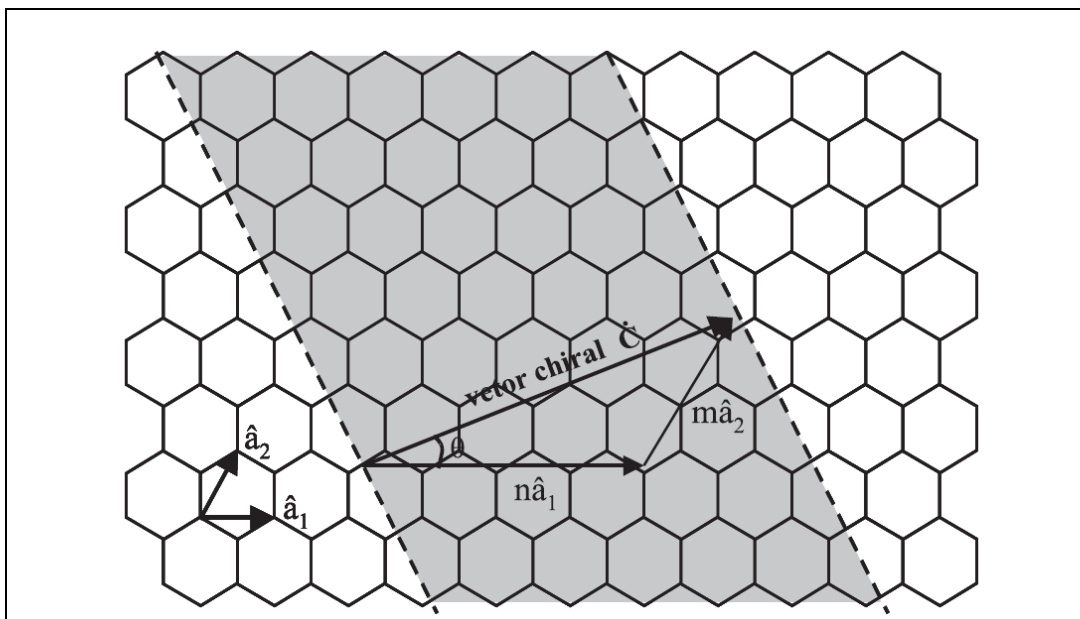


Figura 3.8: Vetor chiral (C) que define sítios cristalográficos em uma rede hexagonal (Fonte: Herbst et al., 2004).

3.4.1

Síntese dos nanotubos de carbono

As técnicas empregadas para a síntese de nanotubos de carbono são a deposição química de vapor (*Chemical Vapour Deposition*), a descarga de arco elétrico (*Arc Discharge*) e a ablação a laser (*Laser Ablation*).

No método de descarga de arco elétrico, os NC são formados pela descarga de plasma entre dois eletrodos de grafite, um anodo e o outro o catodo, com intensidade de corrente de 100 A e tensão entre 20 a 30 V, em atmosfera contendo gás hélio. A formação de NC aumenta com o aumento da pressão do gás hélio e são depositados na extremidade do catodo e sobre as paredes da câmara. Neste método, com a utilização de vapores orgânicos também ocorre o aumento da taxa de formação de NC (Garima et al., 2015; Wang, 2006; Journet et al., 1997).

No método da ablação a laser, grafite é dopado com pequenas quantidades de Co e Ni e então vaporizado com feixe de laser em um ambiente com temperatura entre 800 e 1200 °C pressurizado com argônio, durante este processo o grafite vaporizado condensa sobre um coletor que se encontra com temperatura mais baixa. Para aumentar a taxa de formação dos NC, alguns pesquisadores utilizam feixe de laser duplo aumentando assim a vaporização do grafite (Garima et al., 2015; Wang, 2006).

No método da deposição química na fase vapor, compostos voláteis de carbono ou gases contendo hidrocarbonetos são pressurizados em uma câmara, cujo interior contém um substrato metálico previamente coberto com nanopartículas metálicas e aquecido a temperaturas de 500 a 1000°C, estas nanopartículas atuarão como sítios para nucleação e crescimento dos NC (Garima et al., 2015; Wang, 2006).

Os processos descritos apresentam o inconveniente de gerar carbono amorfo acompanhados de nanopartículas metálicas dos catalisadores, entretanto, o método da deposição química na fase vapor possibilita a formação de maiores quantidades de NC com baixo teor de impurezas devido ao maior controle das condições de síntese (Herbst et al., 2004).

O método da deposição eletroforética (electrophoretic deposition - EPD) também é utilizado para produzir depósitos uniformes de NCPM sobre substratos de aço inoxidável. Nesta técnica obtém-se um revestimento homogêneo de NC com controle da espessura, até 10 µm, através da variação da tensão e do tempo de deposição, com a vantagem de poder ser aplicada a geometrias complexas (Thomas, 2005).

3.4.2

Nanocompósitos de matriz polimérica e reforço de nanotubos de carbono

Os NC são incorporados na matriz polimérica com a função de reforço estrutural, ampliando assim as propriedades mecânicas, elétricas e térmicas do compósito. Para a dispersão homogênea dos NC na matriz polimérica é necessário otimizar os meios de adesão e interação entre a matriz e o reforço (Garima et al., 2015; Herbst et al., 2004). Os NC também agem como uma barreira física entre o substrato metálico e o meio corrosivo através do preenchimento de microporos e de falhas na matriz polimérica, além de aumentar a adesão ao substrato (Jeon et al., 2013).

Atualmente a produção comercial de NC utiliza os seguintes processos: mistura de soluções, processos de fusão de polímeros e polimerização *in situ* (Garima et al., 2015; Spitalsky et al., 2010).

Durante o processo de produção de nanocompósito, é realizada a mistura de soluções, as quais consistem na combinação de um polímero e de NC com um solvente, que ao evaporar forma filmes do nanocomposito sobre a superfície do substrato. Entretanto, neste método há a limitação da solubilidade do polímero no solvente e a ocorrência de aglomeração dos NC devido à alta área de superfície de cada nanotubo e as forças de ligação de Van der Waals entre eles.

No processo de fusão, um polímero termoplástico é fundido e misturado com os nanotubos. A dispersão dos NC é obtida através das técnicas de extrusão e moldagem por injeção. Portanto, a viscosidade do termoplástico é um fator limitante deste processo pois pode impedir que a dispersão dos NC seja uniforme.

A técnica da polimerização *in situ* é utilizada quando os nanotubos são adicionados a um polímero e este é insolúvel e instável termicamente, de modo que o nanocomposito não podem ser fabricados pelos processos de fusão nem de mistura. A técnica de polimerização *in situ* obtém bons coeficientes de dispersão e melhores interações entre os nanotubos e a matriz polimérica, pois permite a inserção dos NC na matriz dos monômeros e depois o processo de polimerização continua de forma convencional (Garima et al., 2015; Spitalsky et al., 2010).

3.4.3

Funcionalização dos Nanotubos de Carbono

As propriedades mecânicas do nanocomposito são influenciadas principalmente pela dispersão dos NC na matriz polimérica e pela ligação interfacial entre a parede do NC e os aglomerados funcionais do polímero. A eficiência da dispersão está relacionada com a grande área de superfície dos NC ($> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) e a forte ligação oriunda das forças de Van der Waals. Devido a essas características, os NC possuem a forte tendência de formar aglomerados que prejudicam a dispersão pela matriz. Duas abordagens utilizadas para melhorar a dispersão e a ligação interfacial são a funcionalização covalente e a funcionalização não covalente (Garima et al., 2015; Spitalsky et al., 2010; Gojny et al., 2004).

A funcionalização covalente consiste na ligação covalente entre os átomos de carbono dos nanotubos a outras aglomerações funcionais do polímero. A ligação covalente ocorre nas paredes laterais, nos defeitos e nas extremidades dos

NC por serem regiões mais reativas. Estes defeitos e extremidades também são funcionalizados por oxidação, neste caso a oxidação dos NC ocorre a alta temperatura, na presença de ar e utilizando ácidos fortes ou agentes oxidantes tais como HNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$, H_2O_2 .

Os NC funcionalizados serão utilizados em outras reações. Assim, devido à ligação de grupos polares, a natureza dos NC funcionalizados muda de hidrofóbica para hidrofílica. Devido a esta natureza hidrofílica, os NC podem criar interações fortes com a matriz polimérica. Este método tem o inconveniente de alterar as propriedades estruturais dos NC (Garima et al., 2015; Spitalsky et al., 2010).

Além de uma boa dispersão, é importante manter a integridade das paredes dos NC para que estes possam promover um reforço eficaz na matriz polimérica. Muito embora esta interação seja incrementada com a funcionalização química, a funcionalização covalente pode destruir a estrutura atômica do nanotubo resultando no encurtamento do comprimento ou no desarranjo cilíndrico dos NC. Geralmente o comprimento dos NC são da ordem de 500 nm a 1 mm, mas alguns pesquisadores observaram que para comprimentos mais baixos os NC não conseguem transferir as suas propriedades de rigidez ou resistência mecânica para a matriz polimérica.

A funcionalização não covalente é utilizada para melhorar a dispersão na matriz polimérica evitando alterar a estrutura atômica dos NC, para isso moléculas são envolvidas ao redor dos NC, de modo que este nanotubo se torne compatível com a matriz polimérica. A funcionalização não covalente promove a união das moléculas através de ligações de Van der Waals entre as aglomerações planares e as paredes dos NC, que pode não ser eficiente para a transferência das tensões entre o NC e a matriz polimérica, por outro lado, como não ocorre a modificação da estrutura do NC suas propriedades mecânicas são mantidas (Garima et al., 2015; Spitalsky et al., 2010; Suave, 2008).

Outra técnica utilizada para dispersar os NC é o emprego do ultrassom para esfoliar os aglomerados de NC e dispersá-los na matriz com a ajuda de solventes, entretanto, há efeitos deletérios nesta técnica como: a ruptura dos NC ocasionando a redução do comprimento efetivo e a degradação do polímero com a redução das propriedades mecânicas caso o tempo de aplicação do ultrassom se torne prolongado (> 2 minutos) (Suave, 2008; Gojny et al., 2004).

3.4.4

Propriedades dos Nanocompositos com Nanotubos de Carbono em Matriz Polimérica

Os NC são utilizados como reforço de nanocompositos devido às suas excelentes propriedades mecânicas, tais como alta razão de aspecto, elevada resistência mecânica, módulo de Young alto e baixa densidade. Os nanocompositos tem suas propriedades físicas aumentadas com a adição de NC na matriz polimérica, mesmo quando essa adição é de baixos teores em peso (Garima et al., 2015).

Qian et al. (2000) adicionaram 1 wt% de NCPM em poliestireno e obtiveram no nanocomposito um aumento no módulo de elasticidade 36-42% e de tensão de ruptura de 25%, respectivamente. Foram observadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) a nucleação das trincas em áreas com baixa densidade de NC e essas trincas propagaram ao longo das interfaces dos NC. Biercuk et al. (2002) adicionaram 2 wt% de NCPS em epóxi e observaram um aumento de 3,5 vezes na dureza do nanocomposito sem a necessidade de funcionalização.

Entretanto, há estudos que demonstram que com o aumento do teor de NC em peso na matriz polimérica, pode ocorrer a redução das propriedades mecânicas do compósito, às vezes para valores abaixo dos obtidos pelo polímero estrutural puro. Garima et al (2015) estudaram o efeito do aumento do teor de NCPM em um nanocomposito com policarbonato, e observaram que compósitos contendo até 1 wt% de NC apresentam aumento de 4,5% na resistência mecânica, porém com o aumento do teor de NC houve uma redução significativa da resistência mecânica do nanocomposito.

Demoner (2017) investigou o desempenho de um revestimento polimérico comercial com adição de nanotubos de carbono que revestiu corpos de prova de aço carbono AISI 1020 imersos em solução salina de 3% de NaCl saturada com CO₂ a uma pressão de 75 bar e nas temperaturas de 50 °C e 100 °C com duração de 15 e 30 dias. O estudo do comportamento do revestimento e da superfície das amostras foi realizado através de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e técnicas eletroquímicas como RPL e EIS. Foi constatado que o revestimento atingiu o desempenho mais favorável na condição de ensaio de 15

dias a 50 °C pois apresentou os maiores valores de resistência a polarização (R_p), que o revestimento não protegeu efetivamente o aço em todas as condições estudadas e que a 30 dias e 100 °C a camada precipitada no metal se apresentou compacta e aderente, devido a maior temperatura e tempo de imersão.

3.5

Revestimento de resina epóxi NOVOLAC

As resinas epóxi são empregadas como revestimentos anticorrosivos ou elemento aglutinante em vários segmentos industriais, pois são polímeros termoestáveis que demonstram boa adesão em substratos metálicos, estabilidade química e dimensional e fácil aplicação. Como inconveniente, as resinas epóxi são hidrofílicas, possuem baixa estabilidade térmica, baixa tenacidade, baixa resistência mecânica e são degradadas quanto expostas, sem pigmentos protetores, à radiação solar. Por ser hidrofílicas, as resinas epóxi absorvem água do meio em que estão imersas, a água permeia pela matriz e se aloja na interface entre o substrato metálico e o revestimento ocasionando a corrosão do metal e consequente delaminação do revestimento (Rocha et al., 2017; Shu-Yong et al., 2002).

Os dois fatores que determinam a absorção de água pela resina epóxi são a quantidade e tamanho de vazios e microfissuras que servem de passagem da água e a interação química entre as moléculas da água e os grupos polares da resina. Com o objetivo de melhorar as características anticorrosivas, a estrutura das matrizes de epóxi é alterada com a adição de nanopartículas inorgânicas (SiO_2 , ZrO_2 , etc) para completar estes vazios e microfissuras e atuar como barreira física ao meio (Rocha et al., 2017).

O aumento da cadeia polimérica pode ser alcançado através da alteração da estrutura do polímero, com o objetivo de aprimorar as propriedades físicas e químicas dos polímeros termofixos, neste caso das resinas epóxi. Como exemplo, para o aumento da resistência à corrosão, resistência a solventes ou mesmo a redução das características hidrofílicas da resina, pode-se adicionar polisiloxanos elásticos à cadeia polimérica (Rocha et al., 2017).

O uso de resina termofixa de base epóxi é comumente utilizada em aplicações industriais e de engenharia, como por exemplo, em revestimentos de

tanques de armazenamento e dutos de condução de hidrocarbonetos. Portanto, é essencial que as resinas epóxi comerciais tenham suas propriedades aprimoradas através de diversas formulações. Por apresentar maiores ligações cruzadas (ramificações), dureza elevada e maior resistência térmica, a resina a base de Bisfenol F, conhecida comercialmente como resina NOVOLAC, são frequentemente utilizadas como revestimento anticorrosivo nas aplicações industriais citadas (Moreira, 2009).

A estrutura química da resina epóxi do tipo Bisfenol F, também conhecida como NOVOLAC, é apresentada na figura 3.9 (Helmut et al., 2015).

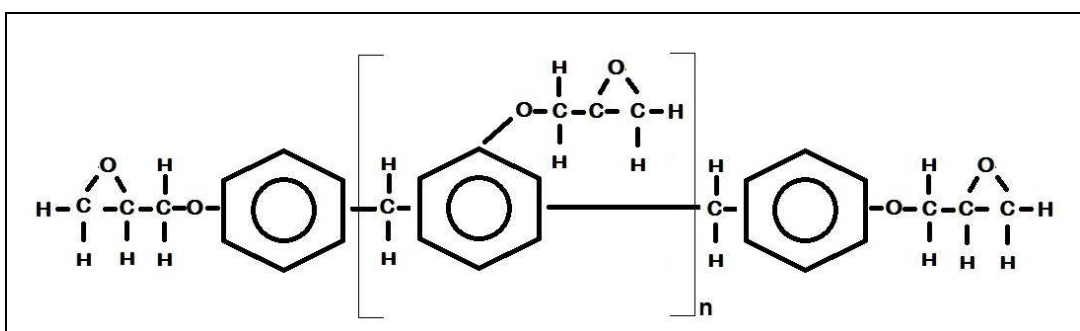


Figura 3.9 - Estrutura química da resina epóxi NOVOLAC, adaptado de Helmut et al., 2017.

Rocha et al. (2017) realizaram uma série de experimentos com corpos de prova em aço carbono 1020 jateados com areia até a condição de metal quase branco, sendo que alguns corpos de prova foram revestidos com “tinta base úmida” curada com catalisador ácido, denominada AM9, e com a “tinta modificada com AMS-base úmida-1” denominada AM11. Os corpos de prova brancos (jateados) e os revestidos foram imersos em uma solução salina aerada de 0,5 mol/L de NaCl, na pressão atmosférica e na temperatura ambiente e com pH de 5,8. A figura 3.10 apresenta as curvas de polarização obtidas e foi verificado que para os aços revestidos os potenciais de corrosão (E_{corr}) eram maiores e as densidades de corrente ($J_{corr} = 1 \times 10^{-8} \text{ mA/cm}^2$) eram menores que para o aço carbono sem revestimento ($J_{corr} = 1 \times 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$).

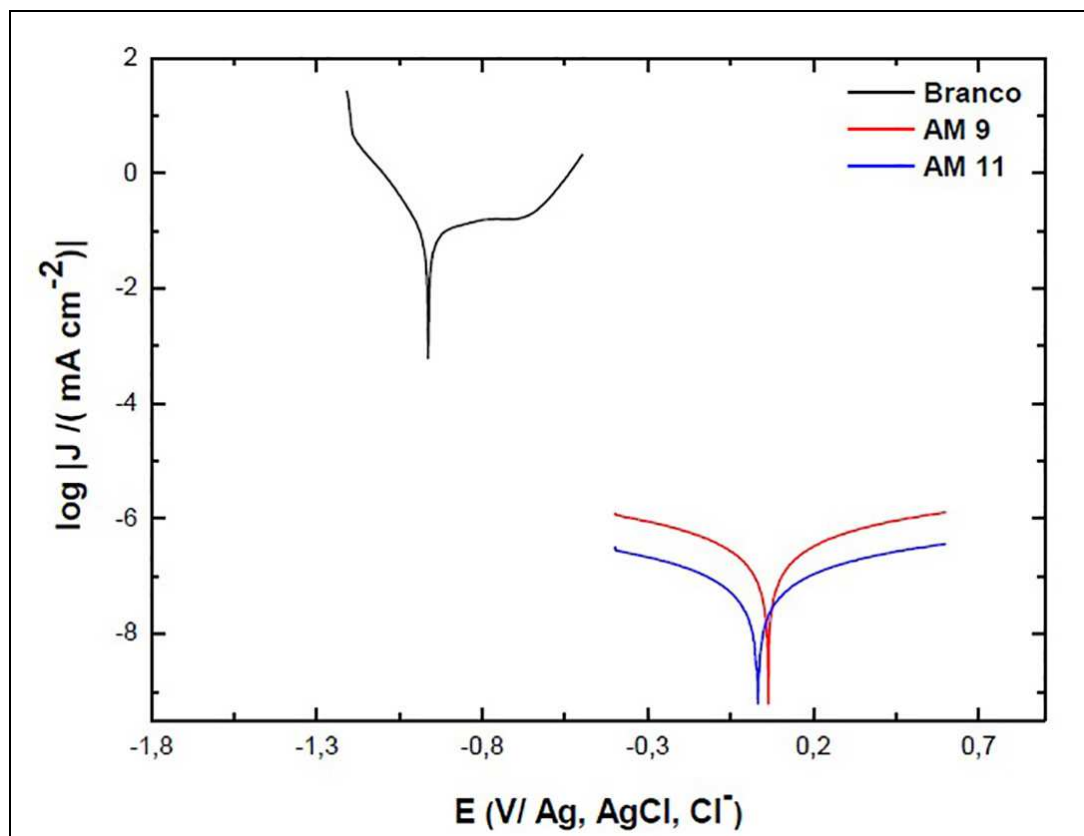


Figura 3.10. Gráfico das curvas de polarização das superfícies de aço carbono 1020 sem revestimento (Branco) e para os aços carbono revestidos com a “Tinta base úmida” curada com catalisador ácido (AM9) e com a “Tinta modificada com AMS-Base úmida-1” (AM11) em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹. (Rocha et al., 2017).

4

Materiais e métodos

4.1.

Materiais

Foi utilizado o aço AISI 1020 cuja composição química está mostrada na tabela 4.1, os valores estão em percentual e foram obtidos através de espectroscopia de fluorescência de raios-X (DRX), com o emprego de um instrumento móvel do fabricante Bruker.

Tabela 4.1 - Composição química em percentual do aço AISI 1020.

Material	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	Fe
AISI 1020	0,20	0,06	0,48	-	0,04	-	0,09	-	0,01	0,02	Bal.

Foram produzidos corpos de prova com dimensões de 40 mm no comprimento por 15 mm na largura e 3 mm na espessura, obtendo-se uma área superficial de 15,2294 cm², conforme figura 4.1, a partir de uma barra chata trefilada de aço carbono AISI 1020. Foram utilizados dois tipos de revestimentos poliméricos, onde um conjunto de amostras recebeu um revestimento comercial polimérico com adição de nanotubos de carbono e em um outro conjunto de corpos de prova foi aplicado o revestimento epóxi NOVOLAC. Por questões de sigilo, não poderá ser mencionada a marca do revestimento com adição de nanotubos de carbono.

Os revestimentos atuam como uma barreira física entre o substrato metálico e o meio corrosivo, de forma a mitigar ou reduzir o processo corrosivo, assim aumentando o ciclo de vida do material e reduzindo os custos de manutenção do equipamento ou estrutura.

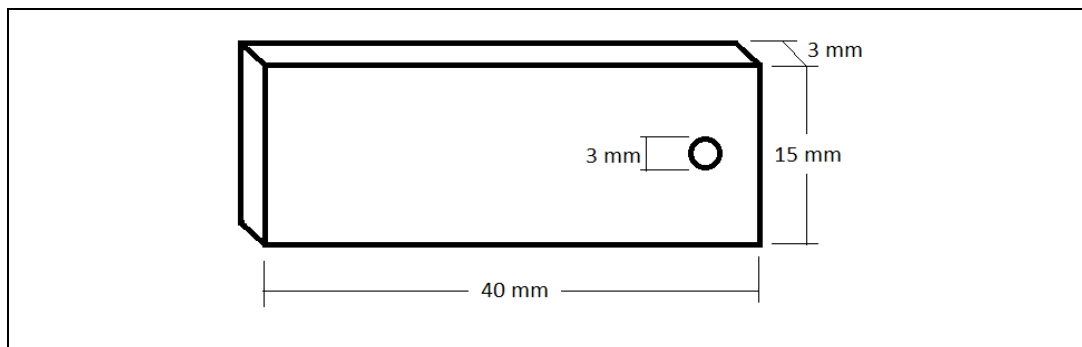


Figura 4.1 – Imagem das dimensões dos corpos de prova de aço AISI 1020.

Para os ensaios eletroquímicos e gravimétricos foram preparados corpos de prova do aço AISI 1020 sem revestimento e com o revestimento polimérico comercial e com o revestimento de resina epóxi NOVOLAC, conforme Figura 4.2.

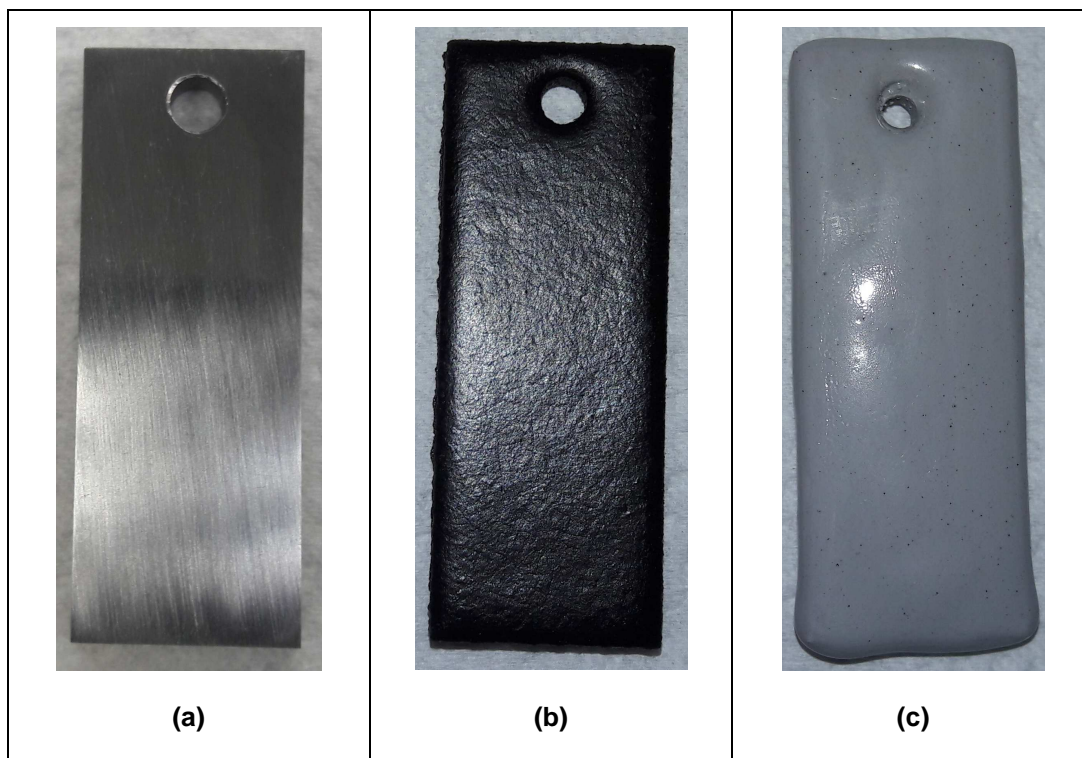


Figura 4.2 – Imagem da superfície dos corpos de prova de aço AISI 1020, (a) sem revestimento, (b) com revestimento polimérico com adição de nanotubos de carbono e (c) com revestimento de resina epóxi NOVOLAC.

Os corpos de prova foram usinados nestas dimensões para que estes sejam suportados no interior das autoclaves dos ensaios eletroquímicos e gravimétricos, pois há a necessidade de mantê-los imersos em solução salina durante todo o tempo dos ensaios.

4.1.1.

Testes de adesão dos revestimentos

A adesão do revestimento comercial com adição de nanotubos de carbono e do revestimento de resina epóxi NOVOLAC sobre o aço AISI 1020 foi avaliada através do teste de *pull-off* conforme Norma ASTM D4541-09, empregando o instrumento portátil de medição de adesão da marca Patti, Figura 4.3.

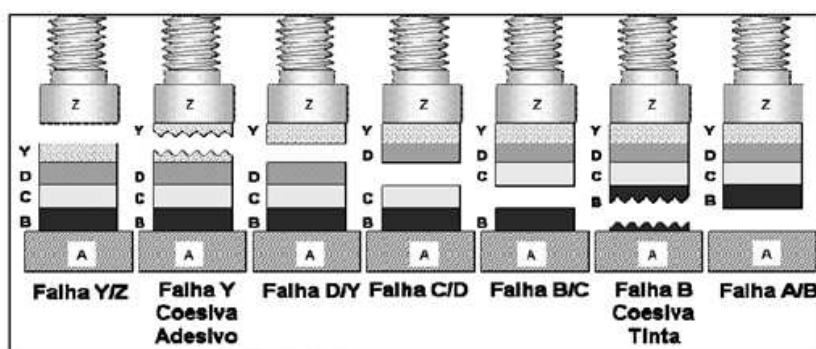


Figura 4.3 – Imagem do instrumento medidor de espessura, marca Elcometer.

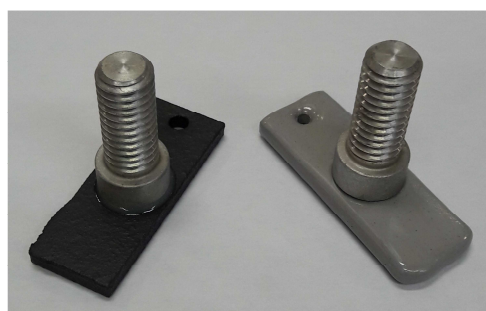


Figura 4.4 – Imagem do instrumento portátil de medição de adesão do revestimento, marca Patti.

O teste de *pull-off* baseia-se em colar um pino roscado metálico em uma das faces do revestimento e exercer uma força trativa no pino com o objetivo de desprende-lo. O objetivo do teste é obter o valor da força trativa aplicada no pino até a ruptura e analisar o tipo de falha apresentada no corpo de prova. Para este teste é necessário relatar a localização da falha de adesão, isto é, se o desprendimento ocorreu entre o substrato metálico e o revestimento (A/B) ou entre a primeira demão de revestimento e a segunda (B/C) ou entre a segunda demão do revestimento e a cola (C/Y) ou entre o pino e a cola (Y/Z), conforme mostrado na Figura 4.5. Nestes testes também serão obtidos os valores da tensão de ruptura em MPa, este teste é realizado conforme norma ABNT NBR 15877



(a)



(b)

Figura 4.5 – Imagens (a) do esquema das camadas suscetíveis ao rompimento conforme norma ABNT NBR 15877 e (b) dos pinos colados aos corpos de prova.

4.2.

Metodologia

4.2.1.

Caracterização Microestrutural

Como a microestrutura influencia as propriedades mecânicas do aço carbono, inclusive a resistência à corrosão por CO₂, foi realizado a caracterização microestrutural do aço carbono AISI 1020 de forma a relacionar os produtos de corrosão com o substrato metálico no caso de falha de uns dos revestimentos.

A análise microestrutural foi realizada conforme os procedimentos e especificações das normas ASTM E-3 e ASTM E-407, portanto, as amostras foram lixadas com lixas com granulometria de 320 a 1200 e água como lubrificante. e em seguida submetidas a polimento com pasta de diamante na sequência de 6 µm, 3 µm e 1 µm, utilizando álcool etílico como lubrificante, e por fim secadas com jato de ar quente. E em seguida atacadas com Nital 2% por 10 segundos.

4.2.2.

Sistema Gravimétrico

Os ensaios eletroquímicos e gravimétricos foram realizados em um sistema que é apresentado esquematicamente na Figura 4.6. As linhas de gases N₂ e CO₂ são de aço inoxidável e independentes, as autoclaves são posicionadas no interior do banho termostático de forma que a temperatura dos ensaios permaneça constante e também são utilizadas autoclaves de vidro para transferência da solução (vasos de transferência).

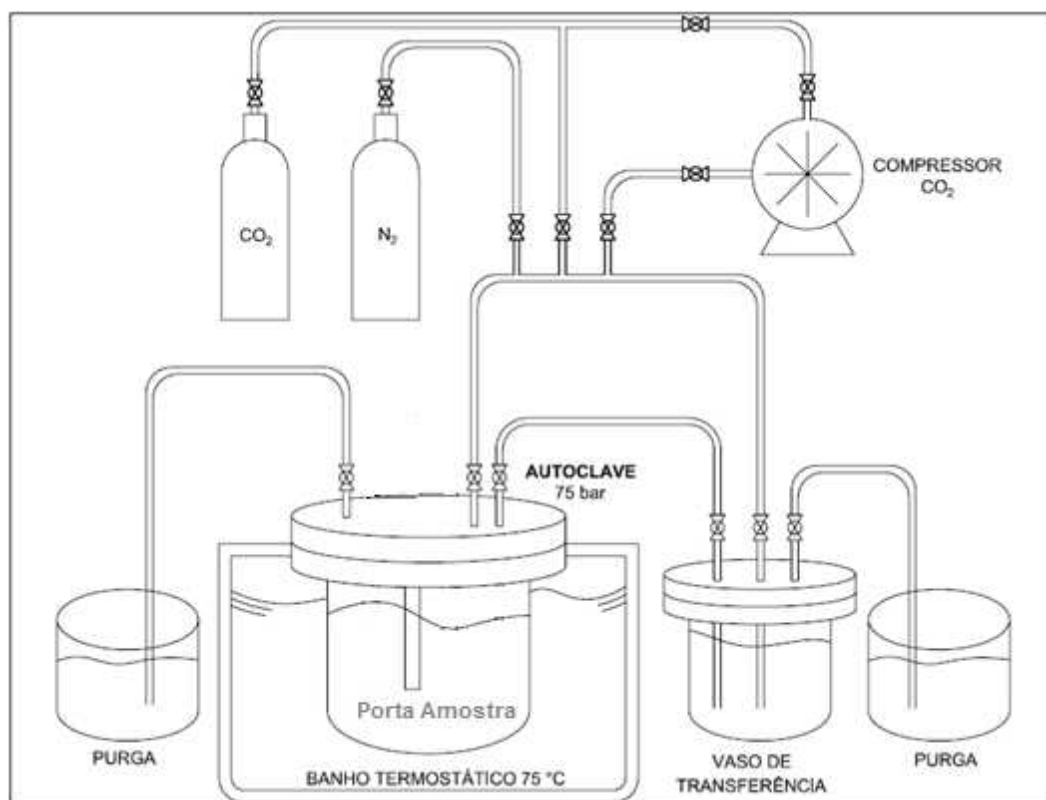


Figura 4.6 – Imagem esquemática da aparelhagem dos ensaios gravimétricos.

Para os ensaios gravimétricos foram utilizadas duas autoclaves (Autoclave 1 e Autoclave 2, Figura 4.7) fabricadas em aço inoxidável 316L, pressão máxima de trabalho de 200 bar e volume unitário de 1200 ml. Para a realização dos ensaios foram instalados em cada autoclave: uma válvula esfera para a entrada da solução, uma válvula agulha para a entrada do gás, uma válvula agulha para purga, uma válvula de segurança para alívio de pressão - PSV (Pressure Safety and Relief Valve), um poço para termopar e um manômetro.

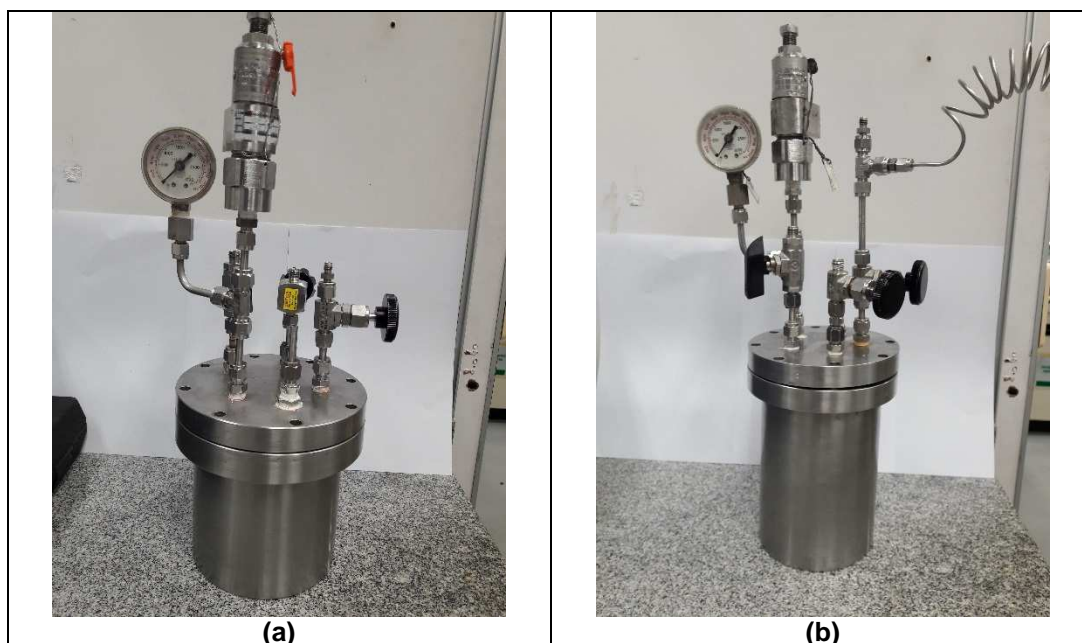


Figura 4.7 – Imagem das autoclaves para ensaios gravimétricos, autoclave 1 (a) e autoclave 2 (b)

No interior de cada autoclave para os ensaios gravimétricos, está instalada na parte inferior da tampa uma haste de peek para posicionamento de quatro corpos de prova, um tubo fechado para colocação do termopar e um tubo para entrada de solução, Figura 4.8.

Nos ensaios gravimétricos, os corpos de prova foram utilizados para as seguintes finalidades: um corpo de prova para a análise de variação de massa, um corpo de prova para analisar a composição das camadas dos produtos da corrosão através do DRX e os dois corpos de prova restantes foram utilizados para caracterização por MEV a morfologia e a espessura das camadas formadas na superfície, assim como avaliar a seção transversal dos corpos de prova.

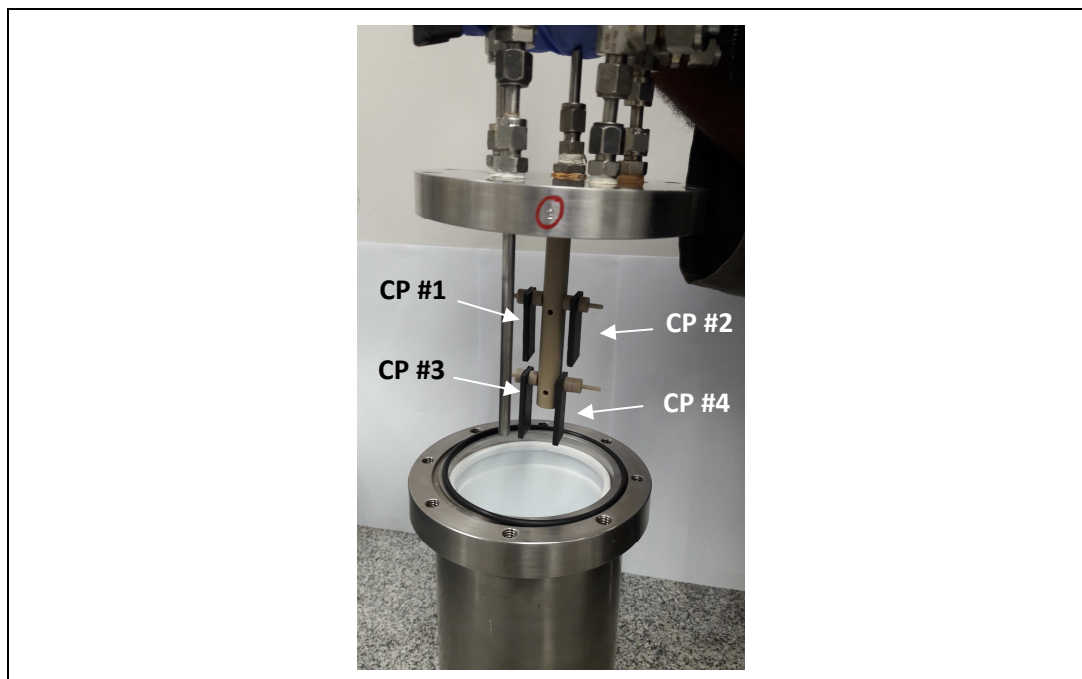


Figura 4.8 – Imagem do posicionamento dos corpos de prova dentro da autoclave para ensaio gravimétrico.

Para a transferência da solução salina saturada com CO_2 para dentro das autoclaves, foram utilizados vasos de transferência de vidro com volume unitário de 3000 ml, Figura 4.9, sendo que para cada autoclave foi utilizado um vaso de transferência.

Estes vasos de transferência possuem na parte superior uma tampa de teflon com sistema de fechamento roscado em alumínio, na tampa estão instalados: 1 (uma) válvula agulha para entrada de gás, 1 (uma) válvula esfera para transferência de solução salina, 1 (uma) válvula agulha para purga e 1 (um) manômetro, as tubulações e válvulas são fabricadas em perfluoroalcóxido (PFA).

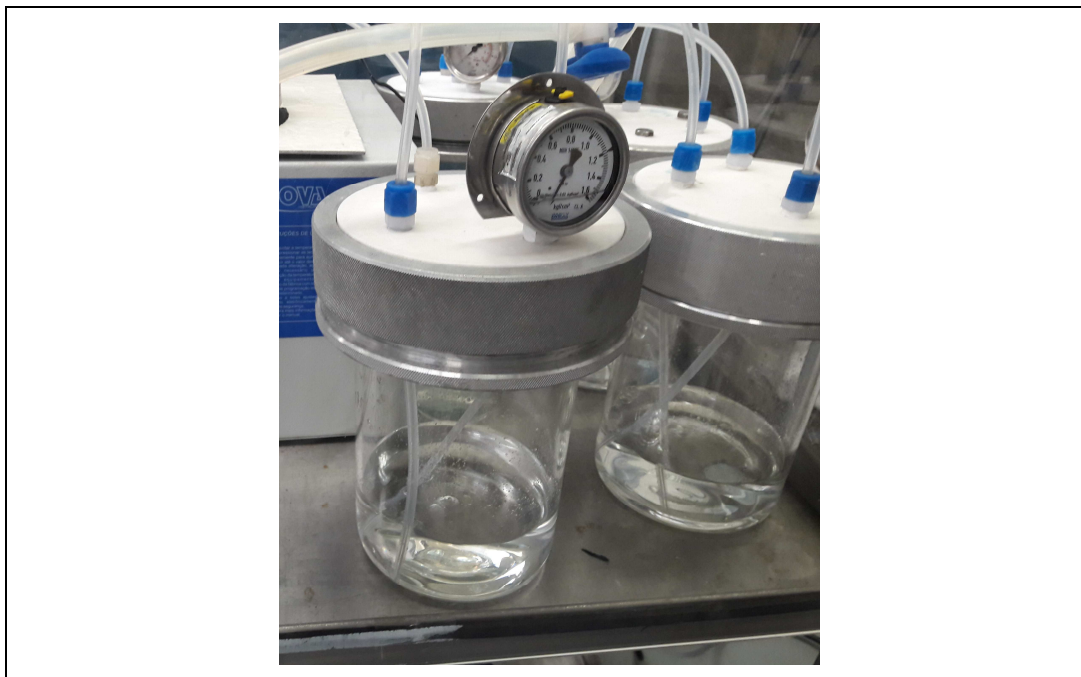


Figura 4.9 – Imagem dos vasos de transferência da solução salina saturada com CO₂.

4.2.3.

Sistema eletroquímico

A aparelhagem empregada para a execução dos ensaios eletroquímicos é apresentada esquematicamente na Figura 4.10, para os ensaios eletroquímicos foram necessários utilizar 3 (três) eletrodos por autoclave, os eletrodos foram fabricados em aço inoxidável revestidos com *peek* e foram dispostos nas tampas das autoclaves, sendo: 1 (um) eletrodo conectado ao corpo de prova (eletrodo de trabalho), 1(um) conectado no fio de platina (contra eletrodo) e outro conectado ao *hastelloy* (eletrodo de referência).

As autoclaves nas quais foram instalados os eletrodos são semelhantes às autoclaves mostradas na Figura 4.12, e foram empregadas 2 (duas) autoclaves.

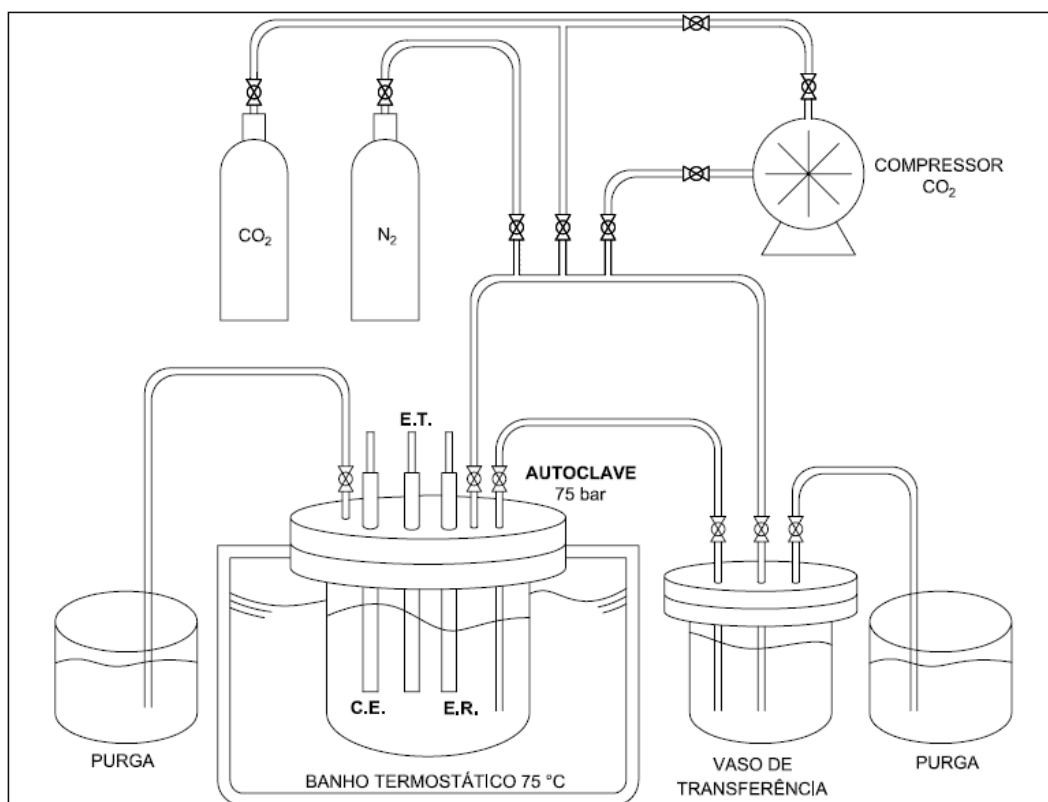


Figura 4.10 – Diagrama esquemático da aparelhagem utilizada no sistema eletroquímico.

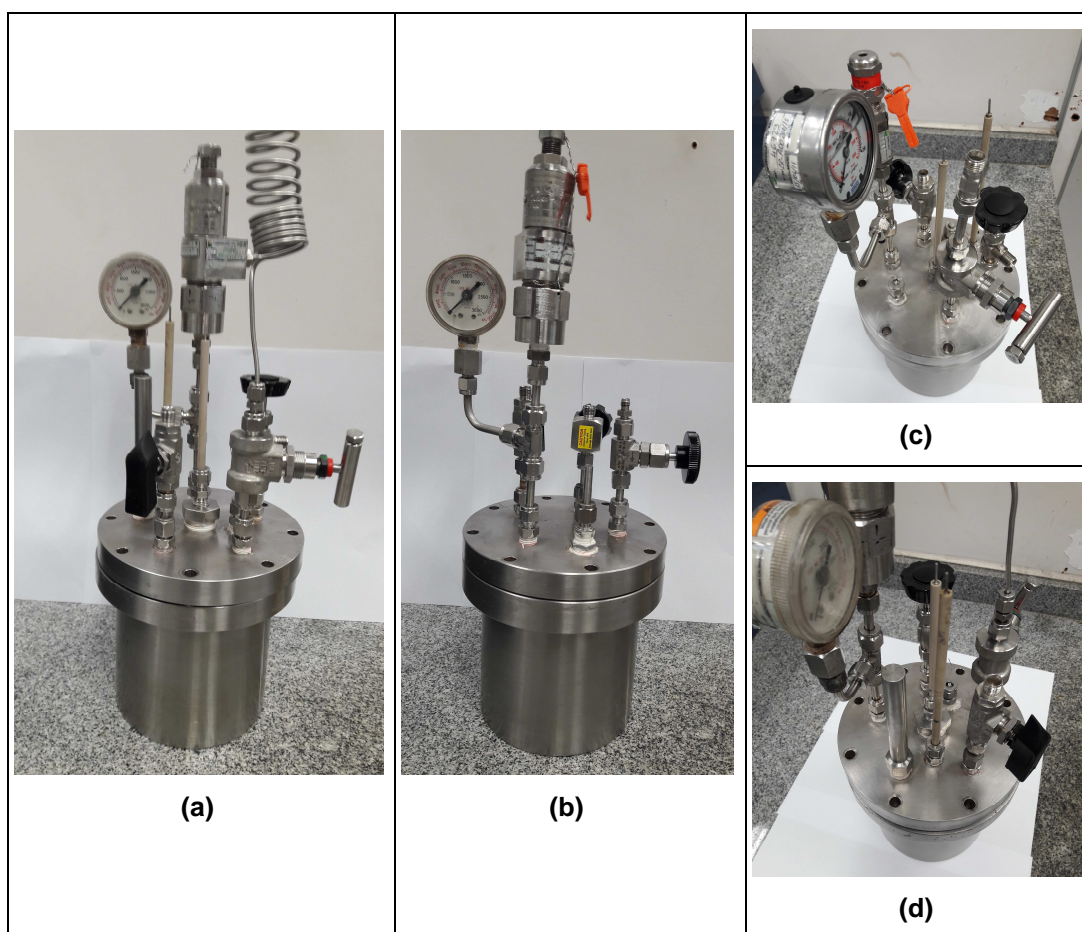


Figura 4.11– Imagens das autoclaves para ensaios eletroquímicos, autoclave 1 (a), autoclave 2 (b), vista da tampa da autoclave 1 (c) e vista da tampa da autoclave 2 (d).

Em cada autoclave para o ensaio eletroquímico, foi empregado apenas um corpo de prova fixado no eletrodo de trabalho e utilizado o software *Parallel 4 Version 5* da *ACM Instruments* para aquisição dos dados eletroquímicos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), Resistência a Polarização Linear (RPL) e Curvas de Polarização Tafel.

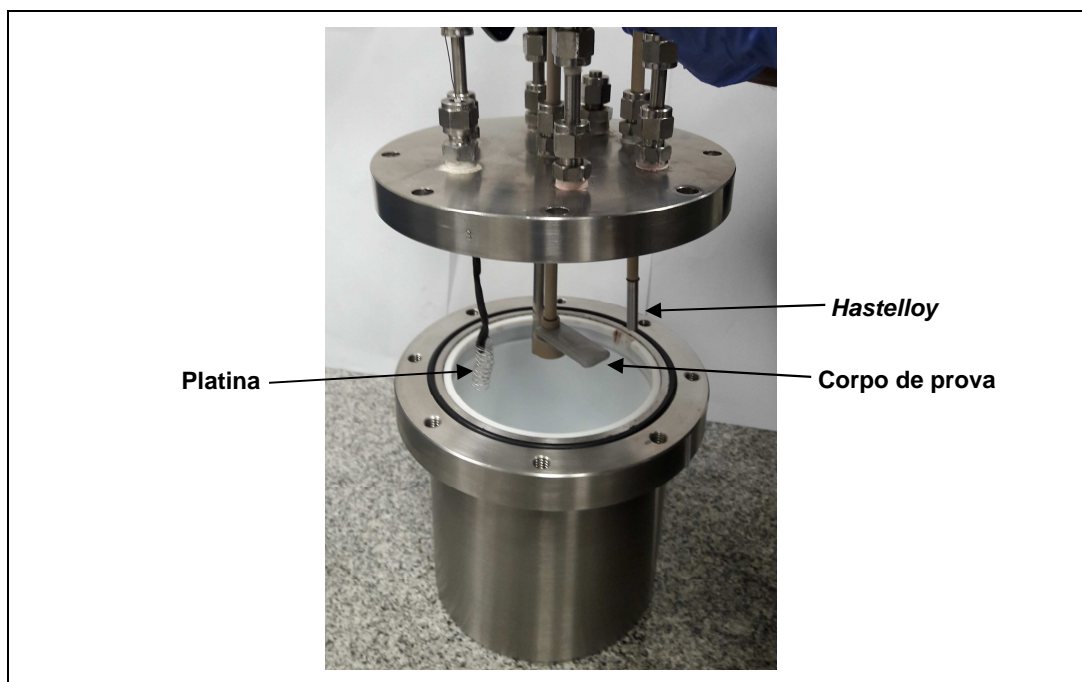


Figura 4.12 – Imagem do posicionamento do corpo de prova (eletrodo de trabalho), platina (contra eletrodo) e *hastelloy* (eletrodo de referência) dentro da autoclave para ensaio eletroquímico.

Os dados eletroquímicos foram adquiridos através da utilização de 2 (dois) potenciostatos da marca *ACM Instrument* que obtinham as leituras dos eletrodos e os transferiam para um computador tipo *desktop* onde o software *Parallel 4* os decodificava digitalmente.

As figuras 4.13 e 4.14 apresentam as conexões elétricas das autoclaves com os potenciostatos, as conexões elétricas nos eletrodos das autoclaves para ensaios eletroquímicos e a disposição física da aparelhagem dentro do Laboratório de Autoclaves do CENPES.



Figura 4.13 – Imagem das conexões elétricas das autoclaves com os potenciostatos.

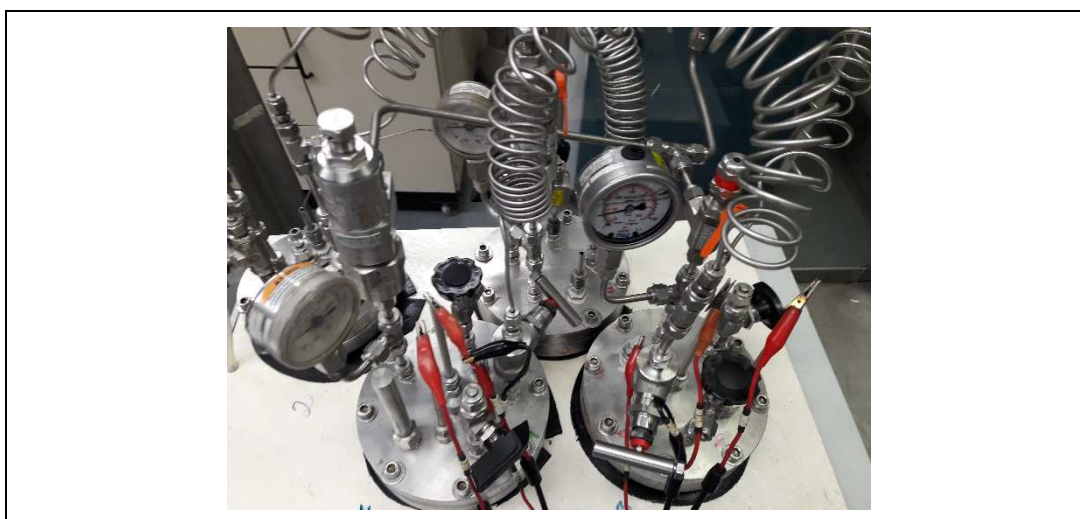


Figura 4.14 – Imagem das conexões nos eletrodos das autoclaves para ensaios eletroquímicos.

4.2.4.

Sequência dos ensaios gravimétricos e eletroquímicos

Foi utilizado um banho termostático para a imersão das quatro autoclaves (2 autoclaves eletroquímicas e 2 autoclaves gravimétricas) de forma a uniformizar a temperatura em 75 °C. Cada autoclave foi conectada a um vaso de transferência através de tubos de PFA, e cada autoclave foi conectada ao suprimento de CO₂ e de N₂ por tubos de aço inoxidável, Figura 4.15.

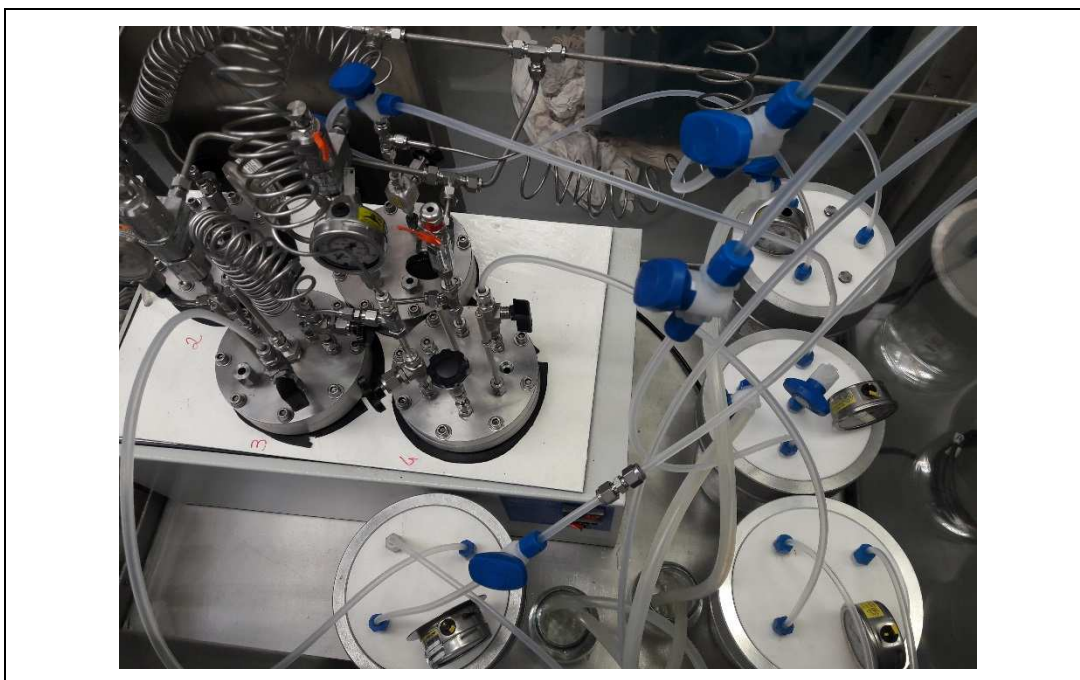


Figura 4.15 – Imagem das conexões das autoclaves com os vasos de transferência e as linhas de CO₂ e N₂.

A preparação dos ensaios começa pela montagem da aparelhagem, desaeração com N₂ e depois saturação com CO₂ de todo sistema (autoclaves, vasos de transferência e tubulações), ambos processos são realizados na temperatura mantida pelo banho termostático de 45 °C. Foi adotado o tempo total de 16 horas para desaeração e de 2 horas para a saturação para cada ensaio.

Transcorrido o tempo de saturação, inicia-se através de manobras de válvulas a transferência da solução salina de cada vaso de transferência para a autoclave correspondente. Finalizado a transferência, inicia-se a pressurização do sistema até 35 bar, a temperatura do banho é regulada para 75 °C e com a estabilização destes parâmetros o sistema é pressurizado novamente até a pressão de ensaio de 75 bar, com o auxílio de um compressor acoplado ao sistema.

Com o sistema estabilizado à 75 °C e 75 bar, a aquisição dos dados dos ensaios eletroquímicos é inicializada através do software da ACM *Instruments* chamado *Parallel 4* e a contagem do tempo de imersão dos corpos de prova é iniciada.

Transcorrido o tempo de imersão, que para cada ensaio é de 15 dias, a temperatura do banho termostático é reduzida para 45 °C de forma a manusear a aparelhagem, e através de manobras de válvulas as autoclaves são despressurizadas controladamente.

Com as autoclaves despressurizadas, os corpos de prova são retirados e imediatamente secados em jato de ar quente e armazenados em sacolas plásticas com sílica gel dentro de um dissecador à vácuo.

4.2.5.

Preparação das amostras gravimétricas

Os corpos de prova do aço carbono AISI 1020 sem revestimento foram lixados utilizando um conjunto de lixas de carbetto de silício com granulometria de 220, 320, 400 e 600 e depois foram limpos com água destilada, depois com isopropanol e por fim imersos em acetona sobre um aparelho de ultrassom por 10 minutos para retirar resíduos de óxidos e gorduras, a preparação dos corpos de prova de aço AISI 1020 sem revestimento foi finalizada com a secagem dos mesmos em ar quente.

Cada corpo de prova foi colocado sobre uma balança analítica com precisão de 4 casa decimais ($\pm 0,0001$ gramas) e seus pesos anotados antes de serem colocados nos suportes de peek e inseridos na autoclave.

Os corpos de prova de aço carbono AISI 1020 revestidos com revestimento polimérico com adição de nanotubos de carbono e com resina epóxi NOVOLAC foram lavados com água destilada, depois secados em ar quente e por fim pesados antes de serem inseridos na autoclave.

Antes do processo de desaeração e saturação com CO₂ das soluções salinas, inicia-se o processo de fechamento das autoclaves com o torque inicial de 2 N.m, com o aumento gradual de 2 N.m até atingir o torque máximo de 12 N.m por parafuso.

Após o fechamento das autoclaves inicia-se o processo de desaeração das soluções dentro dos vasos de transferência com nitrogênio (N_2) por 16 horas (figura 4.16) e depois o processo de saturação por CO_2 por 2 horas (figura 4.17). Transcorridos estes processos, a solução é relocada dos vasos de transferência para as autoclaves (figura 4.18).

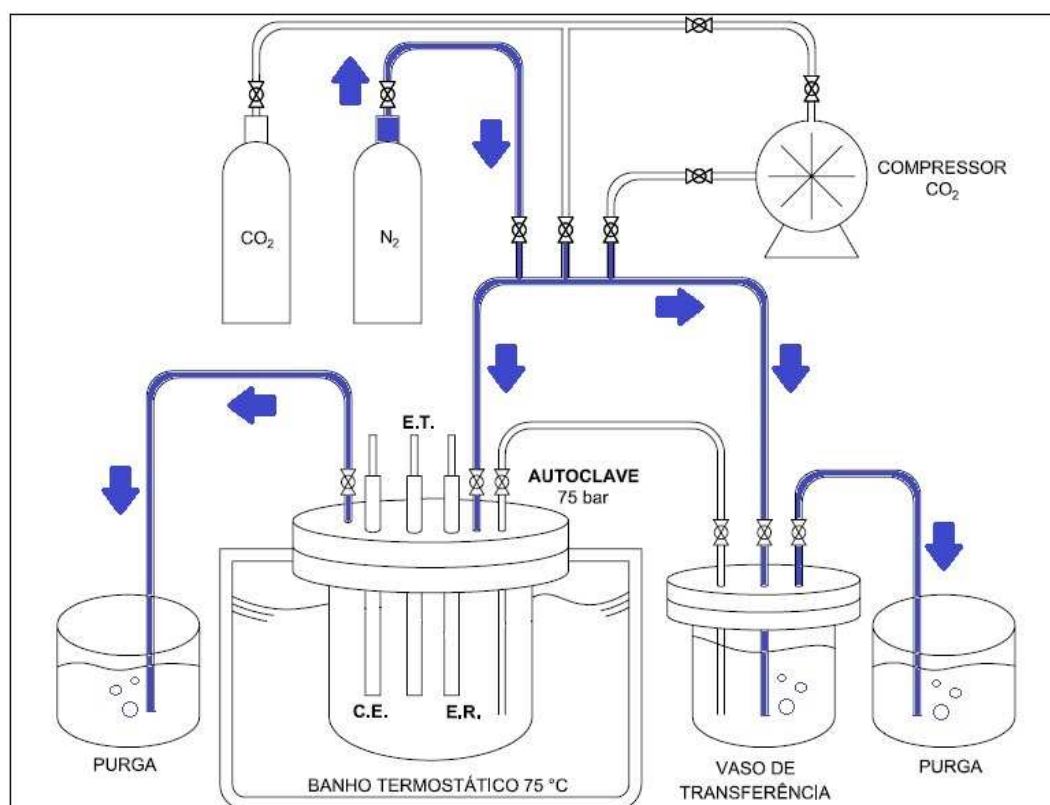


Figura 4.16 - Esquema de ligação das linhas para desaeração do sistema realizado com o gás N_2 .

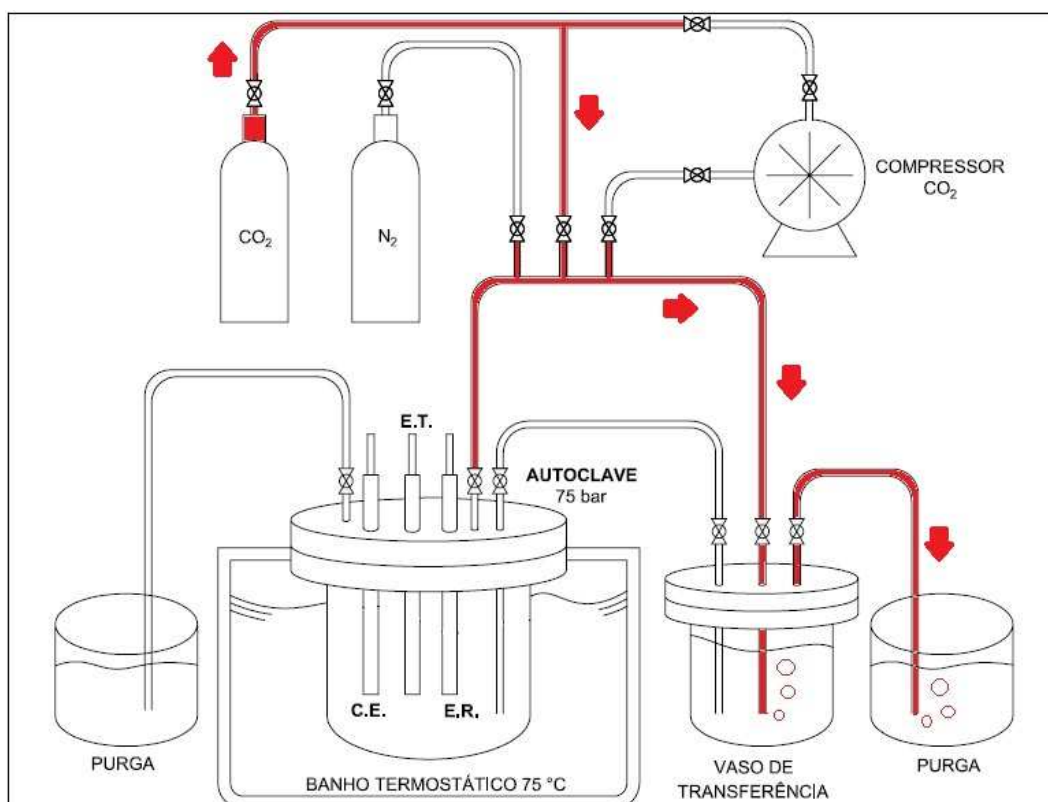


Figura 4.17- Esquema de ligação das linhas para saturação da solução salina com borbulhamento de CO_2 .

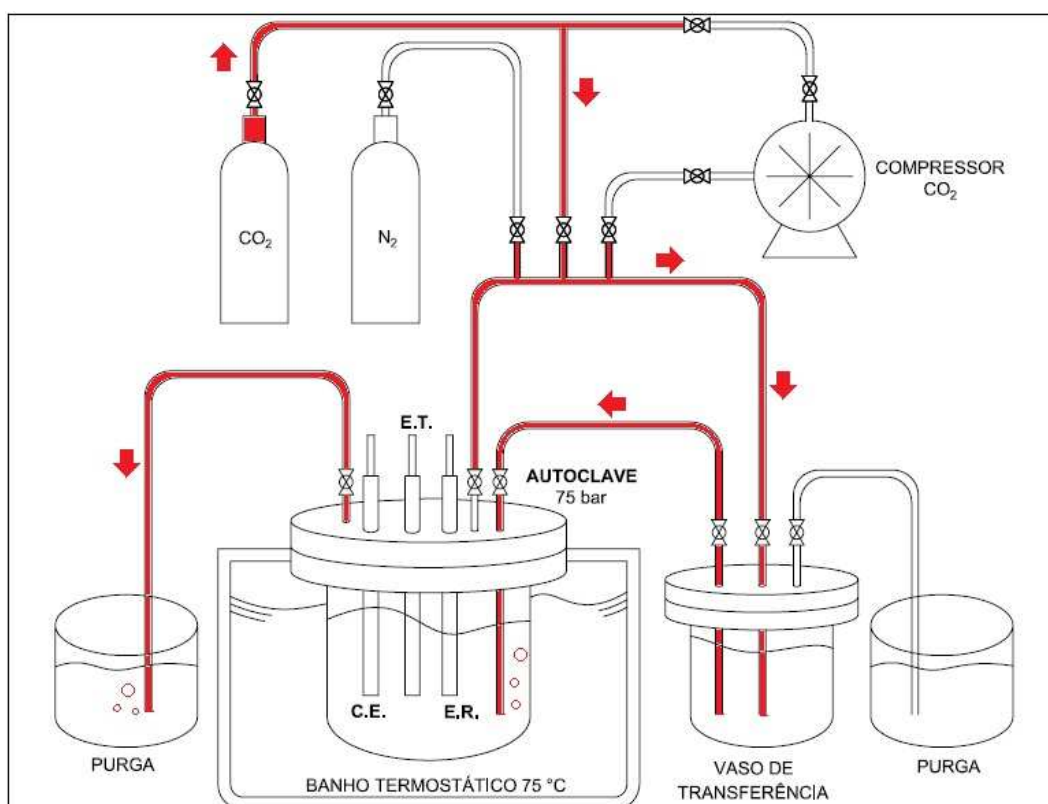


Figura 4.18 - Esquema de ligação das linhas para transferência da solução salina.

Após a estabilização da temperatura em 75 °C e da pressão em 75 bar em todas as autoclaves, é iniciada a aquisição dos dados para os ensaios eletroquímicos.

Foram utilizadas duas soluções salinas, uma com água destilada e 3% de NaCl e outra com água destilada e 3,5% de CaCl₂, ambas saturadas com CO₂. Foram utilizados gases secos, onde a pureza do CO₂ era de 99,99% grau 5.5, a pureza do N₂ de 99,99% grau 5.0 e os reagentes analíticos utilizados tinham pureza de 99,99%.

4.2.6.

Preparação das amostras eletroquímicas

Neste ensaio foi necessário apenas lavar em água destilada e secar as amostras em jato de ar quente, uma vez que o aço carbono AISI 1020 estava revestido. Os corpos de prova de ambos os revestimentos foram fixados no *peek* correspondente ao eletrodo de trabalho e iniciada toda a sequência do ensaio, conforme descrito no item 4.2.5.

Os eletrodos das autoclaves dos ensaios eletroquímicos, autoclaves 3 e 4 (figuras 4.11 e 4.12), foram conectados aos potenciostatos para a aquisição de dados a fim de analisar a impedância eletroquímica, resistência à polarização linear e as curvas Tafel dos corpos de prova. A aquisição de dados pelos potenciostatos é controlada pelo software *Parallel 4*, que possui dois algoritmos denominados: *Sequencer*, que estabelece a sequência de testes, e o *Core Runing*, que efetua a sequência de testes estabelecida.

Em cada ensaio as leituras eletroquímicas foram assim determinadas para ambos revestimentos nos primeiros 14 dias: 1 leitura por segundo em um total de 7200 leituras para os dados de corrente e potencial; ba e bc de 120 mV, uma variação de potencial de -20 mV até +20 mV a uma taxa de varredura de 12 mV/min para os ensaios de resistência à polarização linear (RPL); e banda de frequência de 0,004 Hz até 30.000 Hz com amplitude de 20 mV para a impedância eletroquímica (EIS).

E por fim, com a varredura de 60 mV/min, potencial inicial de -250 mV, potencial reverso de 1000 mV e foi produzida a curva de polarização dos corpos de prova revestidos.

4.2.7.

Determinação da variação de massa dos corpos de prova

Como os corpos de prova utilizados são revestidos, não é possível realizar um ensaio de perda de massa do substrato metálico, portanto as amostras foram submetidas à medida de variação de massa, ou seja, as massas são medidas antes e após o ensaio.

Todos os corpos de prova foram medidos em balança analítica modelo CPA324S da marca Sartorius com precisão de 4 casas decimais antes de serem imersos na solução salina saturada com CO₂, passado o tempo de imersão os corpos de prova são retirados das autoclaves e secados em jato de ar quente e novamente as massas são medidas.

4.2.8.

Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), o equipamento utilizado foi o modelo JSM-6510L do fabricante JEOL, com o potencial de aceleração de 20 kV e dispondo de detectores de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE).

Foi caracterizada a superfície dos revestimentos após a imersão em solução salina, em duas seções na seção de topo e na seção transversal.

Para a análise da seção transversal do corpo de prova, é necessário embutir em resina, cortar na direção transversal e em seguida lixamento variando a granulometria de 220 até 1200, e polimento com pasta de diamante de 6 µm até 3 µm, e na finalização é utilizada pasta de alumina de 0,3 µm. Após o lixamento e polimento a seção transversal é então metalizada com Au para observação no MEV.

Foram realizadas também análise por Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*) para identificar a composição química semi quantitativa destas superfícies.

4.2.9.

Avaliação dos corpos de prova por Difração de Raios X (DRX)

Para identificação dos produtos de corrosão formados sobre os corpos de prova, também foi utilizada a técnica de Difração por Raios X (DRX). O difratômetro utilizado foi o modelo D8-Discovery, com radiação $K\alpha$, do fabricante BRUKER e os parâmetros empregados foram: tensão de 40 kV, goniômetro com raio de 420 mm, corrente de 40 mA e varredura 2θ de passo de 2° na faixa de 20 a 80° sendo $0,2^\circ$ por segundo.

4.3.

Matriz de ensaios

Para a análise dos corpos de prova em AISI 1020 revestidos com revestimento polimérico com adição de nanotubos de carbono e resina epóxi NOVOLAC foi especificado a matriz de ensaios indicados na Tabela 4.2 .

Tabela 4.2 - Matriz de ensaios com as condições operacionais.

Equipamento	Ensaio	Objetivo	Tempo (horas)	Soluções	Pressão (bar)	T (°C)
Autoclave gravimétrico	Variação de massa	Analisar a corrosão. Morfologia e Composição dos filmes.	360	Solução de salmoura com 3% wt. de NaCl + Solução de salmoura com 3,5% de CaCl ₂	75	75
	MEV/EDS					
	DRX					
Autoclave eletroquímico	Resistência à Polarização Linear (RPL)	Analisar os filmes formados pelos produtos de corrosão e os revestimentos.				
	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)					
	Curvas de polarização Tafel					

5

Resultados

5.1

Análise dos corpos de prova sem revestimento

5.1.1

Imersos em NaCl

A figura 5.1 mostra a superfície do corpo de prova em AISI 1020 sem revestimento antes e após o ensaio gravimétrico.

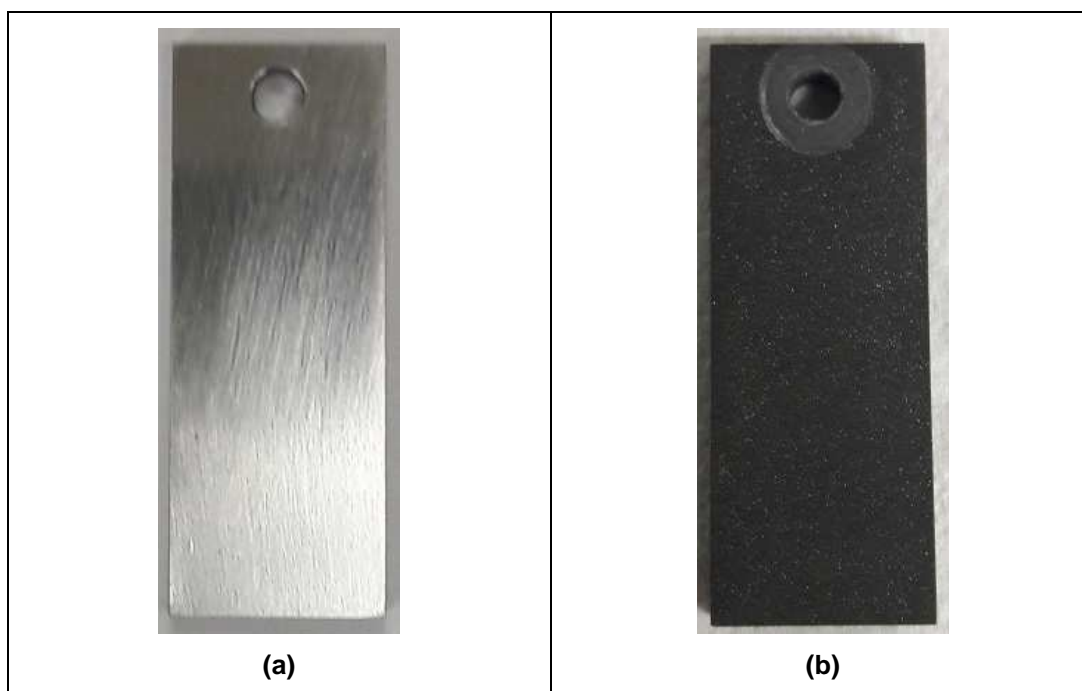


Figura 5.1 – Imagens da superfície dos corpos de prova em AISI 1020 sem revestimento antes (a) e após (b) o ensaio gravimétrico em solução salina de 3% wt de NaCl.

5.1.1.1

Análise por microscopia eletrônica de varredura

A figura 5.2 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície onde se observa a presença de cristais, provavelmente de carbonato de ferro (FeCO_3). A camada do produto de corrosão formado sobre a superfície do corpo de prova se apresentou uniformemente distribuída e sem a presença de poros ou trincas.

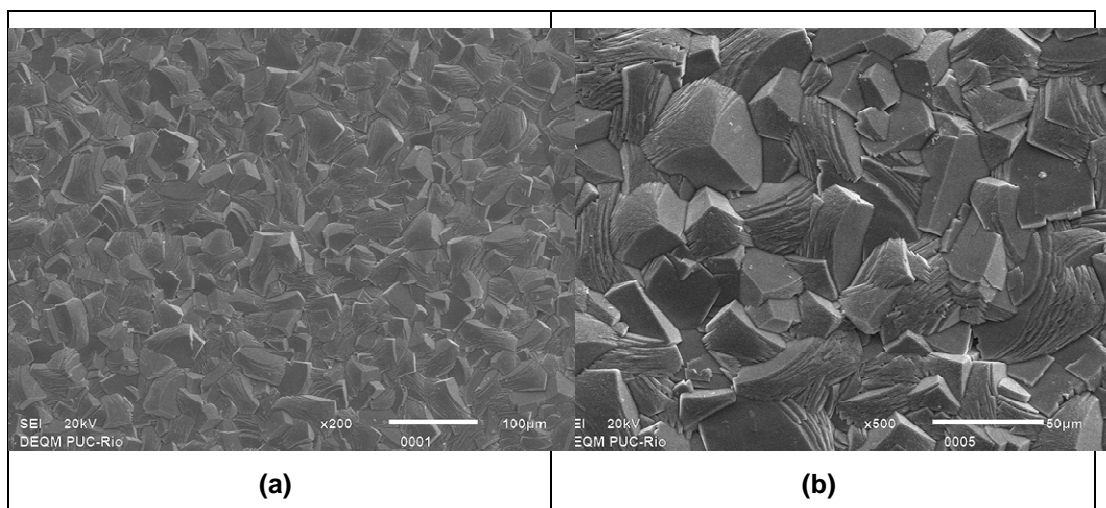


Figura 5.2 – Imagens por microscopia eletrônica de varredura da superfície dos corpos de prova sem revestimento após 15 dias de imersão em 3%wt de NaCl a temperatura de 75 °C e pressão de 75 bar, aumento de 200x (a) e de 500x (b).

A figura 5.3 mostra as imagens da seção transversal do corpo de prova, onde se observa a espessura do filme formado variando de 50,0 μm a 84,8 μm . Observa-se também que este filme se apresenta denso, sem poros ou trincas e aderente por toda a superfície do substrato metálico.

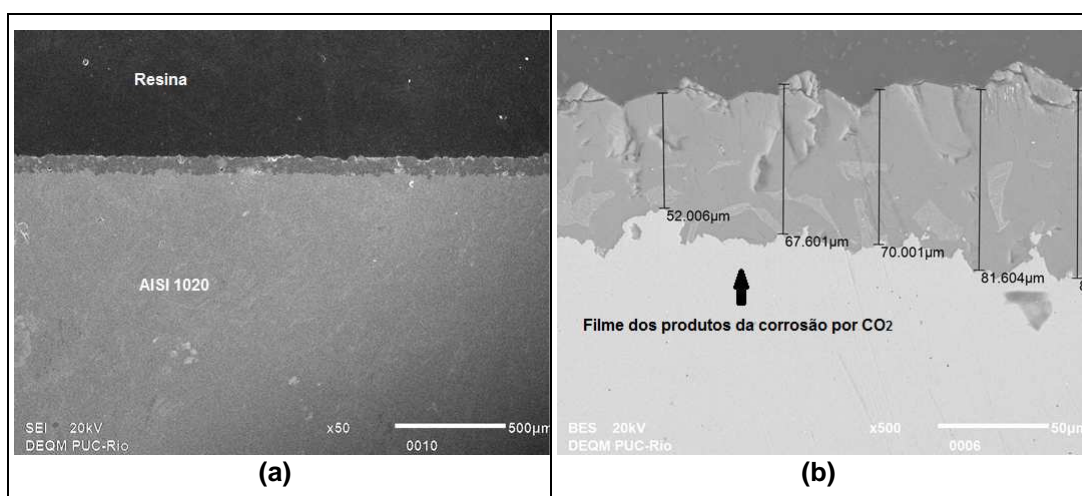


Figura 5.3 – Imagens da seção transversal dos corpos de prova sem revestimento após 15 dias de imersão em 3%wt de NaCl a temperatura de 75 °C e pressão de 75 bar, aumento de 50x (a) e de 500x (b).

5.1.1.2

Análise por EDS e DRX

A figura 5.4 mostra o espectro obtido por EDS de 2 grãos do filme do produto de corrosão sobre os corpos de prova sem revestimento, apresentando os

elementos químicos Fe, O e C, indicando a presença de carbonato de ferro (FeCO_3).

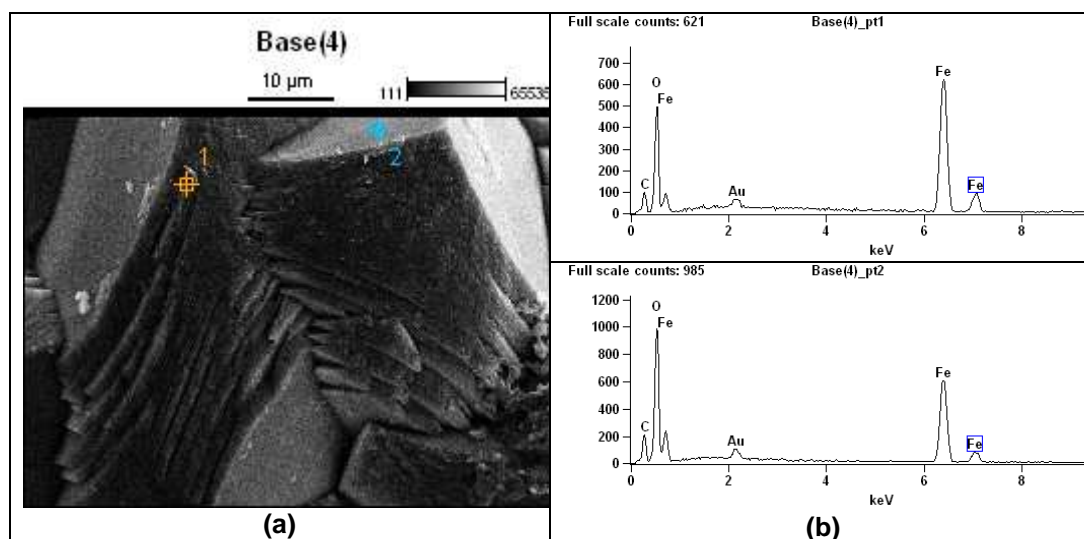


Figura 5.4 – Imagens de EDS dos grãos de FeCO_3 com aumento de 2000x.

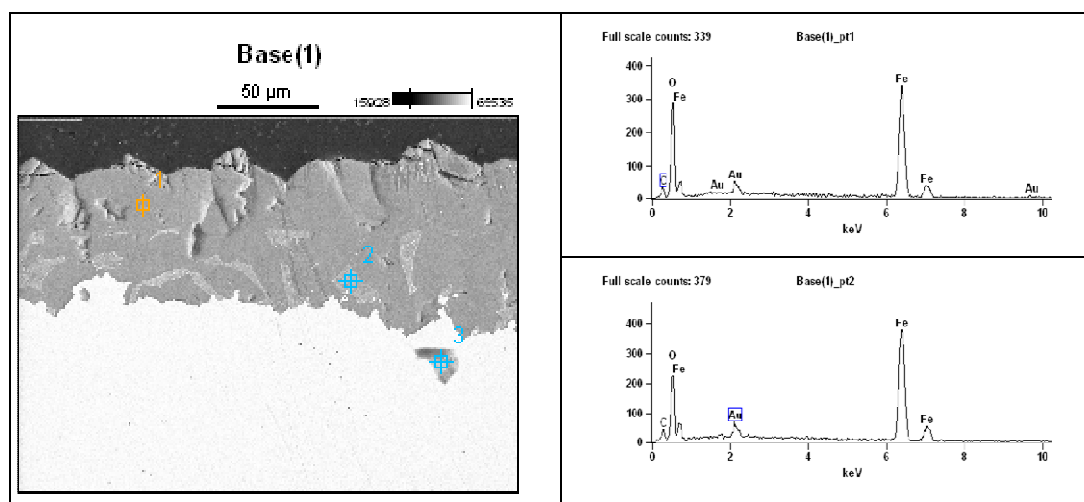


Figura 5.5 – Imagens de EDS da seção transversal do corpo de prova, aumento de 500x.

A figura 5.6 apresenta o difratograma do aço AISI 1020 sem revestimento após 360 horas imerso em solução salina de 3%wt de NaCl, confirmando que o filme na superfície do corpo de prova foi formado basicamente por cementita remanescente (10,24%) e FeCO_3 precipitado (89,76%).

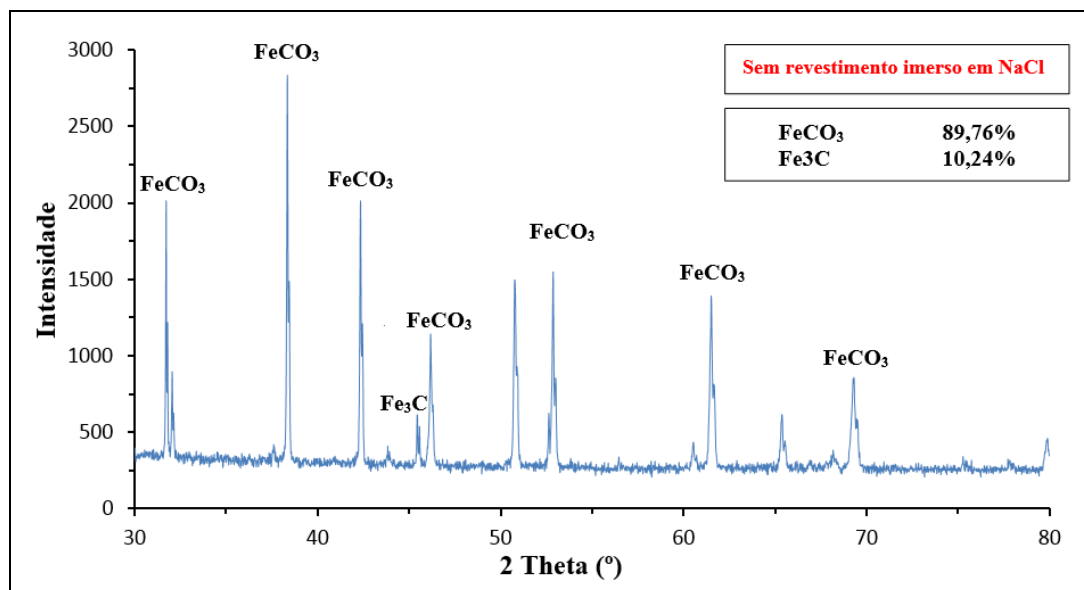


Figura 5.6 – Difractograma da superfície do aço AISI 1020 sem revestimento imerso em solução salina de 3%wt de NaCl, a 75°C e 75 bar por 360 horas.

5.1.1.3

Ensaio eletroquímico dos corpos de prova sem revestimento imersos em NaCl

O ensaio eletroquímico do aço 1020 sem revestimento imerso em 3%wt de NaCl resultou nas curvas de impedância eletroquímica (figura 5.7) onde se apresentam maiores para um tempo de imersão acima de 168 horas, atingindo a maior curva ao final de 360 horas de imersão, indicando um aumento da resistência a condução dos portadores de carga através do filme à medida que este precipita na superfície do metal.

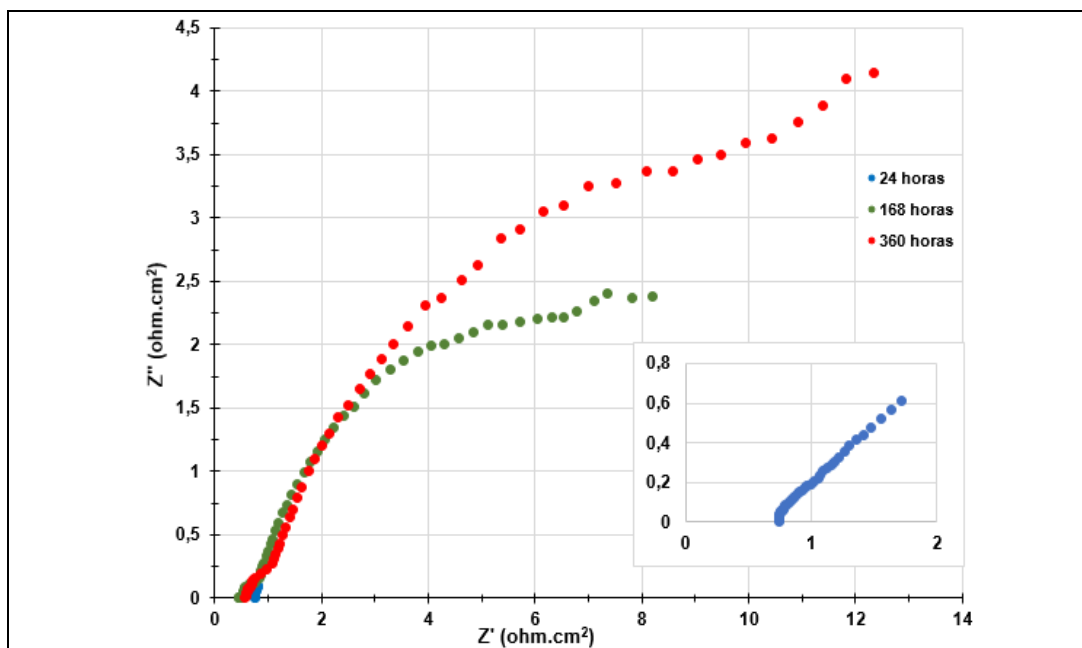


Figura 5.7 – Curva de Nyquist do aço AISI 1020 sem revestimento imerso em 3% NaCl a 75 °C e 75 bar.

5.1.1.4

Análise da variação de massa

A tabela 5.2 apresenta os valores da variação de massa dos corpos de prova sem revestimento imersos na autoclave gravimétrica, observa-se um aumento de massa, provavelmente devido a deposição dos produtos de corrosão sobre a superfície do metal. A variação foi calculada através da subtração da massa final com a massa inicial.

Tabela 5.1 – Valores de variação de massa do aço AISI 1020 sem revestimento imerso em 3% NaCl a 75 °C e 75 bar.

Corpo de Prova	Massa inicial (gramas)	Massa final (gramas)	Variação de Massa (gramas)
1	13,8652	13,9272	0,0620
2	13,8641	13,9336	0,0695
3	13,9358	13,9762	0,0404
4	13,6941	13,7208	0,0267

5.1.2

Imersos em CaCl_2

A figura 5.8 mostra a superfície do corpo de prova em AISI 1020 sem revestimento antes e após o ensaio gravimétrico.

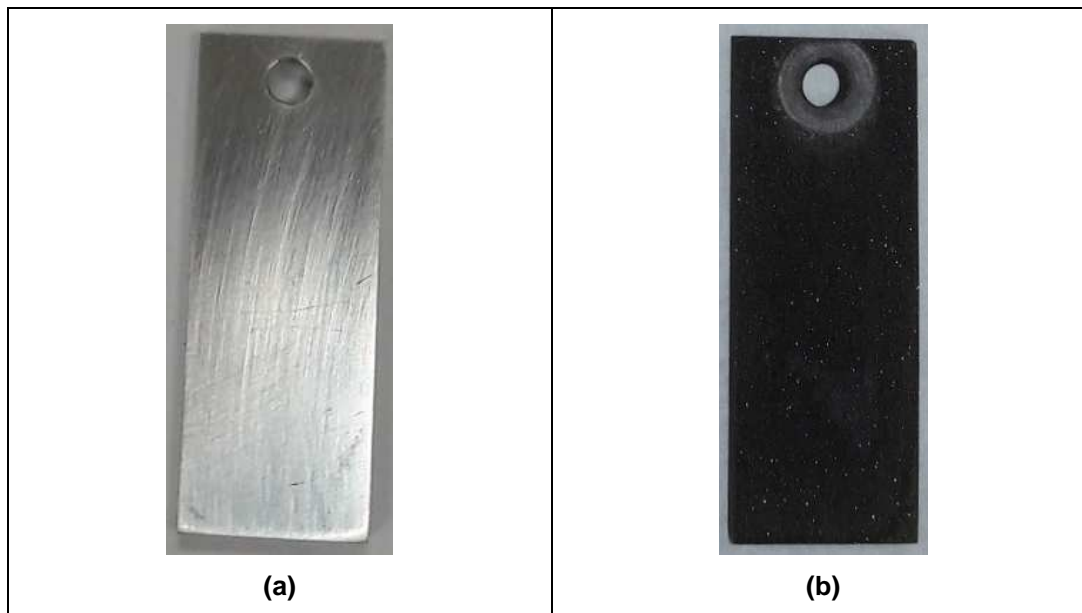


Figura 5.8– Imagens da superfície dos corpos de prova em AISI 1020 sem revestimento antes (a) e após (b) o ensaio gravimétrico em solução salina de 3,5% wt de CaCl_2 .

5.1.2.1

Análise por microscopia eletrônica

A análise morfológica do filme formado mostra um filme disperso, com poros e pouco aderente na superfície do metal, como indicado na figura 5.9, o qual apresenta espessura variando de 17,205 μm a 25,229 μm .

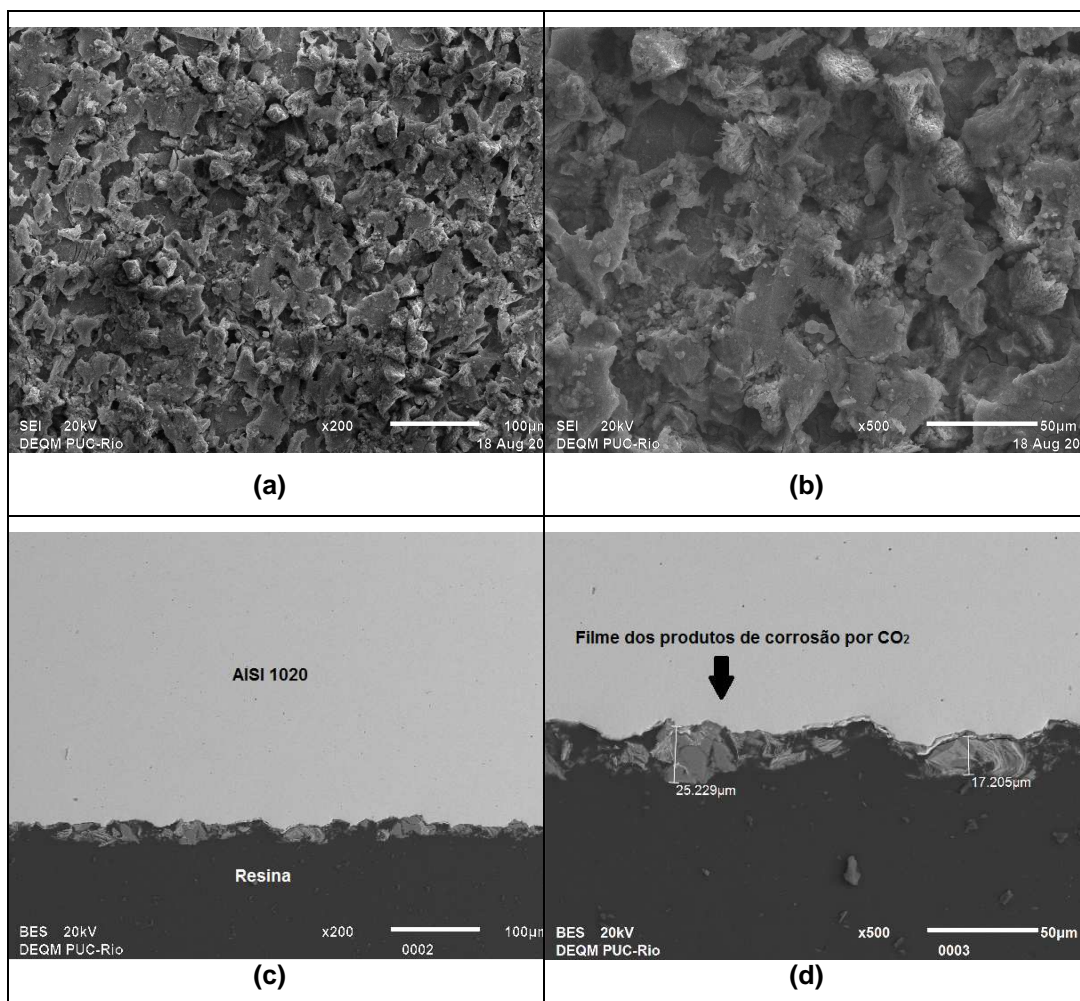


Figura 5.9 – Imagens da superfície e da seção transversal dos corpos de prova sem revestimento imersos em solução salina de 3,5%wt de CaCl_2 , aumento de 200x (a)(c) e 500x (b)(d).

Foi observado que a espessura do filme do produto de corrosão por CO_2 formado em solução salina de 3,5% de CaCl_2 apresentou uma espessura menor que aquela formada em solução salina de 3% de NaCl .

5.1.2.2

Análise por EDS e DRX

A figura 5.10 mostra a análise da seção transversal por EDS e do filme formado apresentando Ca, Fe, O e C, indicando a provável presença de um carbonato composto por ferro e cálcio conforme esperado.

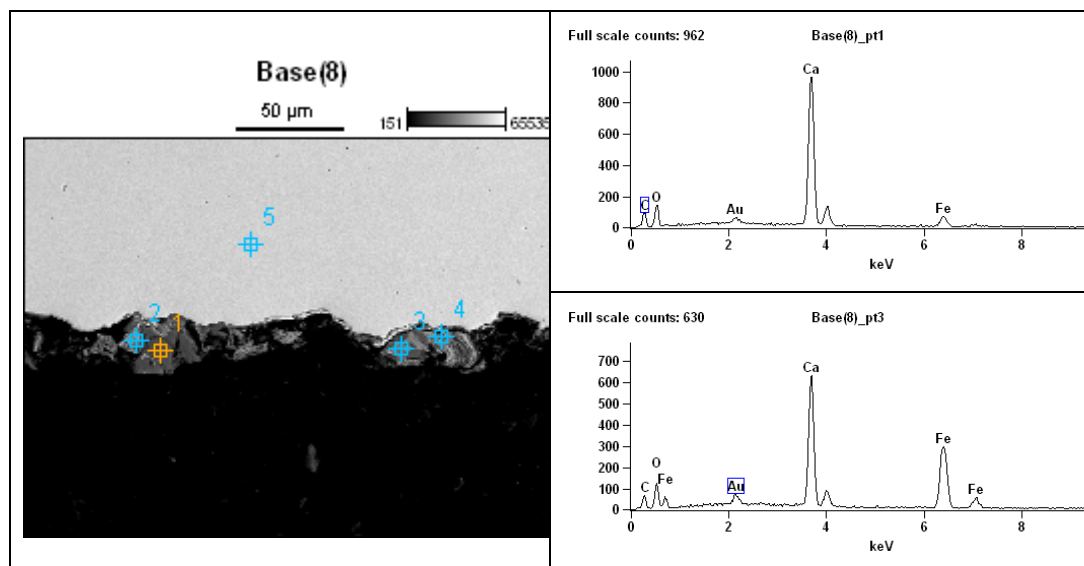


Figura 5.10 – Imagens de EDS da seção transversal do corpo de prova, aumento de 500x.

A figura 5.11 apresenta o difratograma da superfície do aço AISI 1020 sem revestimento que foi imerso em solução salina de 3,5%wt de CaCl_2 por 360 horas, indicando que o produto de corrosão precipitado foi o CaCO_3 , as presenças de ferrita e cementita no difratograma demonstraram que o filme formado não era uniforme.

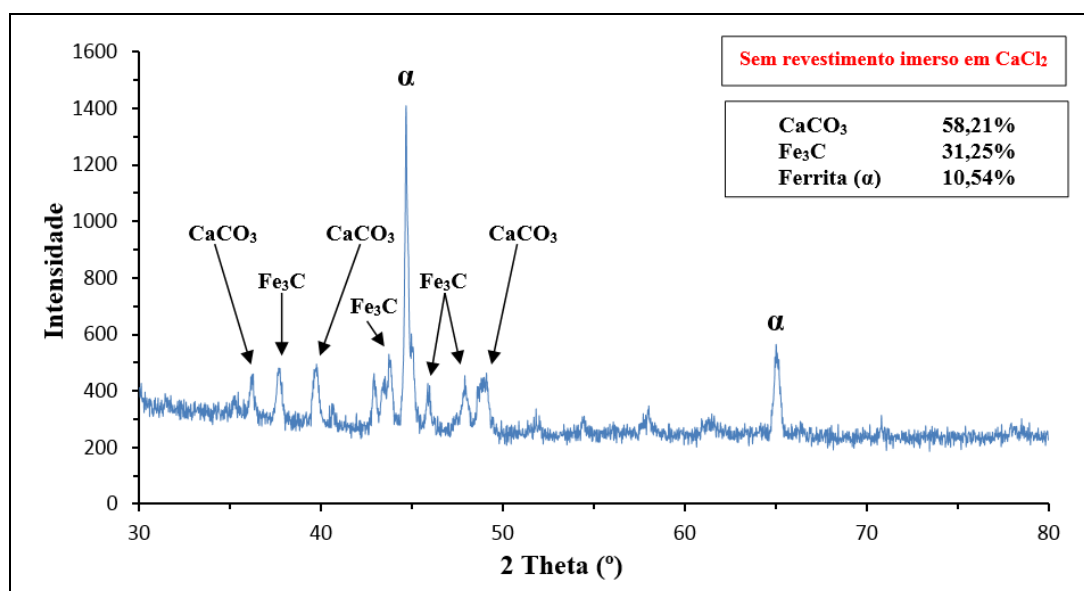


Figura 5.11 – Difratograma da superfície do aço AISI 1020 sem revestimento imerso em solução salina de 3,5%wt de CaCl_2 a 75°C e 75 bar por 360 horas.

5.1.2.3

Ensaio Eletroquímicos

O gráfico de Nyquist mostrado na figura 5.12 apresenta os valores da análise do ensaio eletroquímico em 3,5%wt de CaCl_2 , foi observado o aumento das curvas de impedância eletroquímica para o decorrer do tempo de ensaio, atingindo a maior curva ao final de 360 horas de imersão, indicando um aumento da resistência a condução dos portadores de carga através do filme à medida que este se precipita na superfície do metal.

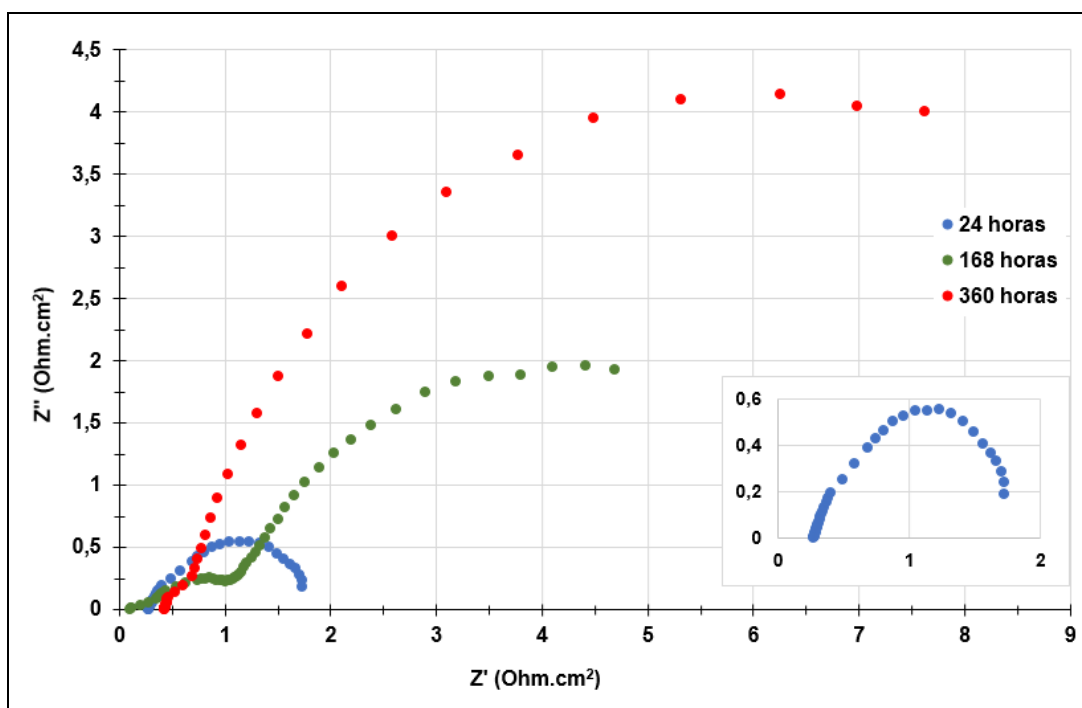


Figura 5.12 – Curva de Nyquist do aço AISI 1020 sem revestimento imerso em 3,5%wt de CaCl_2 a 75 °C e 75 bar.

5.1.2.4.

Variação de Massa

Os valores da variação de massa estão apresentados na tabela 5.2. Ocorreu diminuição de massa de 3 (três) corpos de prova, embora um corpo de prova apresentou aumento de massa, embora insignificante. A variação foi calculada através da subtração da massa final com a massa inicial.

Tabela 5.2 – Valores de variação de massa do aço AISI 1020 sem revestimento imerso em 3,5%wt de CaCl_2 a 75 °C e 75 bar.

Corpo de Prova	Massa inicial (gramas)	Massa final (gramas)	Variação de Massa (gramas)
1	13,4053	13,3427	-0,0626
2	13,5456	13,1963	-0,3493
3	13,4247	13,4248	0,0001
4	13,6338	13,2114	-0,4224

5.2

Análise dos corpos de prova com revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono

5.2.1

Imersos em NaCl

A figura 5.13 apresenta a superfície do corpo de prova AISI 1020 com revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono antes, após o ensaio gravimétrico e sem revestimento após ensaio.

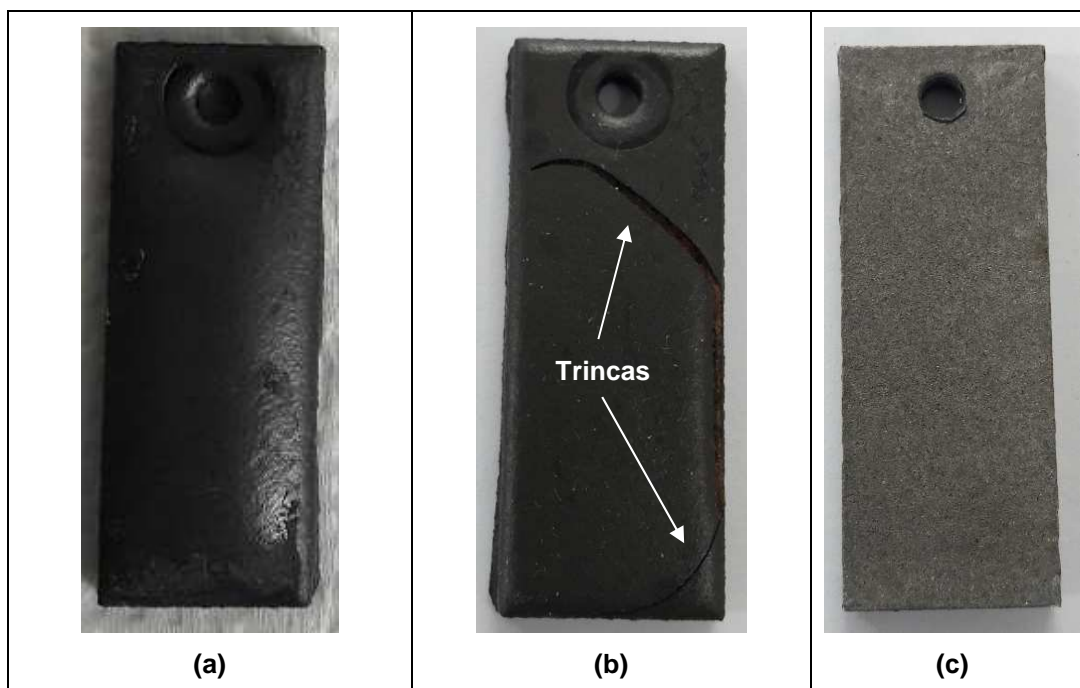


Figura 5.13 – Imagens da superfície do corpo de prova em AISI 1020 revestido com revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono antes (a), após (b) o ensaio gravimétrico em solução salina de 3% wt de NaCl e (c) após ensaio e sem o revestimento.

Foi observado, após 360 horas de imersão, a formação de trincas no revestimento, conforme mostrado pelas setas na figura 5.13, indicando possível

permeação da solução salina de NaCl, entretanto, após a retirada do revestimento não foi observado regiões com depósitos de produtos de corrosão na superfície do substrato metálico.

5.2.1.1

Análise por microscopia eletrônica de varredura

Quanto a morfologia o revestimento reforçado com nanotubos de carbono apresentou superfície porosa, como mostrado na figura 5.14.a. Essa porosidade aparentemente aumentou após o ensaio gravimétrico (Figura 5.14.b).

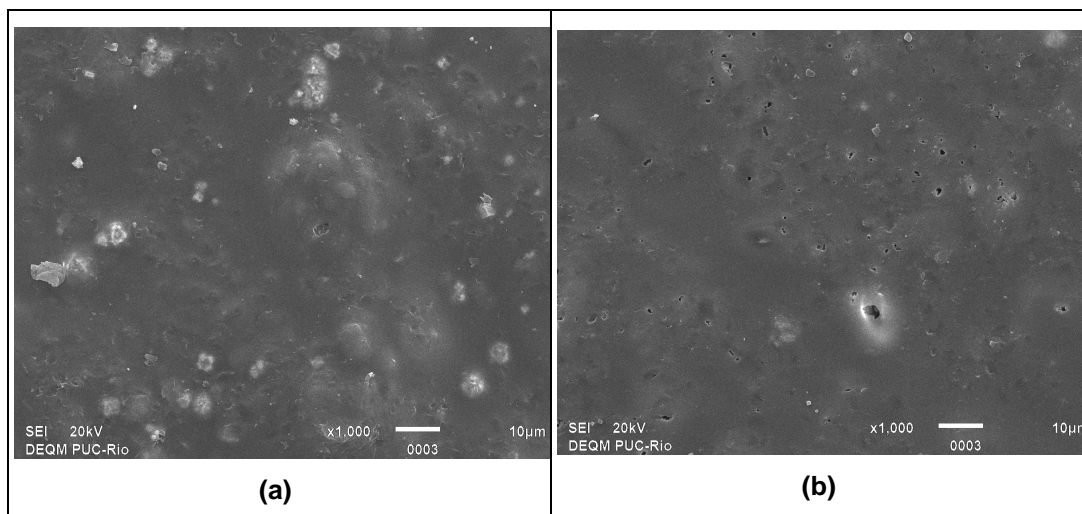


Figura 5.14 – Imagens de MEV da superfície do revestimento polimerico contendo nanotubos de carbono antes (a) e após o ensaio (b), aumento de 1000x.

A imagen da seção transversal, figura (5.15.a), apresenta o aspecto da superfície do revestimento antes dos ensaios mostrando a presença de aglomerados. Na figura 5.15.b é mostrada a espessura do revestimento a qual apresentou valores variando de 130 μm a 153 μm e se encontrava com boa adesão ao substrato metálico antes dos ensaios.

Foi realizado o *Pull-Off Test* nos dois lados dos 4 corpos de prova antes dos ensaios, conforme Norma ASTM D4541-09, o qual verifica a resistência de adesão do revestimento no substrato metálico, apresentando o valor médio de tensão de ruptura do lado mais espesso de 12,36 MPa e de 18,96 MPa para o lado menos espesso. Todas as falhas foram caracterizadas como Z/Y, ou seja, falha de

coesão entre o pino e o adesivo. Portanto, pode-se afirmar que este revestimento possui boa adesão ao substrato.

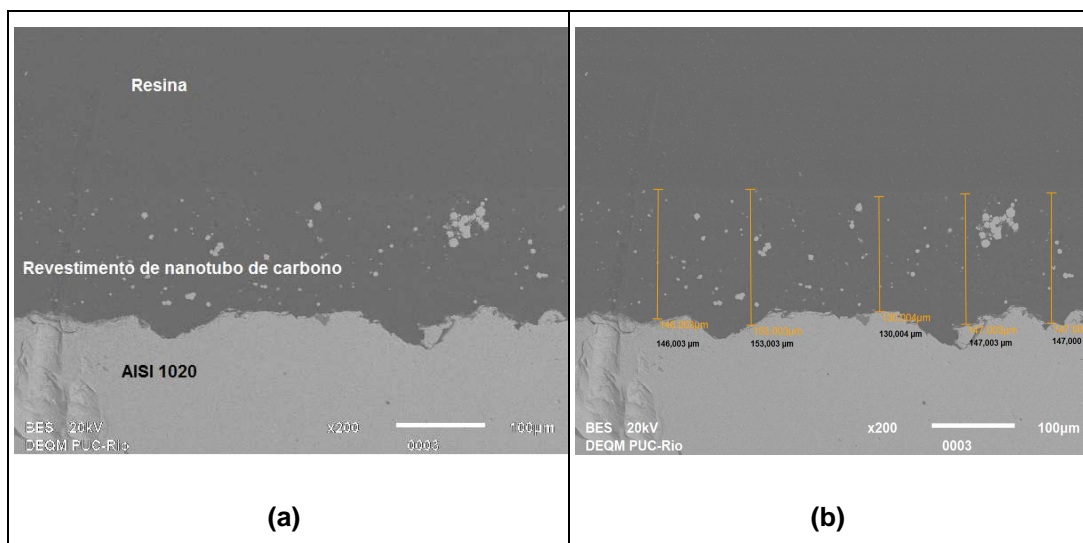


Figura 5.15– Imagens de MEV da seção transversal do corpo de prova revestido com nanotubos de carbono antes dos ensaios (a) e a espessura do revestimento (b), aumento de 200x.

A ocorrência de trincas no revestimento provavelmente provocou a formação de produto de corrosão por CO_2 na interface revestimento-substrato metálico (Figura 5.15.b), evidenciando falha com descolamento do revestimento (figura 5.16).

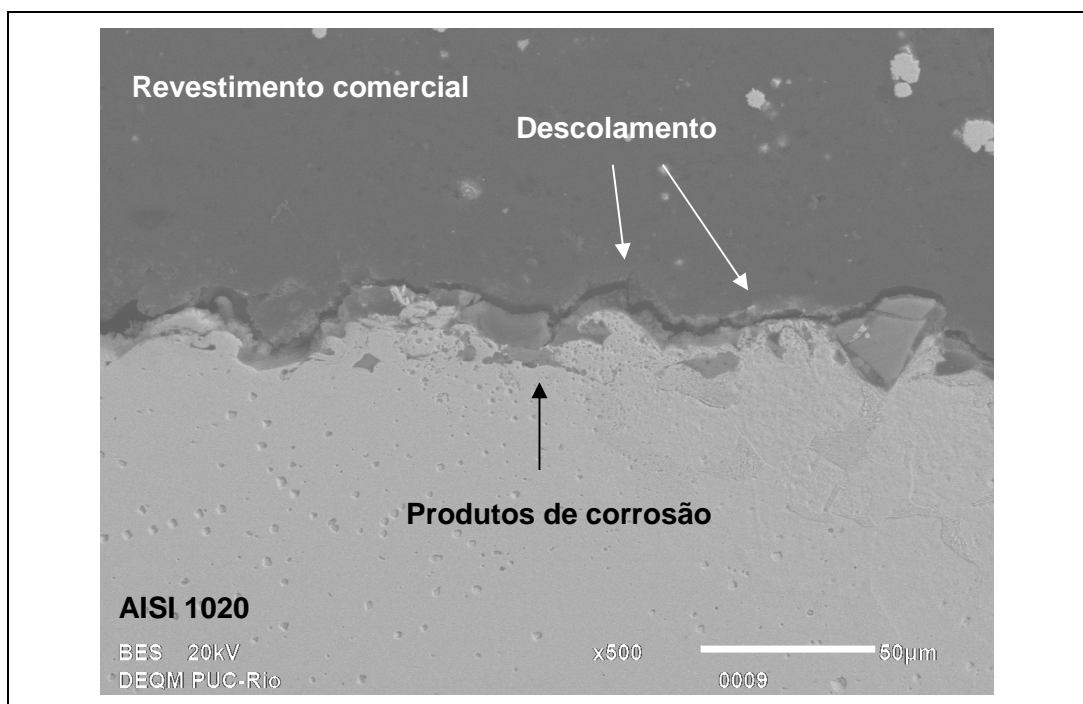


Figura 5.16 - Imagens de MEV da seção transversal do corpo de prova revestido com revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono após ensaio gravimétrico, aumento de 500x.

5.2.1.2

Análise de EDS e DRX

A análise de EDS da seção transversal do revestimento contendo nanotubos de carbono após o ensaio com solução salina de 3%wt de NaCl, identificou os elementos químicos C, O, Cl, Fe e Ni, conforme observado na figura 5.17. Os elementos C e O são provenientes da matriz polimérica e os elementos Cl e Fe são provavelmente originários da solução salina e do substrato metálico, respectivamente.

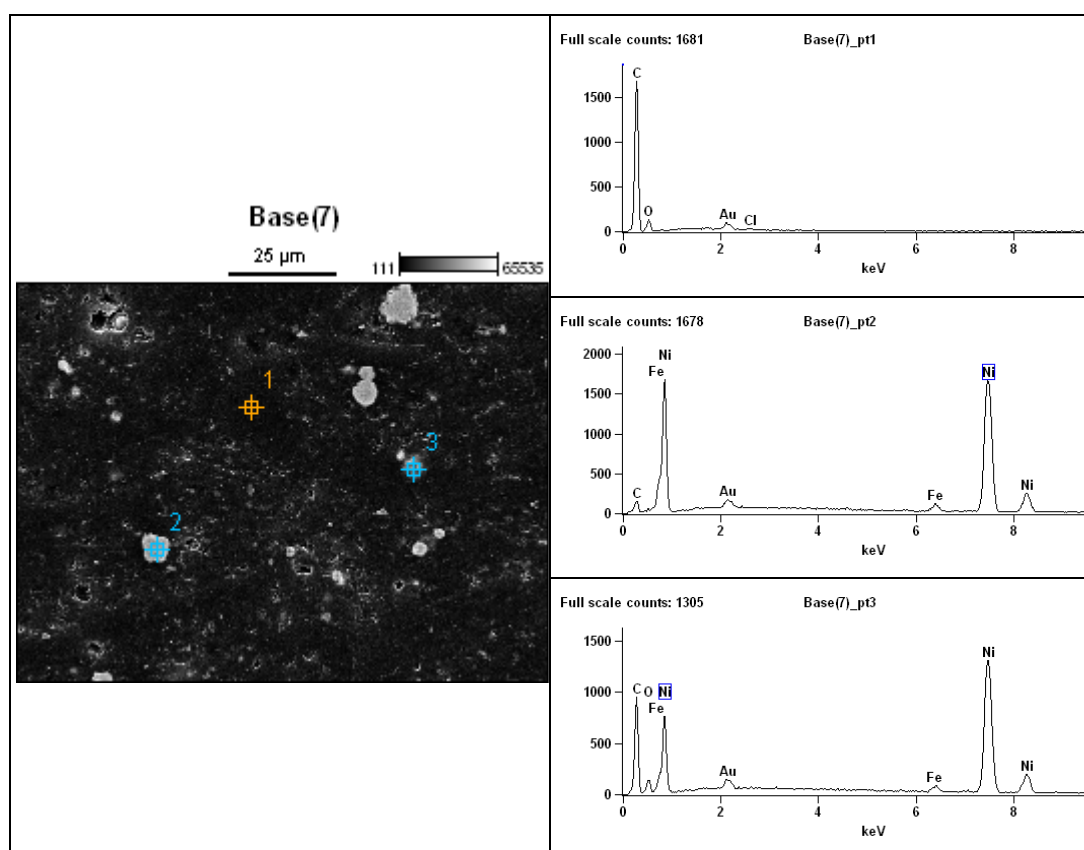


Figura 5.17 – Imagens de EDS da seção transversal do revestimento do corpo de prova revestido com revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono, aumento de 1000x.

Foram identificados por análise de EDS os elementos químicos C, O, Al, Si, Ca e Fe (figura 5.18) coerente com a formação de produto de corrosão por CO₂. Os elementos Si e Al são provavelmente provenientes da pasta de polimento utilizada para polir a superfície da amostra.

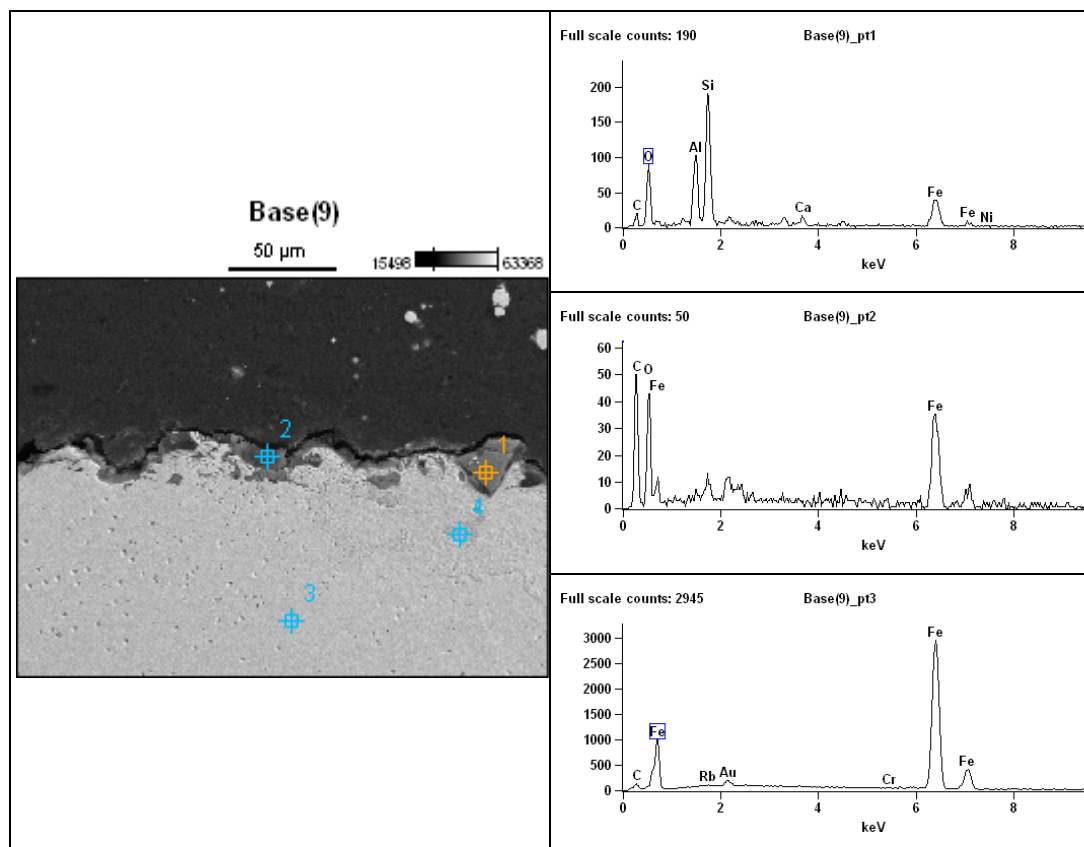


Figura 5.18 – Imagens de EDS da seção transversal do corpo de prova revestido com revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono mostrando a interface revestimento-metal, aumento de 500x.

A figura 5.19 apresenta o difratograma da superfície do aço AISI 1020, que foi imerso em solução salina de 3%wt de NaCl por 360 horas, após retirada do revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono, indicando basicamente a presença de ferrita e cementita, ou seja, não foram encontrados produtos de corrosão precipitados sobre a superfície do corpo de prova.

Vale ressaltar que os corpos de prova foram ensaiados na mesma autoclave gravimétrica e nas mesmas condições de ensaio, entretanto, o corpo de prova usado para análise do MEV e EDS não era o mesmo do DRX. A análise de MEV e EDS mostra a formação de grãos de produto de corrosão, entretanto, a análise de DRX não identificou estes produtos. A presença destes grãos sobre o substrato metálico indica que houve permeação da solução salina no revestimento este tempo de ensaio (360 horas).

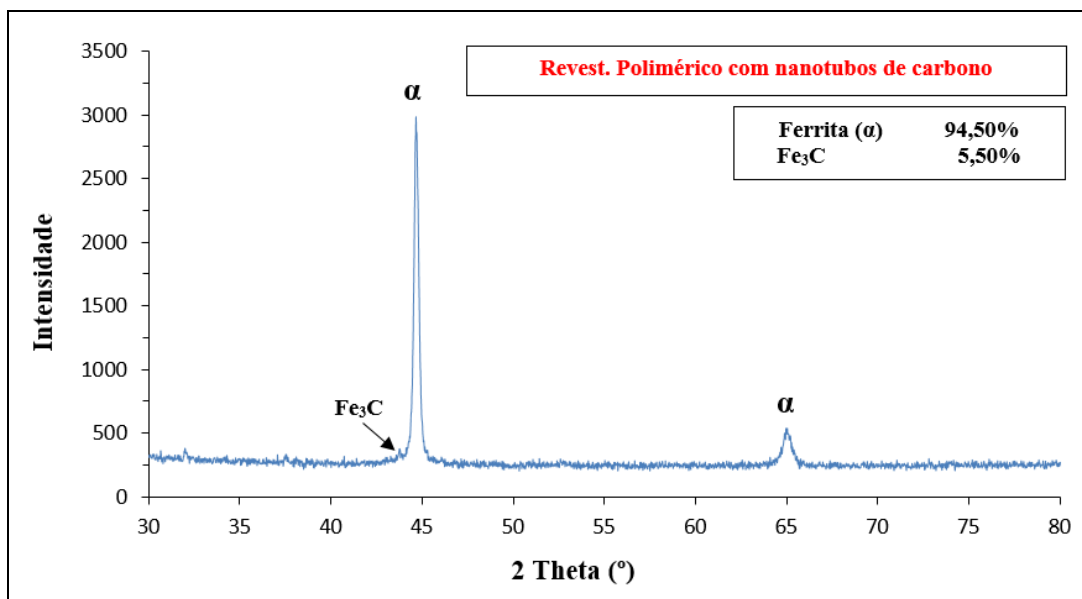


Figura 5.19 – Difratoograma da superfície do aço AISI 1020 após remoção do revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono imerso em solução salina de 3%wt de NaCl a 75°C e 75 bar por 360 horas.

5.2.1.3

Ensaio Eletroquímico

A curva de impedância eletroquímica do ensaio eletroquímico do aço AISI 1020 com revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono imerso em 3%wt de NaCl, apresentado na figura 5.20, foi maior para tempo de imersão nas primeiras 24 horas, os valores de impedância foram reduzindo no decorrer do tempo de ensaio indicando uma provável permeação da solução salina através do revestimento. Os valores baixos de impedância no final de 360 horas estão relacionados provavelmente ao aparecimento de trincas no revestimento (figura 5.13.b).

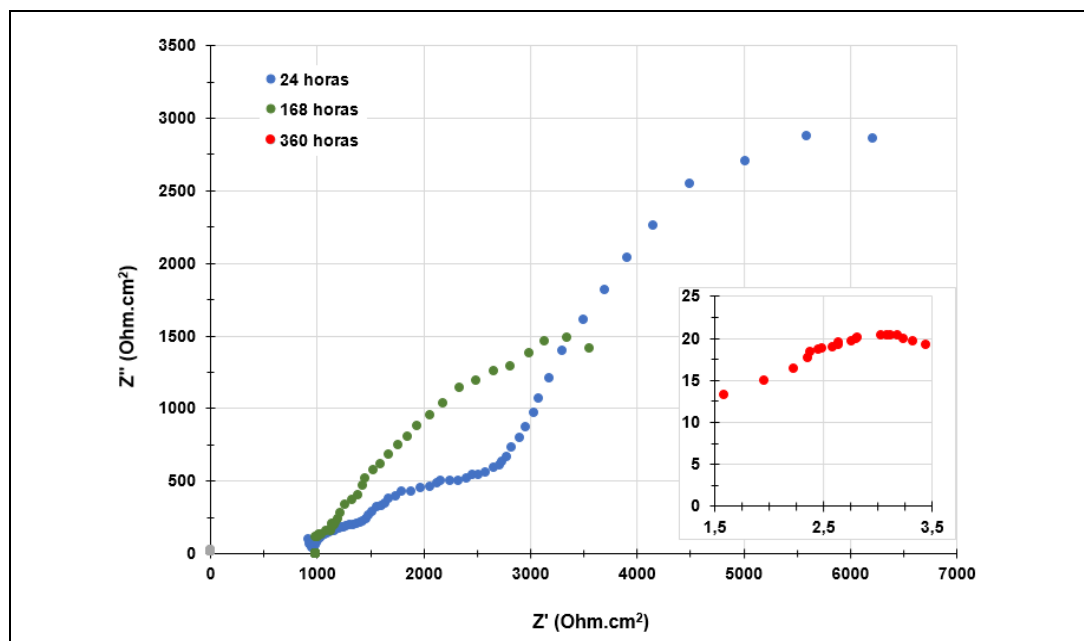


Figura 5.20 – Curva de Nyquist do aço AISI 1020 com revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono imerso em 3%wt de NaCl a 75 °C e 75 bar.

5.2.1.4

Variação de massa

Os valores da variação de massa do aço com revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono imerso em NaCl estão apresentados na tabela 5.3. Foi constatado um aumento da massa dos corpos de prova. Este fato se deve provavelmente a formação de produto de corrosão na interface metal-revestimento. A variação foi calculada através da subtração da massa final com a massa inicial.

Tabela 5.3 – Valores de variação de massa do aço AISI 1020 com revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono imerso em 3%wt de NaCl a 75 °C e 75 bar.

Corpo de Prova	Massa inicial (gramas)	Massa final (gramas)	Varição de Massa (gramas)
1	14,1799	14,1892	0,0093
2	14,0813	14,0902	0,0089
3	14,2557	14,2638	0,0081
4	14,1901	14,1963	0,0062

5.2.2

Imersos em CaCl_2

A figura 5.21 mostra a superfície do corpo de prova de aço AISI 1020 com revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono antes (a), após o ensaio (b) e o substrato metálico sem o revestimento após ensaio (c). Não foram observados trincas e poros no revestimento após o ensaio gravimétrico. Após a retirada do revestimento, não foi possível identificar a presença de produtos de corrosão no metal.

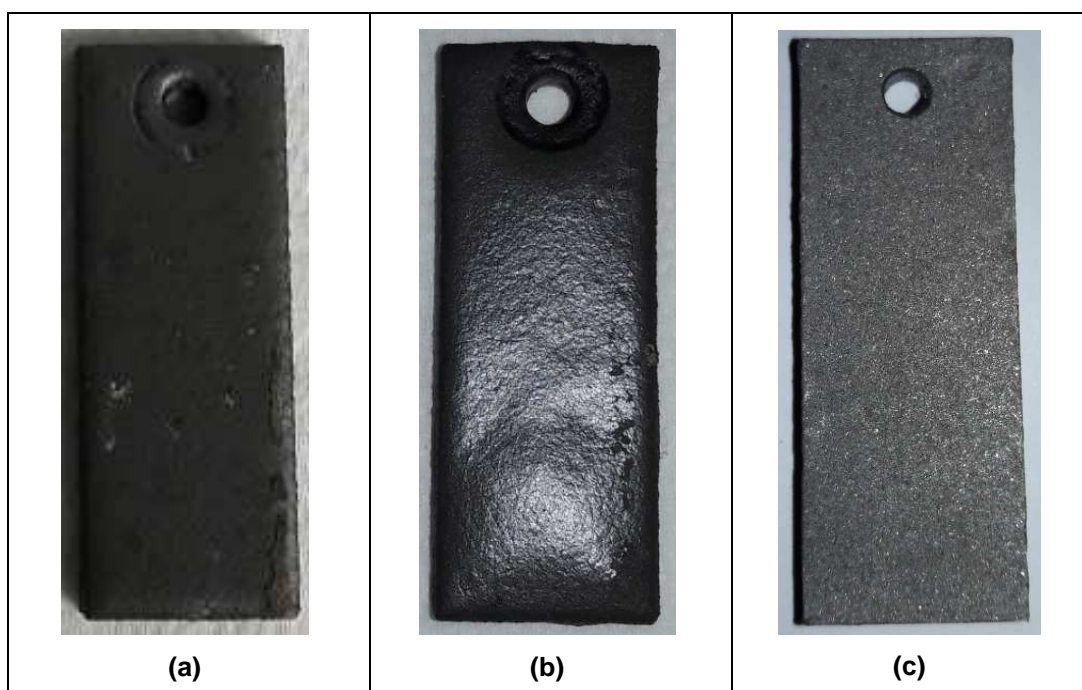


Figura 5.21 – Imagens da superfície do corpo de prova em AISI 1020 com revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono antes (a) e após (b) o ensaio gravimétrico em solução salina de 3,5% wt de CaCl_2 e (c) após ensaio em sem o revestimento.

5.2.2.1

Microscopia eletrônica de varredura

Análise da seção transversal após o ensaio gravimétrico mostrou que a espessura do revestimento apresentou valores variando de 384 μm a 390 μm , e não foi constatada a adesão ao substrato metálico, ou seja, houve descolamento do revestimento, figura 5.22.

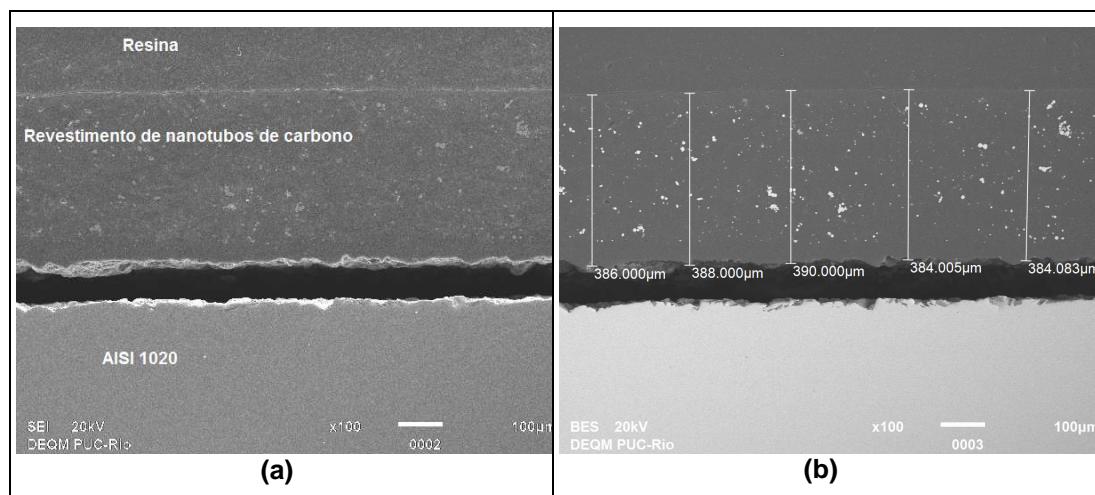


Figura 5.22 – Imagens por MEV da seção transversal do corpo de prova revestido com nanotubos de carbono após o ensaio (a) e a espessura do revestimento (b), aumento de 100x.

5.2.2.2

Análise por EDS e DRX

Análise por EDS (figura 5.23) da interface revestimento-substrato metálico mostrou a presença de C, O, Al, Si, Ca e Fe na camada de produto de corrosão por CO_2 , sendo que Si e Al são provenientes, provavelmente da contaminação da pasta de polimento utilizada para polir a superfície da amostra. O elemento Ca foi encontrado em alguns pontos dispersos sobre o substrato metálico, indicando que ocorreu permeação da solução salina pelo revestimento atingindo a superfície metálica.

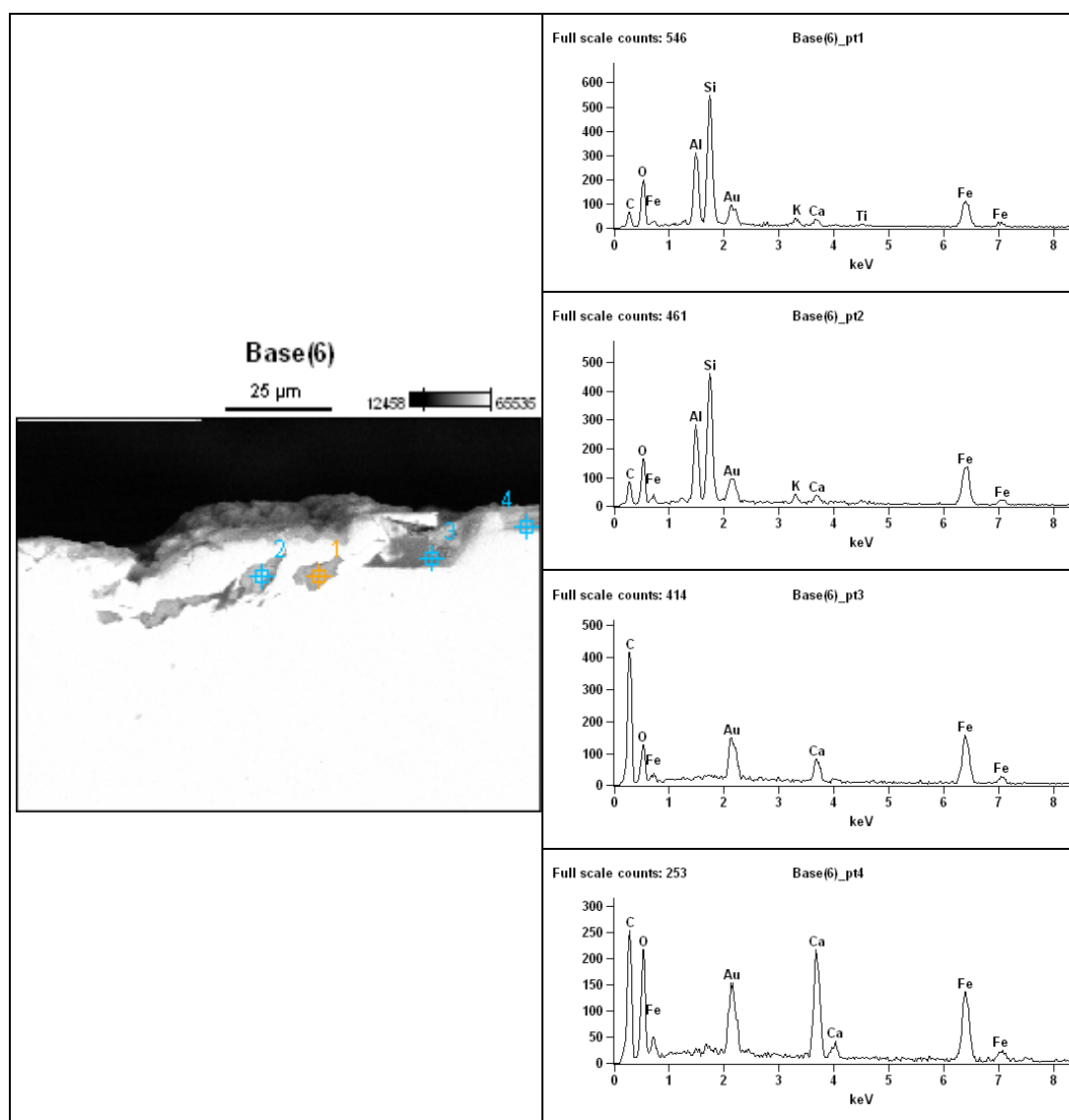


Figura 5.23 – Análise da seção transversal do corpo de prova com revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono e os espectros originados da superfície metálica, aumento de 1000x.

A figura 5.24 apresenta o difratograma da superfície do aço AISI 1020, que foi imerso em solução salina de 3,5% wt de CaCl_2 por 360 horas, após retirada do revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono, mostrando ferrita, cementita e FeCO_3 , portanto, indicando a permeação da solução salina. Não foram identificados outros carbonatos como o CaCO_3 , provavelmente, devido a este carbonato ser mais instável e se dissolver no decorrer do ensaio.

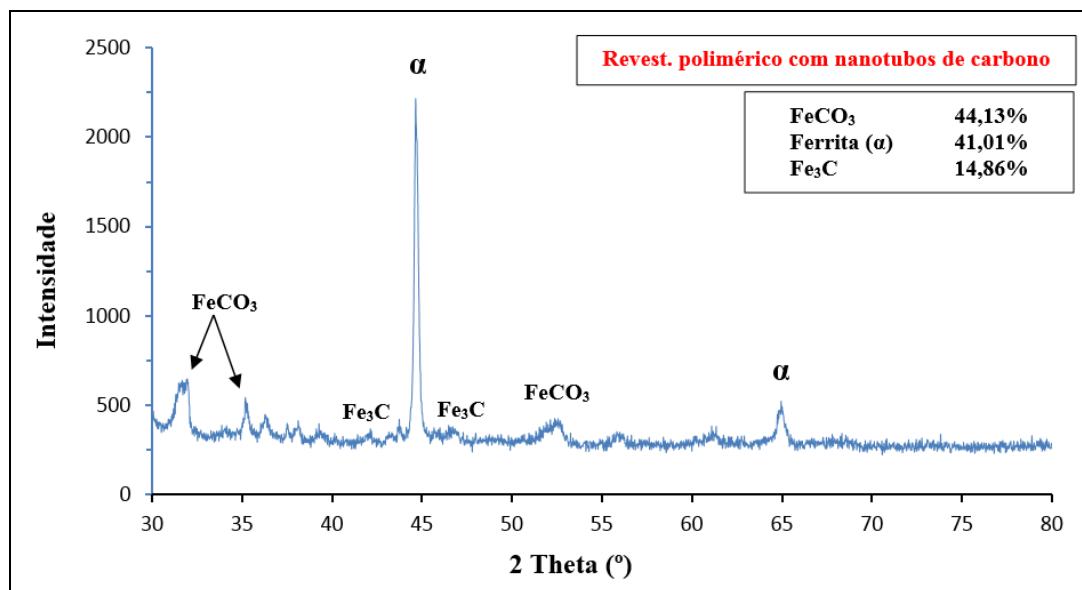


Figura 5.24 – Difratoograma da superfície do aço AISI 1020 após remoção do revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono imerso em solução salina de 3,5%wt de CaCl₂ a 75°C e 75 bar por 360 horas.

5.2.2.3

Ensaio Eletroquímico

O gráfico de Nyquist do ensaio eletroquímico do aço AISI 1020 com revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono imerso em 3,5%wt de CaCl₂ é mostrado na figura 5.25, e apresenta as curvas de impedância eletroquímica com uma tendência a aumentar para um tempo de imersão acima de 168 horas, indicando aumento da resistência à permeação da solução salina através do revestimento no decorrer do tempo de ensaio. A curva de impedância das primeiras 24 horas não é mostrada devido aos valores dispersos registrados neste tempo de imersão.

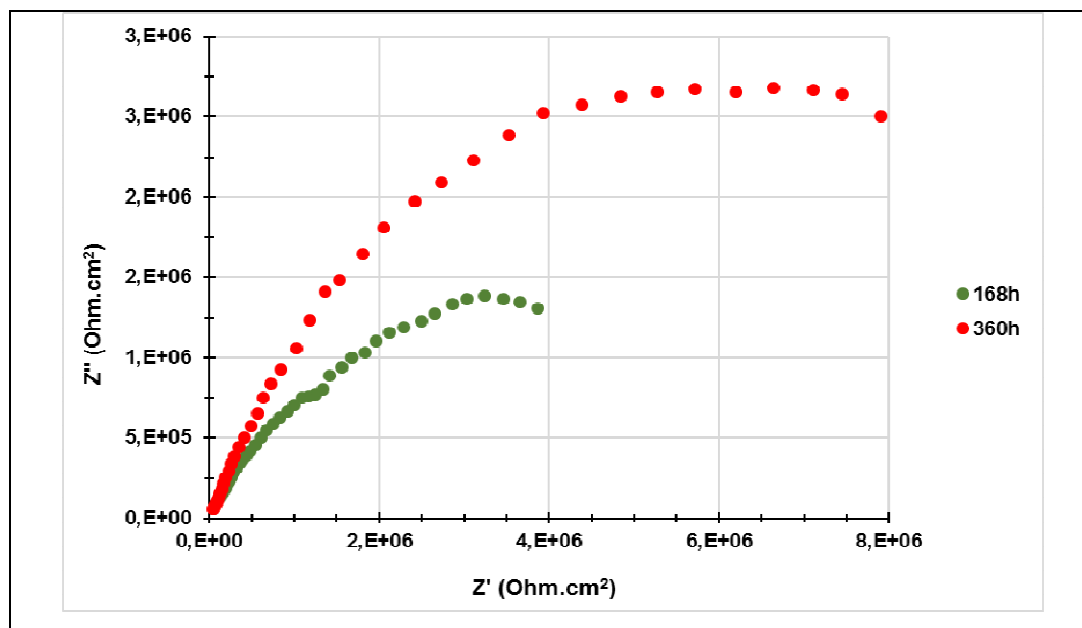


Figura 5.25 – Curva de Nyquist do aço AISI 1020 com revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono imerso em 3,5%wt de CaCl_2 a 75 °C e 75 bar.

5.2.2.4

Variação de Massa

Os valores da variação de massa estão apresentados na tabela 5.4. Foi observado um aumento da massa nos corpos de prova 2 e 4 e nos corpos de prova 1 e 3 foi observado uma perda de massa. A variação foi calculada através da subtração da massa final com a massa inicial.

Tabela 5.4 – Valores de variação de massa do aço AISI 1020 com revestimento polimérico contendo nanotubos de carbono imerso em 3,5%wt de CaCl_2 a 75 °C e 75 bar.

Corpo de Prova	Massa inicial (gramas)	Massa final (gramas)	Varição de Massa (gramas)
1	14,0729	14,0699	-0,0030
2	13,9278	13,9282	0,0004
3	14,0933	14,0857	-0,0076
4	14,1911	14,1916	0,0005

5.3

Análise dos corpos de prova revestidos com resina epóxi NOVOLAC

5.3.1

Imersos em NaCl

A figura 5.26 apresenta a superfície do corpo de prova de aço AISI 1020 revestidos com resina epóxi NOVOLAC antes (a), após o ensaio (b) e após ensaio gravimétrico com o revestimento retirado (c). Após 360 horas de imersão, o corpo de prova não apresentou trincas.

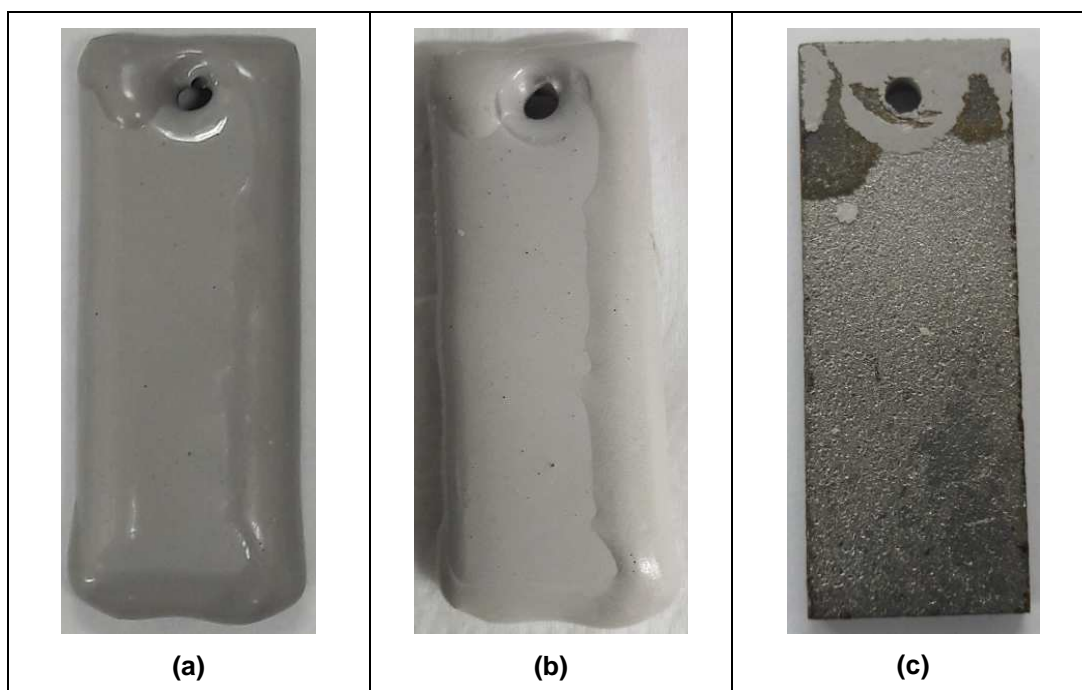


Figura 5.26 – Imagens da superfície do corpo de prova em AISI 1020 revestido com epoxi NOVOLAC antes (a), após (b) ensaio e (c) com revestimento retirado após ensaio gravimétrico em solução salina de 3% wt de NaCl.

5.3.1.1

Microscopia Eletrônica de Varredura

A superfície do aço revestido com resina epóxi NOVOLAC antes do ensaio gravimétrico é mostrada na figura 5.27, observa-se que o revestimento antes do ensaio apresentou poucos poros na superfície. A imagem da seção transversal do corpo de prova mostrou duas camadas de resina onde é possível observar em ambas a formação de poros, a camada interna (1ª camada) apresentou adesão

uniforme ao substrato metálico e a camada externa (2ª camada) apresentou adesão uniforme com a camada interna.

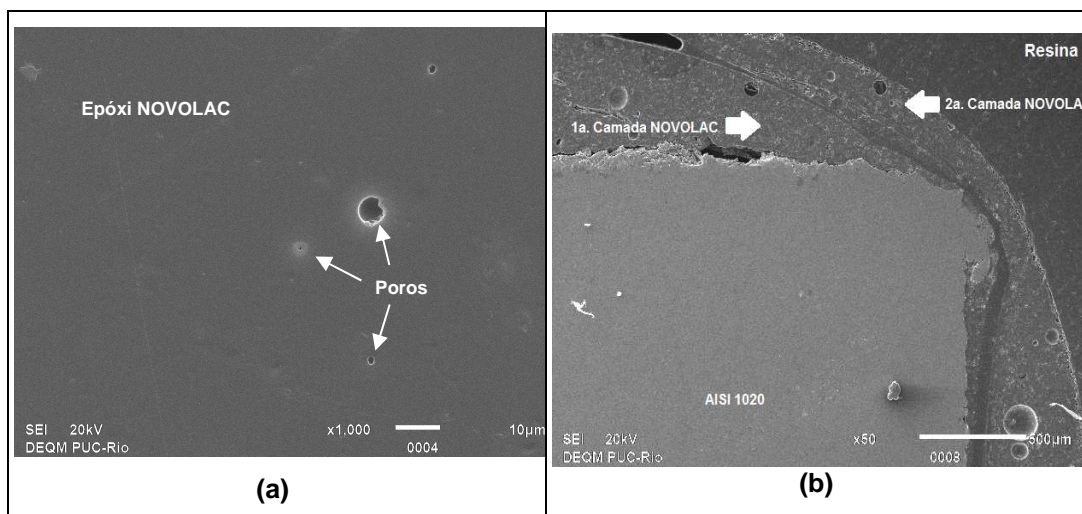


Figura 5.27 – Imagens de MEV da superfície (a) e da seção transversal (b) do revestimento de resina epóxi NOVOLAC, aumento de 1000x (a) e 50x (b).

Foi realizado o *Pull-Off Test* nos dois lados de 4 corpos de prova antes dos ensaios, conforme Norma ASTM D4541-09, o qual verifica a resistência de adesão do revestimento no substrato metálico, apresentando o valor médio de tensão de ruptura do lado mais espesso de 10,13 MPa e de 8,10 MPa para o lado menos espesso. Todas as falhas foram caracterizadas tipo B, ou seja, falha por decoesão do revestimento. Portanto, não é possível afirmar que este revestimento possui boa adesão, pois as falhas provavelmente foram originadas pela presença dos poros dentro do revestimento.

5.3.1.2

Análise por EDS e DRX

A análise por EDS da superfície do revestimento de resina epóxi NOVOLAC após o ensaio com solução salina de 3%wt de NaCl apresentou os elementos químicos C, O, Si, Ca, Ti e Cl, conforme observado na figura 5.28, os elementos C, O, Si e Ti são provavelmente provenientes da matriz polimérica da resina epóxi, e o elemento Cl é provavelmente proveniente da solução salina em que o corpo de prova ficou imerso.

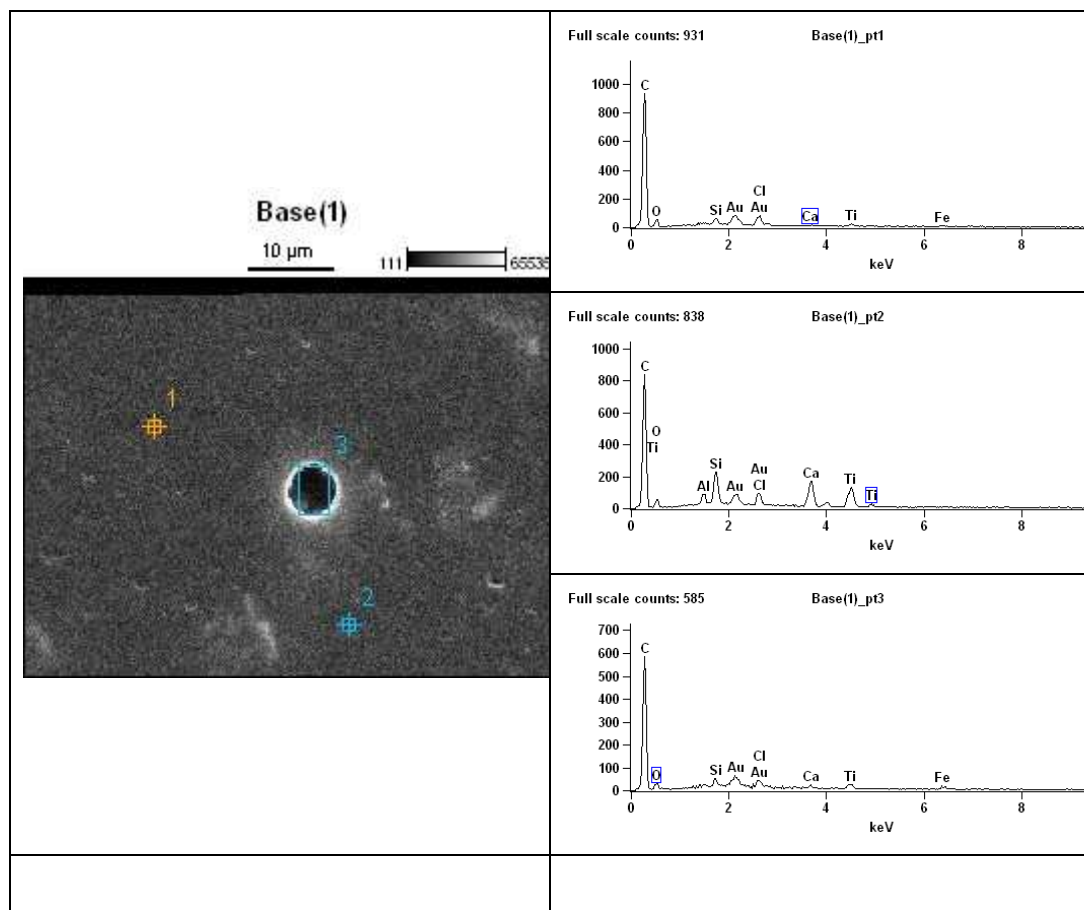


Figura 5.28 – Imagens de EDS da superfície do corpo de prova revestido com resina eopxi NOVOLAC após imersão em solução salina 3%wt de NaCl, aumento de 1000x.

A figura 5.29 apresenta o difratograma da superfície do aço AISI 1020, que foi imerso em solução salina de 3%wt de NaCl por 360 horas, após retirada do revestimento de resina epóxi NOVOLAC, indicando ferrita e cementita, ou seja, não foram encontrados produtos de corrosão precipitados sobre a superfície do corpo de prova.

Ressalta-se que os corpos de prova foram ensaiados na mesma autoclave gravimétrica e nas mesmas condições de ensaio, entretanto, o corpo de prova usado para análise do MEV e EDS não era o mesmo do DRX. A análise de MEV e EDS mostra a formação de grãos de produto de corrosão, entretanto, a análise de DRX não identificou estes produtos. Houve permeação da solução salina no revestimento que foi degradando e diminuindo a resistência à permeação do eletrólito, no entanto, o tempo de ensaio (360 horas) não foi suficiente para observar e identificar a formação de produtos de corrosão no substrato metálico para este corpo de prova.

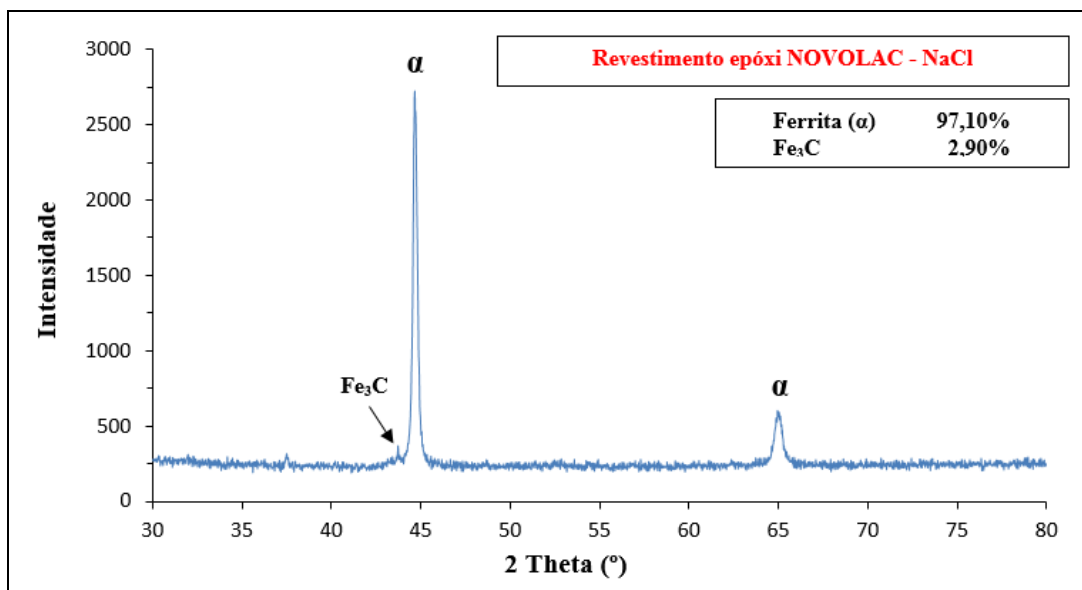


Figura 5.29 – Difratoograma da superfície do aço AISI 1020 após remoção do revestimento de resina epóxi NOVOLAC imerso em solução salina de 3%wt de NaCl a 75°C e 75 bar por 360 horas.

5.3.1.3

Ensaio Eletroquímico

O gráfico de Nyquist (figura 5.30) apresentou a maior curva de impedância eletroquímica nas primeiras 24 horas, ao final das 168 horas foi verificado uma redução da impedância, provavelmente devido a permeação da solução salina pelo revestimento. Ao final das 360 horas foi observado um aumento da curva, provavelmente com a degradação do revestimento houve permeação da solução salina e uma passivação do metal na região onde houve o contato com o eletrólito.

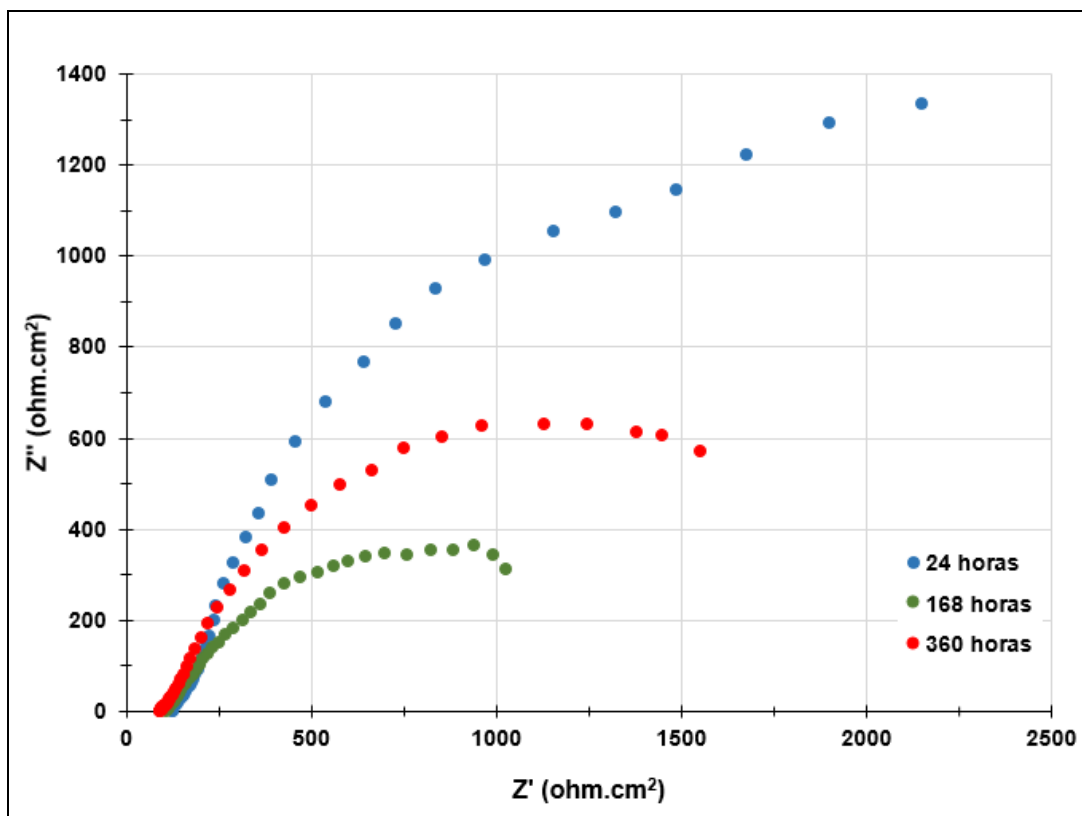


Figura 5.30 – Curva de Nyquist do aço AISI 1020 revestido com resina epóxi NOVOLAC imerso em 3%wt de NaCl a 75 °C e 75 bar.

5.3.1.4

Variação de Massa

A tabela 5.5 apresenta os valores da variação de massa dos corpos de prova revestidos com resina epóxi NOVOLAC imersos na autoclave gravimétrica. Foi observado, após as respectivas pesagens, um aumento da massa de todos os corpos de prova, provavelmente devido à permeação de solução salina no revestimento. A variação foi calculada através da subtração da massa final com a massa inicial.

Tabela 5.5 – Valores de variação de massa do aço AISI 1020 revestido com resina epóxi NOVOLAC imerso em 3%wt de NaCl a 75 °C e 75 bar.

Corpo de Prova	Massa inicial (gramas)	Massa final (gramas)	Variação de Massa (gramas)
1	16,1549	16,3356	0,1807
2	16,9091	17,1565	0,2474
3	16,6560	16,9075	0,2515
4	16,7128	16,9826	0,2698

5.3.2

Imersos em CaCl_2

A figura 5.31 mostra a superfície do corpo de prova antes e após o ensaio. Foi verificado ausência de trincas no revestimento antes do ensaio gravimétrico. Entretanto, após 360 horas de imersão, foi observado a formação de trincas em todas as superfícies do revestimento do corpo de prova. Provavelmente houve descolamento da camada externa do revestimento com a probabilidade de permeação da solução salina de CaCl_2 entrando em contato com o substrato metálico



Figura 5.31 – Imagens da superfície do corpo de prova em AISI 1020 revestido com epóxi NOVOLAC antes (a), após ensaio (b) e (c) sem revestimento após ensaio gravimétrico em solução salina de 3,5% wt de CaCl_2 (c).

5.3.2.1

Microscopia Eletrônica de Varredura

Imagens da seção transversal do aço revestido com resina epóxi NOVOLAC após o ensaio gravimétrico em CaCl_2 (figura 5.32) mostram a presença de duas camadas de resina como revestimento, é possível também observar a formação de poros em ambas as camadas. A camada interna apresentou descolamento com o

substrato metálico e a camada externa apresentou porosidade na interface com a resina de embutimento, também foi possível observar descolamento entre as camadas externa e interna do revestimento, (figura 5.32.b). A espessura do revestimento apresentou valores variando de 1096 μm a 1136 μm (figura 5.32.c). Observou-se também a formação de produtos de corrosão no substrato metálico na região onde houve o descolamento, podendo indicar a permeação da solução salina, conforme indicado na figura 5.32d.

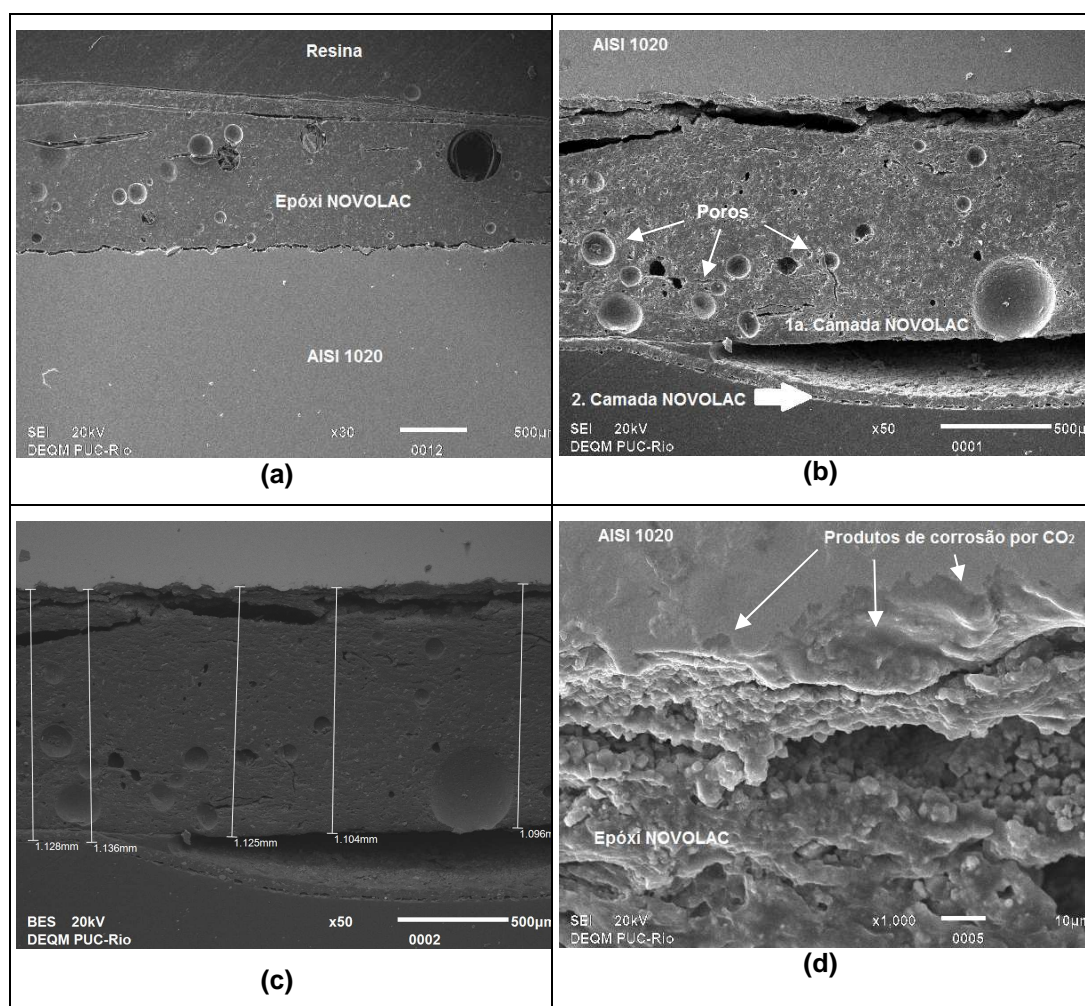


Figura 5.32 – Imagens de MEV da da seção transversal do revestimento de resina epóxi NOVOLAC, ensaiada em CaCl_2 , aumento de 30x(a), 50x (b) e (c) e 1000x (d).

5.3.2.2

Análise por EDS e por DRX

Análise da seção transversal (figura 5.33) por EDS do filme formado sobre a superfície metálica do corpo de prova ainda revestido apresentou C, O, Fe, Cl, Ca e Ti. Os elementos C, O, Ca e Fe provavelmente compõem um composto contendo ferro e cálcio, podendo indicar um carbonato, ou seja, produto de corrosão por CO_2 de uma superfície metálica imersa em solução salina de CaCl_2 . Os elementos Cl e Ca presentes no revestimento provavelmente são provenientes da solução salina e o elemento Ti é proveniente do revestimento epóxi.

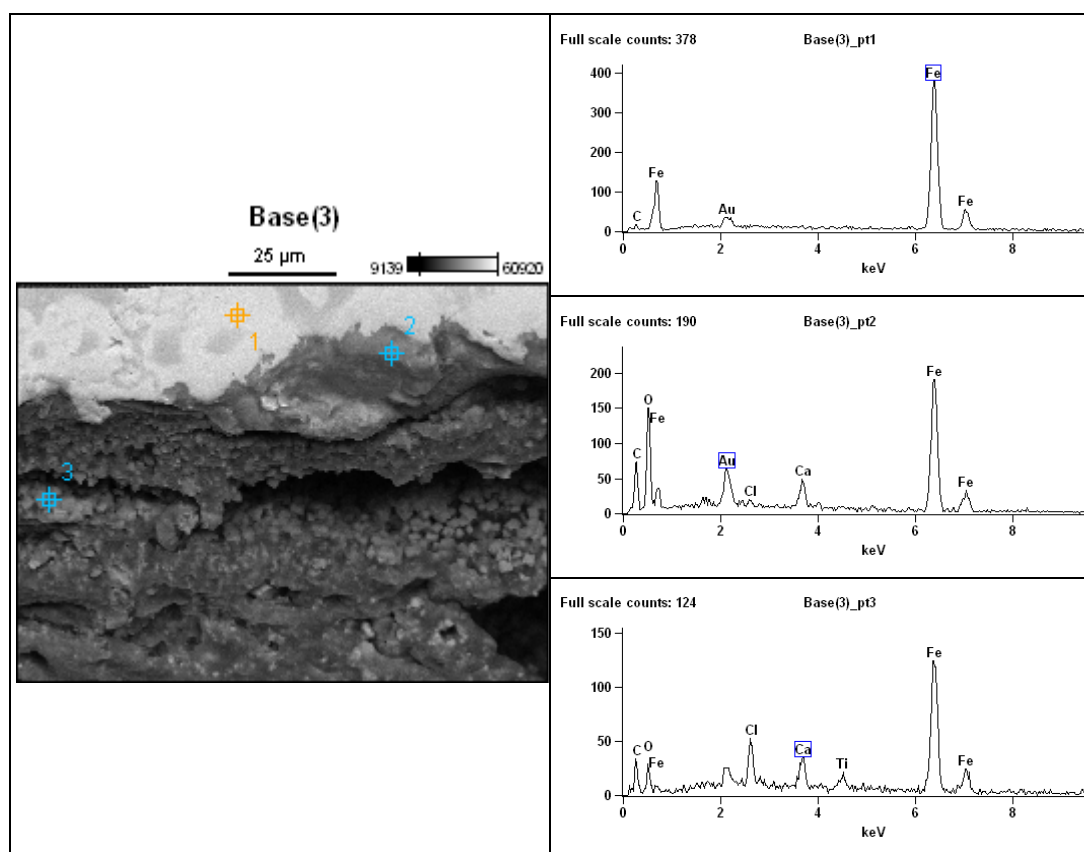


Figura 5.33 – Imagens de EDS da seção transversal do corpo de prova revestido com resina epóxi NOVOLAC mostrando a interface revestimento-metal, aumento de 1000x.

A figura 5.34 apresenta o difratograma da superfície do aço AISI 1020, que foi imerso em solução salina de 3,5% wt de CaCl_2 por 360 horas, após retirada do revestimento de resina epóxi NOVOLAC, indicando ferrita, cementita, FeCO_3 e CaCO_3 , ou seja, houve permeação de solução salina e que o filme de produto de

corrosão não foi uniforme. A indicação de TiO_2 se refere provavelmente ao resíduo de revestimento que não foi possível retirar da amostra sem danificá-la, figura 5.31.c.

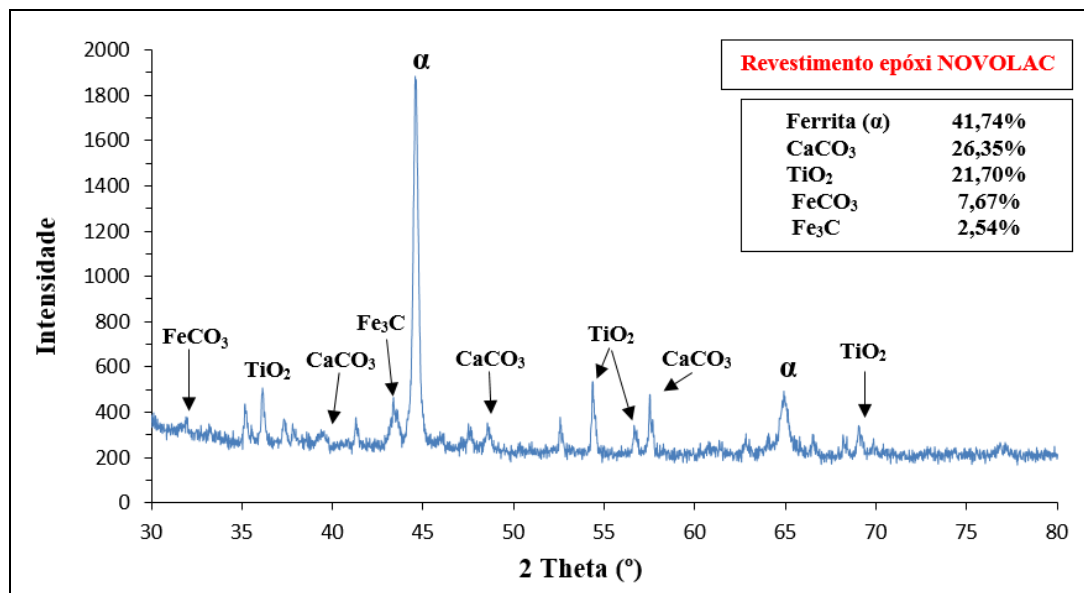


Figura 5.34 – Difratoograma da superfície do aço AISI 1020 após remoção do revestimento de resina epóxi NOVOLAC imerso em solução salina de 3,5%wt de CaCl_2 a 75°C e 75 bar por 360 horas.

5.3.2.3

Ensaio Eletroquímicos

O gráfico de Nyquist para o aço AISI 1020 revestido com resina epóxi NOVOLAC imerso em 3,5%wt de CaCl_2 é mostrado na figura 5.35. A menor curva de impedância eletroquímica foi obtida nas primeiras 24 horas, ao final das 168 horas ocorreu um aumento da impedância, e ao final das 360 horas foi observado a maior curva de impedância do ensaio, este comportamento indica que provavelmente o revestimento atuou como uma barreira dielétrica entre o eletrólito e o substrato metálico devido a este comportamento capacitivo.

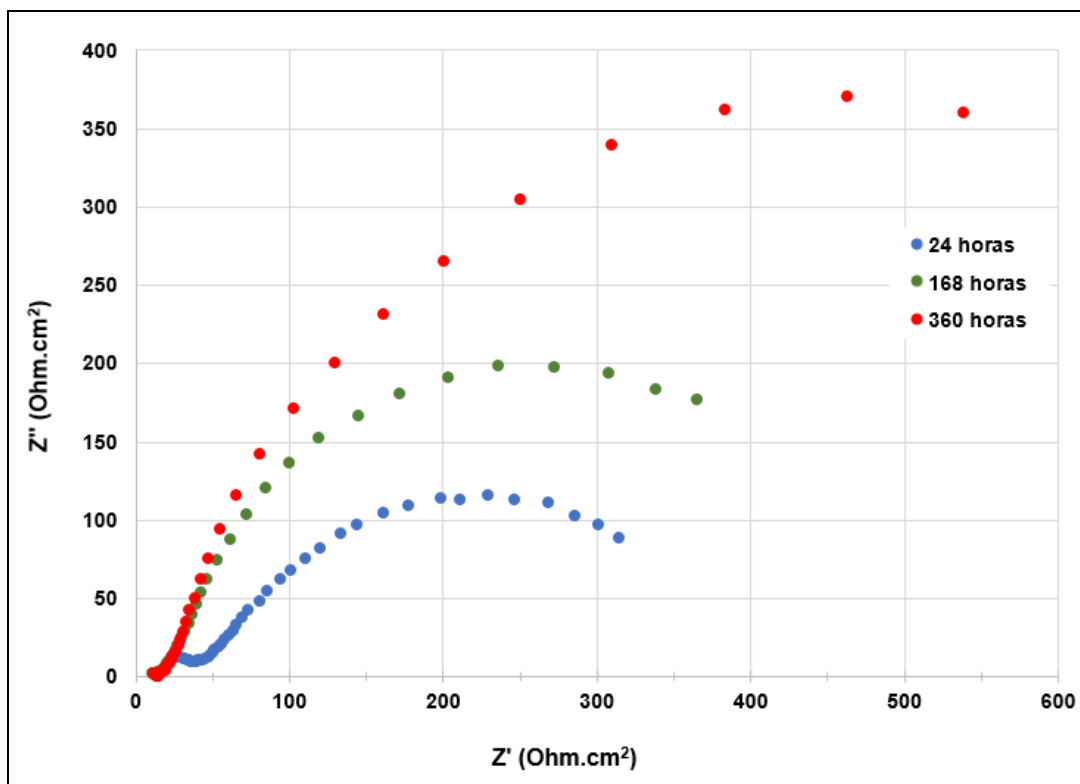


Figura 5.35 – Curva de Nyquist do aço AISI 1020 revestido com resina epóxi NOVOLAC imerso em 3,5%wt de CaCl_2 a 75 °C e 75 bar.

5.3.2.4

Variação de Massa

A tabela 5.6 apresenta os valores da variação de massa observa-se um aumento da massa de todos os corpos de prova, devido à permeação da solução salina no revestimento epóxi. A variação foi calculada através da subtração da massa final com a massa inicial.

Tabela 5.6 – Valores de variação de massa do aço AISI 1020 revestido com resina epóxi NOVOLAC imerso em 3,5%wt de CaCl_2 a 75 °C e 75 bar.

Corpo de Prova	Massa inicial (gramas)	Massa final (gramas)	Variação de Massa (gramas)
1	15,2453	15,4606	0,2153
2	15,2610	15,5066	0,2456
3	15,2908	15,5789	0,2881
4	15,2262	15,5013	0,2751

6 Discussão

A corrosão por CO₂ do aço carbono em solução salina de NaCl foi bastante estudada por diversos autores, entretanto, trabalhos sobre a corrosão do aço carbono em solução salina contendo Ca²⁺ em diferentes pressões de CO₂, ainda são escassas de informações. Vale salientar que o sal CaCO₃ é abundante nos fluidos dos reservatórios carbonáticos (Barros, 2015).

Portanto, este trabalho buscou analisar o comportamento de dois revestimentos sobre aço carbono, em dois meios salinos, em uma mesma pressão 75 bar e mesma temperatura 75 °C. Os revestimentos utilizados foram: um revestimento de matriz polimérica com adição de nanotubos de carbono e outro revestimento com resina epóxi NOVOLAC, imersos tanto em solução salina NaCl (3%wt) quanto em solução salina CaCl₂ (3,5%wt) e os resultados comparados com o aço AISI 1020 sem revestimento imerso nas mesmas soluções.

Serão apresentados a discussão relativa aos resultados dos ensaios gravimétricos e eletroquímicos dos aços AISI 1020 sem revestimento e com revestimento.

6.1

Imersão em NaCl

O carbonato de ferro (FeCO₃ ou siderita) é o mais importante produto da corrosão por CO₂, que pode se formar na superfície do aço carbono, podendo ou não proteger o aço conforme suas propriedades. A formação do filme é fortemente dependente da termodinâmica e da cinética de precipitação do FeCO₃ (Esmaeely, 2013; Zhang, 2012).

A proteção ao aço geralmente ocorre pela restrição à difusão das espécies iônicas envolvidas através do filme formado, sendo a densidade e a aderência do filme à superfície do aço, os fatores mais importantes. A aderência e a espessura da camada de FeCO₃, dependem não só da microestrutura do aço, mas também das espécies iônicas presentes no meio, do pH, da temperatura, da pressão, entre outros. O nível de proteção aumenta com o tempo de exposição (Esmaeely, 2013; Lin, 2006; Zhang, 2012).

No final do ensaio do aço AISI 1020 sem revestimento, foi observado a presença de um filme de produto de corrosão aderente em toda superfície, sem poros ou trincas, conforme apresentado nas figuras 6.1a e 6.1b, com a espessura variando de 50,0 μm a 84,8 μm . As análises por EDS e DRX detectaram e identificaram a presença de carbonatos de ferro (FeCO_3) e cementita (Fe_3C) como componentes do filme de produto de corrosão formado, na proporção de 89,76% e 10,24% respectivamente, apresentado nas figuras 5.4, 5.5 e 5.6.

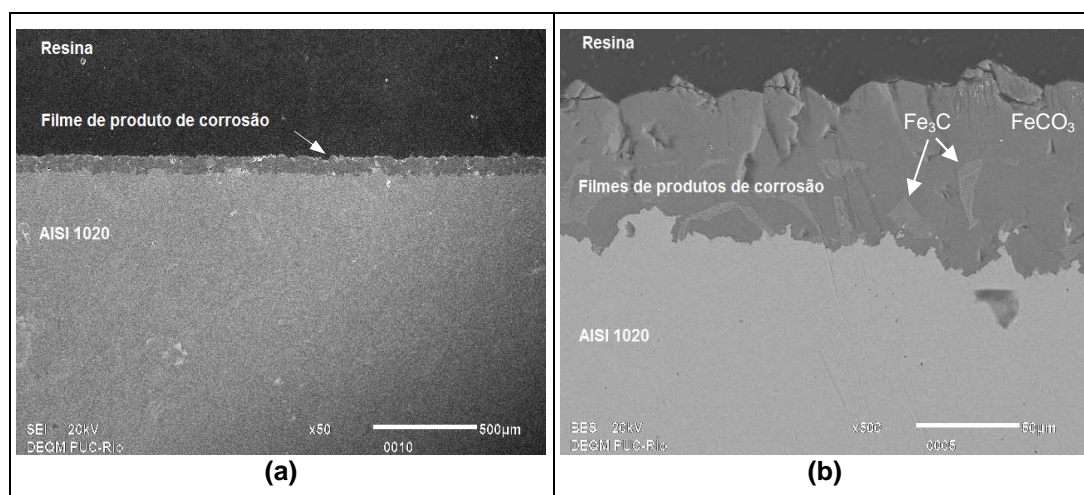


Figura 6.1 – Imagens por MEV da seção transversal dos aços AISI 1020 sem revestimento após imersão em solução salina de 3%wt de NaCl a temperatura de 75 °C e pressão de 75 bar, aumento de 50x (a) e de 500x(b).

A espessura e o tipo de revestimento influenciam nas propriedades corrosivas do metal, pois o revestimento age como uma barreira diminuindo a área exposta do metal em relação ao meio corrosivo e à medida que o revestimento se torna espesso a resistência elétrica aumenta e a taxa de transferência iônica é reduzida. Entretanto, pode ocorrer descolamento do revestimento em relação ao substrato metálico quando ocorre a permeação da solução e/ou caso a espessura seja excessiva ocasionando tensões internas no polímero durante o processo de cura [Quintela, 1994].

O ensaio do aço AISI 1020 com revestimento comercial contendo nanotubos de carbono, doravante chamado de revestimento comercial para simplificação do texto, apresentou na análise por MEV alguns grãos de produto de corrosão dispersos sobre o substrato metálico, mas não em toda superfície, conforme indicado na figura 6.2.a. Foi observado que em algumas regiões da superfície do metal não apresentaram produtos de corrosão, conforme mostrado

na figura 6.2.b. Porém, para o revestimento epóxi NOVOLAC não foi observado a formação de produtos de corrosão na superfície do metal, conforme figuras (6.2.c) e (6.2.d).

Os dois revestimentos apresentaram descolamento do substrato metálico após todos ensaios (360 horas) figura 6.2, isto pode ser consequência da permeação do eletrólito através de microfissuras e vazios presentes nos revestimentos.

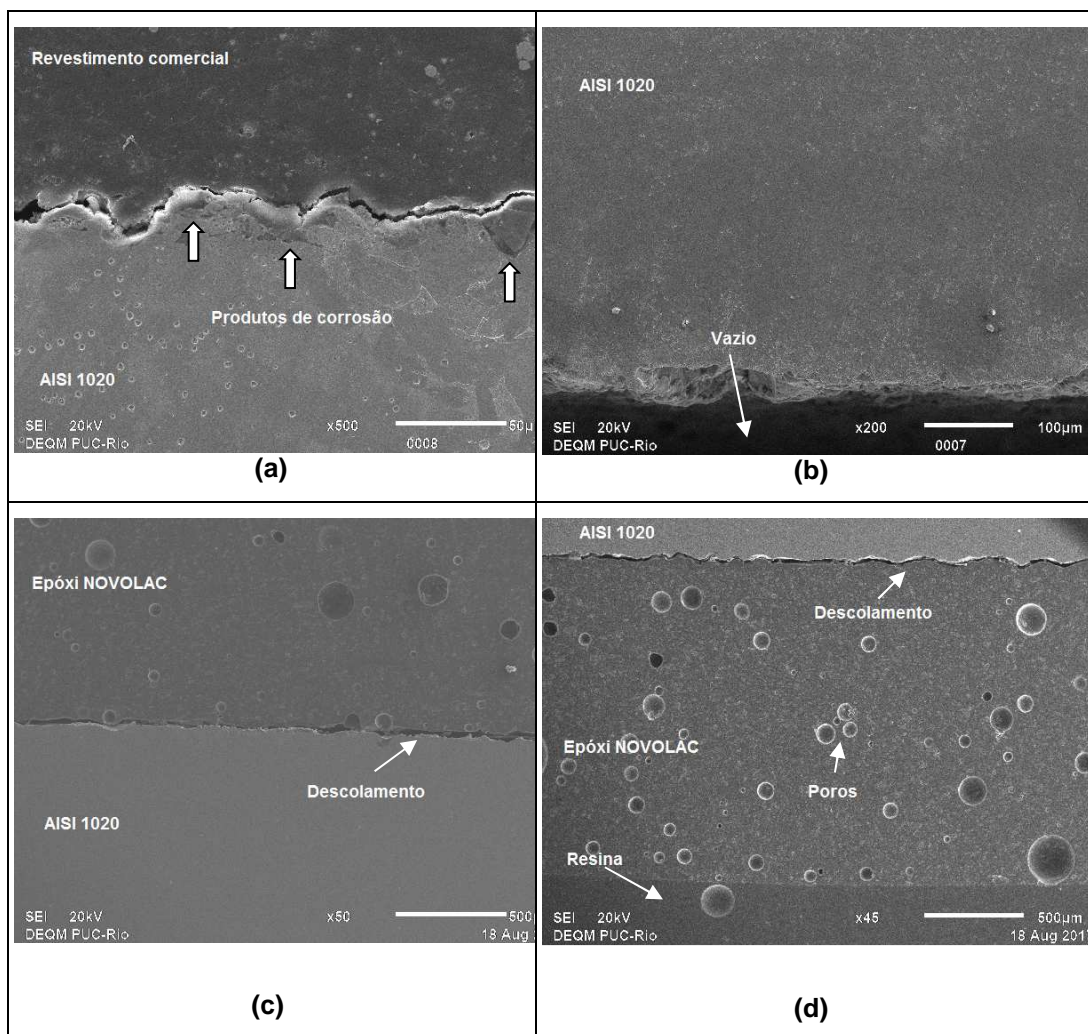


Figura 6.2 – Imagens por MEV da seção transversal do aço AISI 1020 com revestimento comercial (a) e (b) e do aço AISI AISI 1020 revestido com resina epóxi NOVOLAC (c) e (d) após imersão em solução salina de 3%wt de NaCl a temperatura de 75 °C e pressão de 75 bar.

Antes da imersão dos corpos de prova, o pH da solução salina de 3%wt de NaCl era de 5,40 e ao final do ensaio o pH apresentou os valores de 5,50 para o aço com revestimento comercial, 5,52 para o aço revestido com NOVOLAC e 5,80 para o aço sem revestimento.

Deve ser considerado que os dois revestimentos não possuem espessura uniforme apresentando inclusive espessuras diferentes para cada superfície do corpo de prova. A resina epóxi NOVOLAC apresentou a maior espessura de revestimento, variando de 1096 μm a 1136 μm , enquanto o revestimento comercial com adição de nanotubos de carbono apresentou valores variando de 130 μm a 153 μm .

O aço com revestimento de resina epóxi NOVOLAC apresentou a maior curva de impedância em relação às curvas de impedância dos aços com revestimento comercial e sem revestimento, após 360 horas de imersão (figura 6.3). Este comportamento indica que o revestimento NOVOLAC obteve uma melhor resistência à permeação desta solução salina para estas condições de ensaio, enquanto o revestimento comercial apresentou uma baixa curva de impedância próxima à curva do aço sem revestimento, indicando que no decorrer do ensaio houve uma deterioração do revestimento comercial com permeação da solução salina de 3% wt de NaCl.

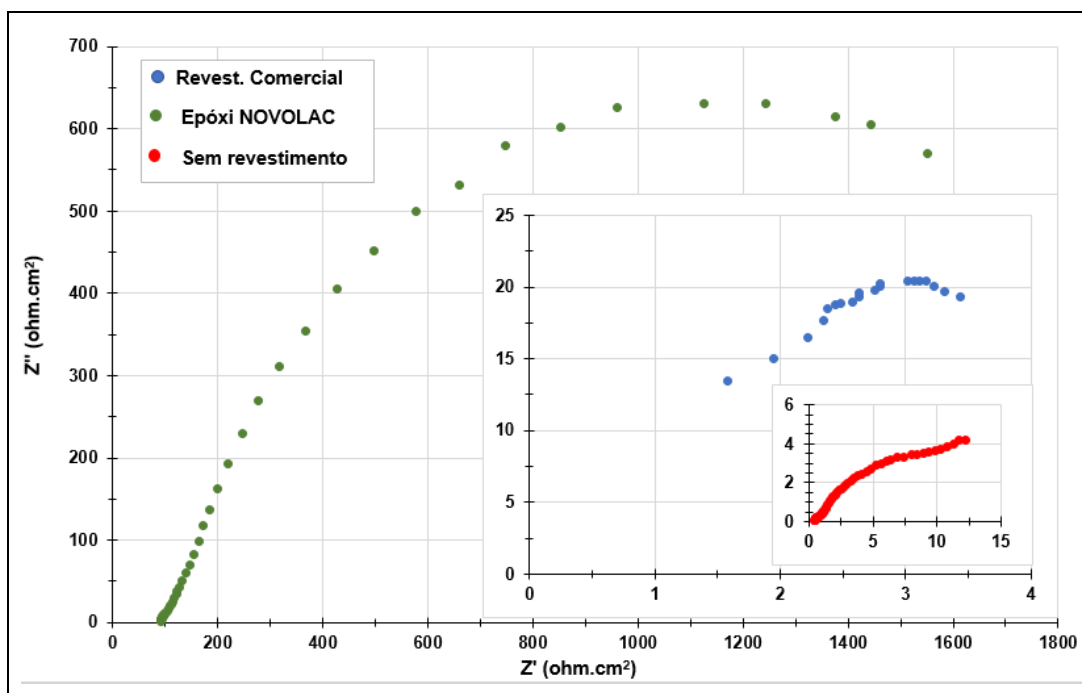


Figura 6.3 – Curvas de impedância eletroquímica dos aços sem revestimento, com revestimento comercial e com resina epóxi NOVOLAC após 360 horas de imersão em solução salina de 3%wt de NaCl a temperatura de 75 °C e pressão de 75 bar.

6.2

Imersão em CaCl_2

Um estudo realizado sobre a influência do sal CaCO_3 na corrosão por CO_2 do aço API 5L Grau B, imerso em solução salina de NaCl saturada com CO_2 na temperatura de 80 °C e pressão de 15 MPa, demonstrou que os filmes de produtos de corrosão precipitados reduziram a taxa de corrosão, entretanto, não foram tão eficientes para a proteção do metal quando os filmes precipitados de soluções salinas sem o CaCO_3 (Tavares, 2010). Já em soluções salinas com alta concentração de Ca^{2+} se observa a precipitação de um filme de carbonato de ferro e cálcio, pois ocorre a alteração sucessiva do íon Fe^{2+} do FeCO_3 pelo íon Ca^{2+} que apresenta morfologia diferenciada (Tavares, 2010; Barros, 2015).

O ensaio do aço AISI 1020 sem revestimento apresentou um filme de produto de corrosão poroso, disperso e pouco aderente em toda superfície, conforme é mostrado nas figuras 6.4.a e 6.4.b, com espessura variando de 17,20 μm a 25,23 μm . Este filme apresenta uma espessura mais fina e não uniforme em relação à espessura obtida por imersão na solução salina de NaCl. A análise por EDS detectou a presença de carbonatos de cálcio e a análise de DRX identificou ferrita (10,54%), Fe_3C (31,25%) e CaCO_3 (58,21%), indicando que o filme precipitado não era uniforme.

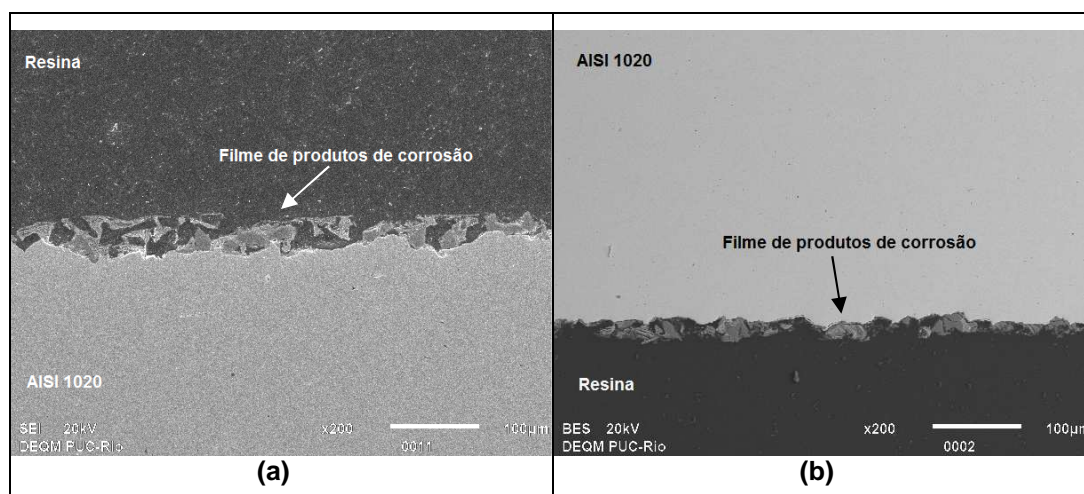


Figura 6.4 – Imagens por MEV da seção transversal dos aços AISI 1020 sem revestimento (a) e (b), após imersão em solução salina de 3,5%wt de CaCl_2 a temperatura de 75 °C e pressão de 75 bar.

O ensaio do aço AISI 1020 com o revestimento comercial apresentou algumas regiões com produto de corrosão, dispersos sobre o substrato metálico, similar ao observado para a imersão na solução de NaCl. No entanto, conforme mostrado e indicado na figura 6.5.a este filme não apresenta simetria, foi irregular e algumas regiões da superfície metálica não foi possível observar a formação de produtos de corrosão.

Foi observado um comportamento similar para o revestimento com a resina epóxi NOVOLAC apresentando a formação de produtos de corrosão em algumas regiões da superfície do metal, conforme indicado na figura 6.5.c e na figura 6.5.d.

A permeação da solução salina de 3,5%wt de CaCl_2 ocorreu para ambos revestimentos, conforme mostrado nos ensaios eletroquímicos representados nas figuras 5.25 e 5.35.

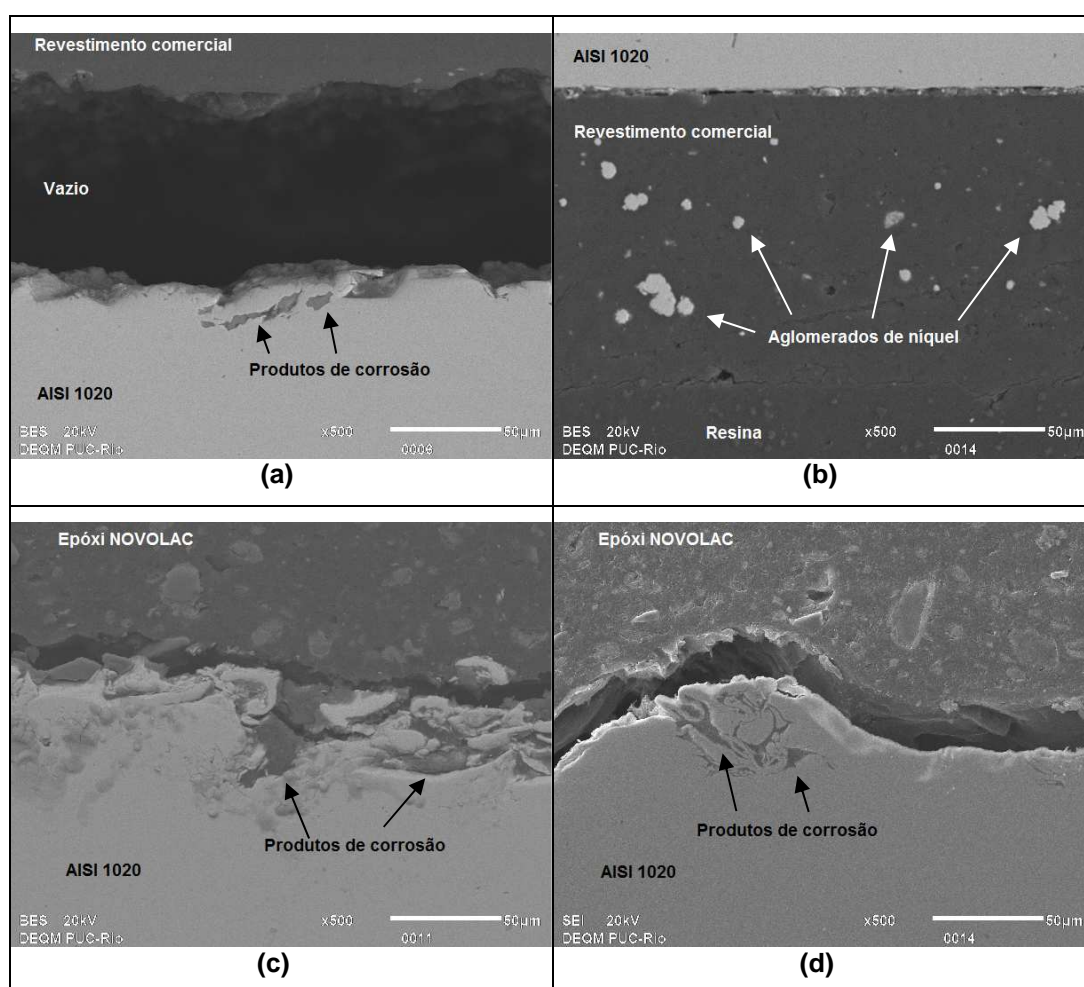


Figura 6.5 – Imagens por MEV da seção transversal dos aços AISI 1020 sem revestimento (a) e (b), do aço AISI 1020 com revestimento comercial com adição de nanotubos de carbono (c) e (d) e do aço AISI 1020 revestido com resina epóxi NOVOLAC após imersão em solução salina de 3,5%wt de CaCl_2 a temperatura de 75 °C e pressão de 75 bar.

Ambos revestimentos apresentaram descolamento do substrato metálico após os ensaios, semelhante ao ocorrido na imersão em NaCl. Como esses revestimentos não apresentavam descolamento antes dos ensaios, uma causa provável seria a permeação através de microfissuras e vazios presentes nos revestimentos, outra causa pode ser a permeação da solução que se aloja entre o revestimento e o substrato metálico iniciando um processo corrosivo com a formação de produto de corrosão abaixo do revestimento, ocasionando a delaminação do revestimento, mecanismo denominado descolamento catódico (Quintela, 1994).

O aço com revestimento comercial apresentou uma curva de impedância mais elevada em relação às curvas de impedância dos aços sem revestimento e com revestimento epóxi NOVOLAC, após 360 horas de imersão (figura 6.6). Este comportamento indica que o revestimento comercial obteve uma melhor resistência à permeação da solução salina de 3,5%wt de CaCl_2 para estas condições de ensaio, enquanto o revestimento NOVOLAC apresentou uma curva de impedância próxima à sua curva de impedância na solução salina de 3%wt de NaCl, indicando que o revestimento NOVOLAC apresenta resistência à permeação de ambos os eletrólitos.

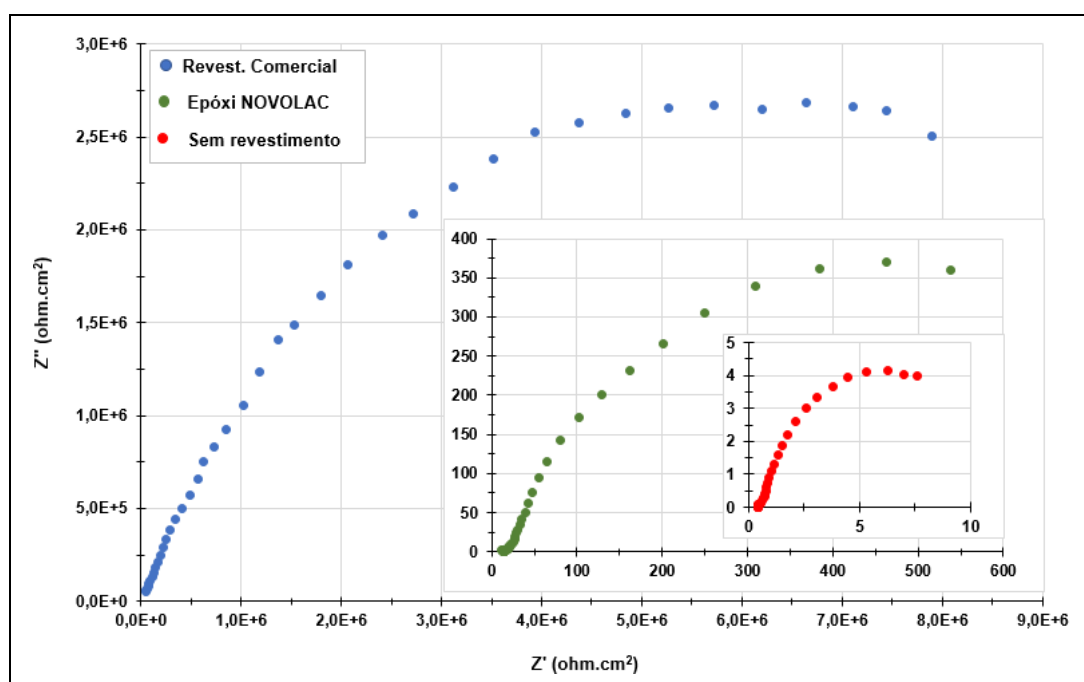


Figura 6.6 – Curvas de impedância dos aços sem revestimento, com revestimento comercial e com resina epóxi NOVOLAC após imersão em solução salina de 3,5%wt de CaCl_2 a temperatura de 75 °C e pressão de 75 bar.

7 Conclusões

Os resultados obtidos após os ensaios de imersão por 360 horas em 3%wt de NaCl e em 3,5%wt de CaCl₂, a 75 °C e 75 bar, saturadas com CO₂ permitem as seguintes conclusões:

– O aço revestido com epóxi NOVOLAC demonstrou boa resistência à corrosão por CO₂ em ambas soluções salinas ao final de 360 horas de imersão, conforme observado nas curvas de impedância (figuras 6.3 e 6.6), portanto, apresentando ser mais resistente à corrosão por CO₂. O aço AISI 1020 com revestimento comercial com adição de nanotubos de carbono apresentou a maior resistência à corrosão por CO₂ somente na solução salina de 3,5% de CaCl₂;

– As indicações dos difratogramas das superfícies metálicas dos aços, após imersão em NaCl e retirada do revestimento comercial e do revestimento de epóxi NOVOLAC, apresentaram 94,50% de ferrita(α) e 5,50% de cementita (Fe₃C) para o aço com revestimento comercial; e 97,10% de ferrita(α) e 2,90% de cementita (Fe₃C) para o aço revestido com NOVOLAC, ou seja, para esta solução salina, temperatura e tempo de ensaio não ocorreu formação de produto de corrosão sob os revestimentos;

– As indicações dos difratogramas das superfícies metálicas dos aços, após imersão em CaCl₂ e retirada do revestimento comercial e do revestimento de epóxi NOVOLAC, apresentaram 44,13% de FeCO₃, 41,01% de ferrita(α) e 14,86% de Fe₃C para o aço com revestimento comercial; e 41,74% de ferrita(α), 26,35% de CaCO₃, 21,70% de TiO₂, 2,54% de Fe₃C e 7,67% de FeCO₃ para o aço revestido com epóxi NOVOLAC, ou seja, para esta solução salina, temperatura e tempo de ensaio a presença de FeCO₃ e de CaCO₃, indica que ocorreu formação de produto de corrosão sob os revestimentos.

– O aço sem revestimento imerso em 3%wt de NaCl apresentou um filme de produtos de corrosão mais espesso e uniformemente distribuído sobre a superfície do corpo de prova, em relação ao aço sem revestimento imerso em 3,5%wt de CaCl₂.

Referências bibliográficas

AL-HASSAN, S.; MISHRA, B.; OLSON, D. L. and SALAMA, M. M., **Effect of microstructure on corrosion of steels in aqueous solutions containing carbon dioxide**, Corrosion, Vol. 54, no. 6, p.480-491, June 1998.

ALLAOUI, A; S BAI; H.M CHENG; J.B BAI, **Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite**, Composites Science and Technology, Volume 62, Issue 15, November 2002, p.1993–1998, [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(02\)00129-x](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00129-x)

BACHU, S., **Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach 101 for site selection in response to climate change**. Energy Conversion Management., v. 41, p.953-970, 2000.

BARROS, ADRIANA LOPES, **Corrosão dos aços SAE 1010, API K55 e API N80 na presença de CO₂ em condições de armazenamento geológico de carbono**, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul PUC-RS, RS, 2015.

BIERCUK, M. J.; LLAGUNO, M. C.; RADOSAVLJEVIC, M.; HYUN, J. K.; JOHNSON, A. T.; FISCHER, J. E., **Carbon nanotube composites for thermal management**, Applied Physics Letters, Vol. 80, No. 15, p.2767-2769, April 2002, doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1469696>

CAREY, J. W. et al. **Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO₂ exposure from the SACROC Unit**, West Texas, USA. International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 1, n. 1, p. 75- 85, Apr. 2007.

CNT Composites, disponível em: [<https://sites.google.com/site/cntcomposites/structure-of-cnts>], acessado em 08/2017.

CROLET, J. L.; THEVENOT, N.; NESIC, S. **Role of conductive corrosion products in the protectiveness of corrosion layers**. Corrosion, v. 54, n. 3, p. 194-203, Mar. 1998.

DEMONER, RAYANE ZAMBALDI CÔVRE, **Avaliação do aço AISI 1020 Revestido (Nano Coated) em Corrosão por CO₂**, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais, DEQM, da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-RJ, RJ, 2017.

DING, C.; GÃO, K.; CHEN, C. **Effect of Ca²⁺ on CO₂ corrosion properties of X65 pipeline steel**. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, v. 16, n.6, p. 661-666, Dec. 2009.

DUGUID, A., **An estimate of the time to degrade the cement sheath in a well exposed to carbonated brine**. Energy Procedia, v. 1, p. 3181- 3188, 2009.

ELGADDAFI, RIDA; NAIDU, ADARSH; AHMED, RAMADAN; SHAH, SUBHASH; HASSANI, SHOKROLLAH; OSISANYA, SAMUEL O.; SAASEN, ARILD, **Modeling and experimental study of CO₂ corrosion on carbon steel at elevated pressure and temperature**, Journal of Natural Gas Science and Engineering 27 (2015) p.1620-1629, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2015.10.034>

ESMAEELY, S. N. et al. S. **Effect of Calcium on the formation and protectiveness of Iron carbonate layer in CO₂ corrosion**. Corrosion, v. 69, n. 9, p. 912-920, Sep. 2013.

EZUBER, H. M., **Influence of temperature and thiosulfate on the corrosion behavior of steel in chloride solutions saturated in CO₂**. Materials and Design, v. 30, n. 9, p. 3420-3427, Mar. 2009.

FANG, HAITAO, **Low Temperature and High Salt Concentration Effects on General CO₂ Corrosion for Carbon Steel**, Master These, Chemical and Biomolecular Engineering, Russ College of Engineering and Technology of Ohio University,, November 2006.

FERREIRA, LILIAN R. M.; KLOK, SIMONE M.; PONTES, HAROLDO A. e FARELAS, FERNANDO, **A Formação da Camada Protetora de FeCO₃ e o Controle da Corrosão por CO₂ em Condições de Fluxo Turbulento**, *Química Nova*, Vol. 39, No. 9, p.1027-1033, 2016, <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160116>

FORERO, A. B.; MILAGROS, M.G. NÚÑEZ; BOTT, I. S., **Analysis of the Corrosion Scales Formed on API 5L X70 and X80 Steel Pipe in the Presence of CO₂**, *Materials Research*. 2014, 17(2), p.461-471, <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392013005000182>

GAO, KEWEI; YU, FANG; PANG, XIAOLU; ZHANG, GUOAN; QIAO, LIJIE; CHU, WUYANG; LU, MINXU, **Mechanical properties of CO₂ corrosion product scales and their relationship to corrosion rates**, *Corrosion Science* 50 (2008) p.2796–2803, doi:10.1016/j.corsci.2008.07.016

GENTIL, VICENTE, **Corrosão**, 6ª. Edição, Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GAO, M.; PANG, X.; GAO, K., **The growth mechanism of CO₂ corrosion product films**, *Corrosion Science* 53 (2011) p.557–568, doi:10.1016/j.corsci.2010.09.060

GOJNY, F.H.; WICHMANN, M.H.G.; KÖPKE, U.; FIEDLER, B.; SCHULTE, K., **Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content**, *Composites Science and Technology* 64 (2004) p.2363–2371, doi:10.1016/j.compscitech.2004.04.002

HAERI, JINHWAN PARK; SHON, MINYOUNG, **Corrosion protection by epoxy coating containing multi-walled carbon nanotubes**, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (2013) p.849–853

HERBST, MARCELO HAWRYLAK; MACÊDO, MARIA IAPONEIDE FERNANDES; ROCCO, ANA MARIA, **Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar**, Química Nova, Vol. 27, No. 6, p986-992, 2004.

HOU, PENGXIANG; LIU, CHANG; TONG, YU; XU, SHITAO; LIU, MIN; CHENG, HUIMING, Purification of single-walled carbon nanotubes synthesized by the hydrogen arc-discharge method, Journal of Materials Research, Volume 16, Issue 9

JAMBO, HERMANO CEZAR MEDABER; FÓFANO, SÓCRATES, **Corrosão – Fundamentos, Monitoração e Controle**, 1ª. Edição, Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda, 2008.

JOURNET, C.; MASER, W. K.; BERNIER, P.; LOISEAU, A.; LA CHAPELLE, M. LAMY DE; LEFRANT, S.; DENIARD, P.; R. LEEK & J. E. FISCHERK, **Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique**, NATURE, Vol 388, No. 21, p.756-758, August 1997.

KERMANI, M. B.; MORSHED, A. **Carbon dioxide Corrosion in oil and gas production -a compendium**, Corrosion, v. 59, n. 8, p. 659-683, 2003.

KOTEESWARAN, MYTHILI, **CO₂ and H₂S Corrosion in Oil Pipelines**, Master Thesis, Faculty of Mathematics and Natural Science, June 2010, University of Stavanger.

LAN, MENG; FAN, GUOLI; CHEN, QILONG; LI, FENG, **Synthesis of multi-walled carbon nanotubes over tungsten-doped cobalt-based catalyst derived from a layered double hydroxide precursor**, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Volume 20, Issue 4, 25 July 2014, p.1523-1531, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.042>

LESLIE, W. C. **The physical metallurgy of steels**. New York: McGraw – Hill Book Company, 1981.

LIU, Q.Y.; MAO, L.J.; ZHOU, S.W., **Effects of chloride content on CO₂ corrosion of carbon steel in simulated oil and gas well environments**, Corrosion Science 84 (2014) p.165–171, <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.03.025>

LIU, ZHI; YU, MENGSHAN; WANG, JING; LI, FENGJIAO; CHENG, LU; GUO, JIANGPING; HUANG, QIGU; ZHOU, YANG; ZHU, BAICHUN; YI, JIANJUN; LIU, YUNFANG; YANG, WANTAI, **Preparation and characterization of novel polyethylene/carbon nanotubes nanocomposites with core-shell structure**, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Volume 20, Issue 4, 25 July 2014, p.1804-1811, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.08.034>

LÓPEZ, D. A; PÉREZ, T.; SIMISON, S. N., **The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO₂ corrosion. A state-of-the-art appraisal**, Materials & Design, 24 (2003), p. 561-575, doi:10.1016/S0261-3069(03)00158-4

MADRAS, G.; KUMAR, S.; CHATTOPADHYAY, S. **Continuous distribution kinetics for ultrasonic degradation of polymers**, Polymer Degradation and Stability, v. 69, p. 73-78, 2000.

MITTAL, GARIMA; DHAND, VIVEK; RHEE, KYONG YOP; PARK, SOO-JIN; LEE, WI RO, - **A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites**, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 21 (2015) p11–25.

MORA-MENDOZA, J.L.; TURGOOSE, S., **Fe₃C influence on the corrosion rate of mild steel in aqueous CO₂ systems under turbulent flow conditions**, Corrosion Science 44 (2002) p1223–1246.

NESIC, S. et al. **A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films. Part 2: a numerical experiment**. Corrosion, v. 59, n. 6, p. 489-497, Jun. 2003.

NESIC, S. **Key issues related to modeling of internal corrosion of oil and gas pipelines: a review**. Corrosion Science, v. 49, n. 12, p. 4308-4338,. 2007.

OLIVEIRA, A. S., **Estudo da Resistência a Corrosão em Aço e Revestimento Interno visando aplicações em Hastes de Bombeio Mecânico**. 156 f. Dissertação de Mestrado, UFS, Aracaju, 2008.

PICKERING, F. B. **Physical metallurgy and the design of steels**. London: Applied Science Publishers Ltd. 1978.

PIPER, HELMUT; BARBOSA, JOSIANE DANTAS VIANA; MELO, POLLYANA DA SILVA; SILVA, EVERTON e AZEVEDO, JOYCE BATISTA, **Influência do processo de cura nas características mecânicas e térmicas de revestimentos poliméricos a base de resina epóxi**, 8º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, 18 a 22 de maio de 2015, Salvador, Bahia, Brasil. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2012.10.030>

QIAN, D.; DICKEY, E. C.; ANDREWS, R.; RANTELL, T., **Load Transfer and Deformation Mechanisms in Carbon Nanotube-Polystyrene Composites**, Applied Physics Letters, Vol. 76, No. 20, p.2868-2870, May 2000, doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.126500>

QUINTELA, JOAQUIM PEREIRA, **Aço revestido submetido à proteção catódica: Análise da seleção do revestimento e da monitoração do sistema**, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Engenharia Metalúrgica e de Materiais do Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1994.

ROCHA, ROBERTA JACHURA; ROCCO, JOSÉ ATÍLIO FRITZ FIDEL; DE OLIVEIRA, MARIA AUXILIADORA SILVA e IHA, KOSHUN, **Revestimentos de alta camada obtidos com a modificação de resinas epóxi novolaca pela reação com organo-siloxano e catálise ácida**, Química Nova, Vol. 40, No. 2, p.146-153, 2017, <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20160177>

SPITALSKY, ZDENKO; TASIS, DIMITRIOS; PAPAGELIS, KONSTANTINOS; GALIOTIS, COSTAS, **Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties**, Progress in Polymer Science 35 (2010) p.357–401, doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.09.003

SUAVE, JAQUELINE, **Compósitos de Epóxi com Nanotubos de Carbono de Parede Simples Carboxilados: Influência da Adição de Solventes e das Condições de Sonificação no Processamento e nas Propriedades**, Tese de Mestrado, Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PGCEM, Centro de Ciências Tecnológicas -CCT da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, Joinville, SC, 2008.

SUN, J.B.; ZHANG, G.A.; LIU, W.; LU, M.X., **The formation mechanism of corrosion scale and electrochemical characteristic of low alloy steel in carbon dioxide-saturated solution**, Corrosion Science 57 (2012) p131–138, doi:10.1016/j.corsci.2011.12.025

T. GUO, P. NIKOLAEV, A. THESS, D.T. COLBERT, R.E. SMALLEY, Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization, **Chemical Physics Letters** 243 (1995) p.49-54

TANAPORN TANUPABRUNGSUN, BRUCE BROWN, SRDJAN NESIC, Effect of pH on CO₂ Corrosion of Mild Steel at Elevated Temperatures, **NACE International Corrosion Conference & Expo 2013, Paper No. 2348**.

TAVANIELLO, L. G.; LOPES, N. F.; BARROS, A. L.; MARCOLINO, J. B.; MORAES, M. K.; da COSTA, E. M., **Corrosão do aço médio carbono de revestimento de poços de petróleo em meio salino e CO₂ supercrítico**, 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 09 a 13 de Novembro de 2014, Cuiabá, MT, Brasil.

TAVARES, L. M., **Estudo da degradação por CO₂ supercrítico de pasta de cimento Portland e suas interfaces em poços de petróleo**, Tese de Doutorado - PGETEMA da PUCRS, Porto Alegre, 2010.

THOMAS, B. J. C.; BOCCACCINI, A. R., **Multi-Walled Carbon Nanotube Coatings Using Electrophoretic Deposition (EPD)**, Journal of American Ceramic Society, 88 [4] p.980–982 (2005), doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00155.x

WANG, SHIREN, **Functionalization of Carbon Nanotubes: Characterization, Modeling and Composite Applications**, Doctor These, Department of Industrial and Manufacturing Engineering, College of Engineering, The Florida State University, 2006.

WEI, LIANG; PANG, XIAOLU; LIU, CHAO; GAO, KEWEI, **Formation mechanism and protective property of corrosion product scale on X70 steel under supercritical CO₂ environment**, Corrosion Science 100 (2015) p404–420.

ZHANG, QINGHUA; RASTOGI, SANJAY; CHEN, DAJUN; LIPPITS, DIRK; LEMSTRA, PIET J., **Low percolation threshold in single-walled carbon nanotube/high density polyethylene composites prepared by melt processing technique**, Carbon No. 44 (2006) p.778–785, doi:10.1016/j.carbon.2005.09.039

ZHANG, SHU-YONG; DING, YI-FU; LI, SHAN-JUN; LUO, XIAO-WEN; ZHOU, WEI-FANG, **Effect of polymeric structure on the corrosion protection of epoxy coatings**, Corrosion Science, Volume 44, Issue 4, April 2002, p. 861-869.