

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo do Comportamento Eletroquímico do aço-carbono, em meio de bicarbonato de sódio e gás carbônico, por técnica de Ruído Eletroquímico

Hellen C. N. Domingues¹, Haroldo A. Ponte²

Abstract

The aim of this work is to study a technique for corrosion monitoring caused by the presence of CO₂ in flow systems. The electrochemical behavior of the carbon steel/CO₂ system was evaluated using a flux cell and conventional electrochemical techniques (such as linear polarization resistance, and Tafel's extrapolation method). Previous results obtained using conventional techniques indicate a good coherence between the increase in the flux and the corrosion rates of the system. Based in this results, the electrochemical noise technique will be subsequently used in order to evaluate its sensitivity to detect the corrosion rate in a flow cell.

Keywords: corrosion, CO₂, electrochemical noise, flux cell

Resumo

Este trabalho visa o estudo de uma técnica de monitoramento de corrosão ocasionada pela presença de CO₂ em sistemas submetidos a fluxos. O comportamento eletroquímico do sistema aço carbono/gás carbônico foi avaliado utilizando-se uma célula de fluxo, por meio de técnicas eletroquímicas convencionais (resistência a polarização linear e extrapolação da reta de Tafel). Os resultados previamente obtidos com a utilização das técnicas convencionais mostraram uma coerência entre o aumento de fluxo e o aumento da taxa de corrosão do sistema. Com esses resultados prévios, posteriormente será utilizada a técnica de ruído eletroquímico para avaliar sua sensibilidade na detecção da taxa de corrosão em célula de fluxo.

Palavras-chave: corrosão, CO₂, ruído eletroquímico, célula de fluxo.

Introdução

A corrosão em campos de produção de petróleo manifesta-se de diversas formas, sendo a corrosão por CO₂ um dos tipos de ataques mais encontrados na produção de óleo e gás. A maior parte das falhas em campos petrolíferos resulta da corrosão por CO₂ do aço-carbono e de aços de baixa liga devida a baixa capacidade de resistência desses aços a esse tipo de ataque. O CO₂ induz não apenas a corrosão generalizada, mas também a corrosão localizada, o que é um problema muito mais sério. Assim, o entendimento, predição e controle da corrosão por CO₂ são necessários ao projeto, operação e segurança dos campos petrolíferos. [1][2]

¹ Mestranda, Engenheira Química - UFPR

² Dr, Engenheiro Mecânico- UFPR

A presença de gás carbônico em altos teores é um fator crítico nos reservatórios do pré-sal. Até agora, os poços testados na região indicam a presença de teores de CO₂ acima de 8 % a 12 %. Em alguns casos, ultrapassam 30 %. Os demais campos, fora do pré-sal, têm em média 3 %.

Há muito interesse na compreensão do efeito de diferentes fatores no mecanismo da corrosão por CO₂, pois eles determinam a taxa de corrosão resultante. Entretanto, há um grande número de variáveis envolvidas. A corrosividade é uma função de diversos fatores como a química da água, a velocidade do fluido, o conteúdo de CO₂, a temperatura dentre outros.[2] Estudos recentes mostraram claramente que, embora tenha se passado mais de quatro décadas de pesquisa, o entendimento da corrosão por CO₂ continua incompleto. Os modelos quantitativos existentes predizem de maneira irreal a taxa de corrosão do aço-carbono e aços de baixa liga frente à corrosão por CO₂, o que resulta em uma super especificação de materiais e de impactos no custo da produção de óleo e gás. [1]

Diante dos desafios referentes ao controle da corrosão pelo gás carbônico, o principal objetivo deste trabalho é estudar uma técnica de monitoramento da corrosão ocasionada pela presença de CO₂ em sistemas submetidos a fluxo. Neste trabalho, também foi avaliado o comportamento eletroquímico do sistema aço-carbono/gás carbônico, utilizando célula de fluxo, através de técnicas eletroquímicas convencionais (resistência a polarização linear RPL e inclinação da reta de Tafel). Com os resultados obtidos, pretende-se aplicar a técnica de ruído eletroquímico para avaliar sua sensibilidade na detecção da taxa de corrosão em célula de fluxo.

Revisão bibliográfica / Resultados / Discussão

Revisão Bibliográfica

A detecção da degradação dos materiais devido à corrosão pelas técnicas de inspeção contínua necessita do monitoramento *on-line* dos sistemas. Alguns métodos eletroquímicos, tais como o monitoramento do potencial de corrosão do circuito aberto e a medição da resistência a polarização linear, são amplamente utilizados no monitoramento *on-line* dos sistemas, pois essas técnicas são baseadas em mecanismos de corrosão, possuem uma medição relativamente simples além de serem fáceis de operar. Dentre os métodos eletroquímicos utilizados, a análise do ruído eletroquímico tem sido apontada como uma ferramenta para a medição da corrosão, e recentemente tem sido vista como uma importante técnica para a detecção da corrosão localizada, na qual se incluem a corrosão por pites e corrosão sob tensão. O uso da técnica de ruído eletroquímico (EN) em campo e nas instalações industriais para o monitoramento contínuo da corrosão tem crescido muito atualmente. Estudos mostram que a resistência ao ruído (a qual é derivada da análise do sinal do ruído) está intimamente relacionada com a resistência a polarização, podendo-se obter estimativas da taxa de corrosão de sistemas por meio da técnica do ruído eletroquímico (por meio da resistência ao ruído). [3][4]

A resistência a polarização está relacionada com a taxa de corrosão generalizada para metais no potencial de corrosão E_{corr} ou próximo dele. As medidas de resistência a polarização são um método acurado e rápido para medir a taxa de corrosão generalizada. Ela tem aplicação no monitoramento em tempo real da corrosão. [5]

O método da resistência a polarização linear tem por base a equação de Stern & Geary (1957) para a determinação da taxa de corrosão. Neste método, aplica-se ao metal uma pequena variação de potencial $\Delta E(t)$, definida com relação ao potencial de corrosão ($\Delta E = E - E_{\text{corr}}$), para então se medir as correntes resultantes. A resistência a polarização, R_p , de um

eletrodo é definido pela equação 1, como o declive da curva de potencial vs. densidade de corrente em $i=0$. [5]

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{d\Delta i} \right)_{\Delta i=0} \quad (01)$$

Para o método da extrapolação da reta de Tafel, representa-se a equação de Wagner-Traud (equação 2) em um gráfico de E vs. $\log/\Delta i/$. Com o auxílio deste gráfico pode-se extrapolar as retas de Tafel para o potencial de corrosão E_{corr} e obter o valor da taxa de corrosão i_{corr} . Este método é usado com sucesso para obter a taxa de corrosão do ferro comercialmente puro em diferentes meios ácidos. Porém, o seu emprego para medir a taxa de corrosão de aços-carbonos, que apresentam nesses meios maiores taxas de corrosão, é muito limitado, já que não se consegue obter trechos muito lineares nas curvas de polarização. [6]

$$\Delta i = i_{corr} \cdot \left(e^{\frac{2,303 \Delta E}{b_a}} - e^{\frac{2,303 \Delta E}{b_c}} \right) \quad (02)$$

Materiais e Métodos

Para o estudo do comportamento eletroquímico do aço-carbono em meios de bicarbonato de sódio e CO_2 foram aplicadas técnicas eletroquímicas de polarização linear (RPL), curvas de polarização (para se obter os coeficientes de Tafel), e ruído eletroquímico (EN).

A pesquisa foi dividida em duas seções: na primeira avaliou-se a taxa de corrosão do aço carbono através das técnicas tradicionais de voltametria linear; na segunda seção, avaliou-se a taxa de corrosão através da técnica de ruído eletroquímico (EN). Foram feitos ensaios tanto para o sistema estático como para o sistema com fluxo (para quatro velocidades da bomba peristáltica: 40 rpm, 60 rpm, 80 rpm e 100 rpm).

O material utilizado foi o aço-carbono SAE 1020, confeccionado em discos de 14,0 mm de diâmetro e cerca de 2 mm de espessura. Antes de iniciar as medidas, os eletrodos foram lixados com lixa de granulometria 320, 400 e 600. Após o lixamento, os eletrodos foram lavados com água destilada, desengraxados em acetona e, então, secos. O eletrólito utilizado foi uma solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L, saturada com CO_2 .

A solução foi desaerada previamente por meio do borbulhamento de CO_2 por pelo menos 30 minutos contínuos. O monitoramento das condições do eletrólito foi feito por meio da temperatura, do pH e da concentração de oxigênio [O_2].

Todos os ensaios foram realizados na célula de fluxo da Radiometer Analytical, modelo C145/170 (célula de três eletrodos - Figura 1).

Foram realizadas as seguintes medidas eletroquímicas: Potencial de Circuito Aberto (OCP), Resistência a Polarização Linear (RPL), Polarização e Polarização Anódica. As técnicas de polarização (onde se determinam os coeficientes de Tafel) e RPL (na qual se determina R_p) permitem a determinação de todos os parâmetros necessários para o cálculo da taxa de corrosão do aço-carbono em meios contendo CO_2 . Todos os ensaios referidos anteriormente foram realizados por meio do equipamento Voltalab PGZ100, com auxílio do *software* VoltaMaster4, da Radiometer Analytical e foram feitos em triplicatas.

Resultados e Discussão

Na tabela 1, pode-se ver os resultados (avaliados pelo Método da Extrapolação da Reta de Tafel) dos coeficientes de Tafel, da densidade de corrente, da resistência a polarização e da taxa de corrosão obtidos para os sistemas com e sem fluxo.

A tabela 2 traz o resumo dos resultados obtidos pelo Método da Resistência a Polarização Linear para os diversos sistemas estudados.

Na tabela 3, pode-se visualizar um quadro comparativo entre os resultados da taxa de corrosão e da resistência a polarização, obtidos pelo Método da Extrapolação da reta de Tafel e pelo Método da Resistência a Polarização Linear.

A figura 2 mostra as discrepâncias entre os resultados obtidos para a taxa de corrosão pelo Método da Extrapolação da reta de Tafel e pelo Método da Resistência a Polarização Linear.

Observa-se que, tanto por RPL quanto pelo método de Tafel, há uma tendência de aumento da taxa de corrosão com o aumento do fluxo. No caso dos dados obtidos por Tafel, os resultados, entretanto, apresentam-se mais coerentes, pois os valores das taxas de corrosão aumentam continuamente.

Na figura 3, pode-se ver as diferenças entre a corrente de corrosão obtida pelo Método da Extrapolação da reta de Tafel e pelo Método da Resistência a Polarização Linear.

Observa-se que, tanto por RPL quanto pelo método de Tafel, há uma tendência de aumento da taxa de corrosão com o aumento do fluxo. No caso dos dados obtidos por Tafel, os resultados, entretanto, apresentam-se mais coerentes, aumentando-se continuamente.

Na figura 3, pode-se ver as diferenças entre a corrente de corrosão obtida pelo Método da Extrapolação da reta de Tafel e pelo Método da Resistência a Polarização Linear.

Visualizando-se a figura 3, pode-se notar a mesma tendência comentada anteriormente para a taxa de corrosão. Pelos dois métodos utilizados neste trabalho, verifica-se que existe uma tendência ao aumento da densidade de corrente de corrosão com o aumento do fluxo. Entretanto, esse aumento é mais pronunciado nos dados avaliados por Tafel.

Por fim, a figura 4 traz a comparação entre os valores avaliados para a resistência a polarização (R_p) obtida pelos dois métodos já citados anteriormente.

Observando-se a figura 4, verifica-se que o aumento do fluxo induz a uma redução no valor da resistência a polarização, o que indica um aumento na corrosividade do meio. A redução, novamente, mostra-se mais coerente para os dados calculados por Tafel. Para os dados obtidos por RPL, há um pequeno aumento do valor da resistência a polarização para os fluxos mais altos de 4,8 ml/s e 6,2 ml/s.

As medidas com Ruído Eletroquímico ainda encontram-se em andamento. Até a confecção deste trabalho não foi possível obter nenhuma medida de ruído coerente com os resultados apresentados pelas técnicas anteriores, devido a não familiarização com o *software* do programa ESA410 que será utilizado nas medições.

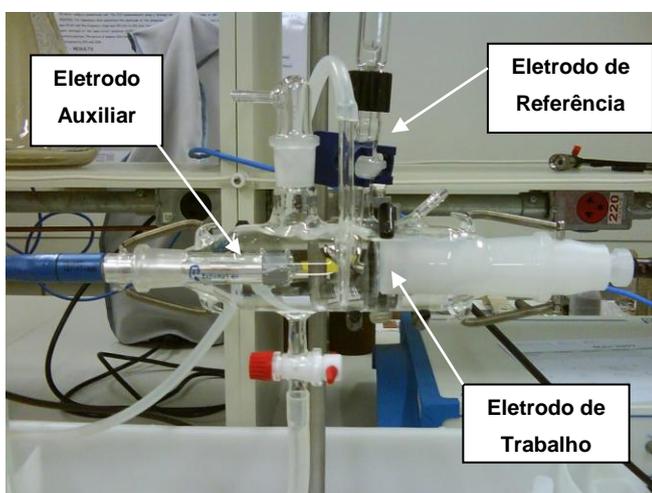


Figura 1- Célula de Fluxo de 3 Eletrodos utilizada no trabalho.

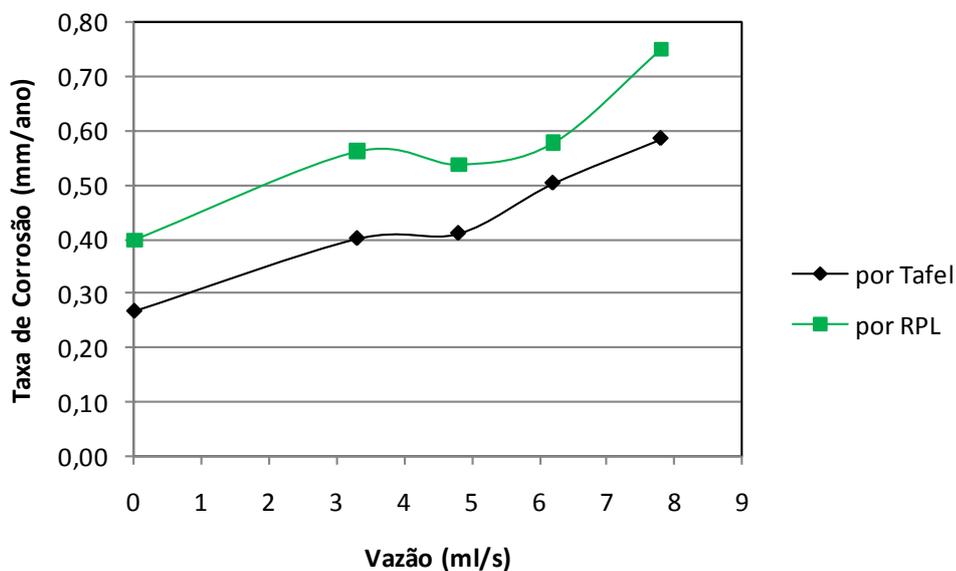


Figura 2 - Taxa de corrosão obtida pelo método de Tafel e por RPL para o sistema em estudo.

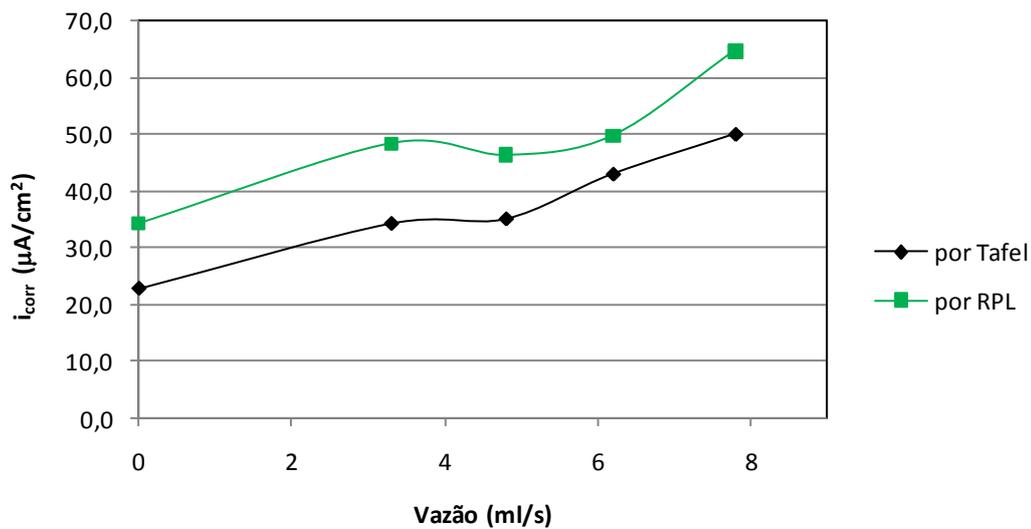


Figura 3 - Densidade de corrente de corrosão obtida pelo método de Tafel e por RPL para o sistema em estudo.

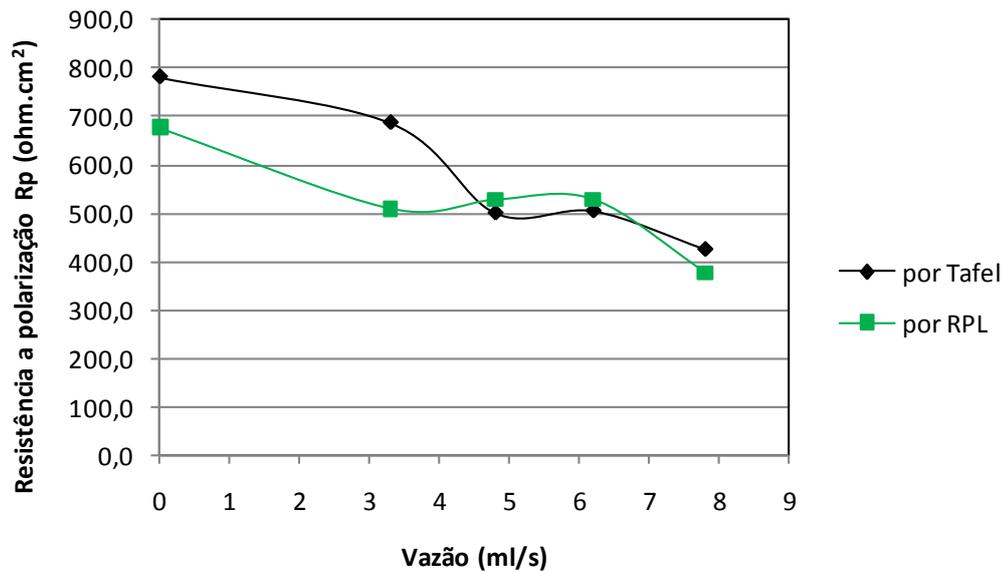


Figura4 - Resistência a polarização linear obtida pelo método de Tafel e por RPL para o sistema em estudo.

Tabela 1 - Resumo dos resultados obtidos para o sistema com e sem fluxo, avaliados pelo Método da Extrapolação da Reta de Tafel.

	B_a (mV/dec.)	B_c (mV/dec.)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ohm.cm ²	Taxa de corrosão (mm/ano)
Sem Vazão	92,6	-126,8	22,7982	781,7567	0,2666
Vazão de 3,3ml/s	101,2	-129,4	34,2722	687,4500	0,4008
Vazão de 4,8 ml/s	105,8	-120,8	35,0827	501,1533	0,4103
Vazão de 6,2 ml/s	107,7	-138,2	43,0021	505,4967	0,5029
Vazão de 7,8 ml/s	97,5	-131,9	50,0443	426,1333	0,5853

Tabela 2 - Resumo dos resultados obtidos para o sistema com e sem fluxo, avaliados pelo Método da Resistência a Polarização Linear (eletrodo de referência: calomelano saturado).

	$E(i=0)$ mV	R_p ohm.cm ²	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Taxa de corrosão (mm/ano)
Sem Vazão	-758,2	676,63	34,3367	0,3989
Vazão de 3,3 ml/s	-758,2	509,62	48,3947	0,5622
Vazão de 4,8 ml/s	-758,7	528,43	46,3396	0,5384
Vazão de 6,2 ml/s	-760,3	528,51	49,7300	0,5777
Vazão de 7,8 ml/s	-757,8	376,38	64,6743	0,7514

Tabela 3 - Comparação entre os resultados obtidos pelo Método da Extrapolação da reta de Tafel e pelo Método da Resistência a Polarização Linear.

	Método da Extrapolação da reta de Tafel		Método da Resistência a Polarização Linear	
Teste/ Parâmetro	R_p ohm.cm ²	Taxa de corrosão (mm/ano)	R_p ohm.cm ²	Taxa de corrosão (mm/ano)
Sem Vazão	781,76	0,2666	676,63	0,3989
Vazão de 3,3 ml/s	687,45	0,4008	509,62	0,5622
Vazão de 4,8 ml/s	501,15	0,4103	528,43	0,5384
Vazão de 6,2 ml/s	505,50	0,5029	528,51	0,5777
Vazão de 7,8 ml/s	426,13	0,5853	376,38	0,7514

Conclusões

Realizadas as medidas com as técnicas eletroquímicas tradicionais, verificou-se que tanto pelo método da extrapolação de Tafel como por RPL, conforme o fluxo aumenta, aumenta-se a taxa de corrosão do aço-carbono, pois o fluxo tanto dificulta como pode impedir a formação dos filmes de corrosão protetores, o que eleva a taxa de corrosão do sistema. Entretanto, o aumento mais significativo foi visualizado pelo método da extrapolação de Tafel.

Referências bibliográficas

- [1] KERMANI, M. B.; MORSHED, A. Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production– A Compendium, **Corrosion**, 2003, v. 59, n. 8.
- [2] LOPEZ, D.A., PEREZ, T., SIMISON, S.N. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO₂ corrosion. A state of art appraisal. Argentina, 2003.
- [3] HARUNA, T., MORIKAWA, Y., FUJIMOTO, S., SHIBATA, T. Electrochemical noise analysis for estimation of corrosion rate of carbon steel in bicarbonate solution. Japão, 2003.
- [4] BULLARD, S. J., COVINO, B. S., RUSSEL, J. H., HOLCOMB, G. R., CRAMER, S. D., MOROZ, M. Z. Electrochemical noise sensors for detection of localized and general corrosion of natural gas transmission pipelines. 2001
- [5] ASTM, G 59 – 97: Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. Disponível em: <http://www.astm.org/Standards/G59.htm>
- [6] WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. edUSP, 2007.