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).

Monitoração de Corrosão Interna em Dutos de Petróleo e Derivados

Anna Maria C. Carvalho[1],
Lorena Cristina de Oliveira Tiroel [2]
Ricardo Mouro[3]
Vinícius de Ávila Jorge[4]

Abstract

The objective of this study is to present the program and techniques for monitoring of internal corrosion in crude oil pipelines and crude oil products pipelines. These pepelines are operated by Transpetro and are located in Sao Paulo and Midwest region.

Results of corrosion rates of mass loss in coupons are correlated with the results obtained by electrical resistance probe in one crude pipeline and one crude oil clear products pipeline.

Field analysis and chemical analysis of waste and aqueous samples collected at the monitoring locations, and pig receiver are related to corrosion process.

Microbiological testing of Sulfate-reducing bacteria (SRB), anaerobic and aerobic bacteria, including producing acid are presented.

Corrosion NACE TM 0172 test in petroleum products is e made to evaluate the corrosivity of fluids and optimize the corrosion inhibitors.injection.

Resumo

O objetivo do trabalho é apresentar o programa e as técnicas utilizadas para a monitoração da corrosão interna em um duto de petróleo e um duto de derivados claros. Estes dutos são operados pela Transpetro e estão localizados em São Paulo e Centro Oeste.

Resultados de taxas de corrosão por perda de massa em cupons são correlacionados com os resultados obtidos por sonda de resistência elétrica

[1] Mestre, Engenheira Química – ROXAR do Brasil Ltda
[2] Mestre em Engenharia Química, Engenheira de Terminais e Dutos – Petrobras Transportes S.A
[3] Químico – Elfe Soluções em Serviços
[4]Engenheiro de Processamento – Petrobras Transportes S.A

Análises de campo e análises químicas de resíduos e de fase aquosa de amostras coletadas nos locais de monitoração e em canhão são associadas aos resultados de taxas de corrosão e ao processo corrosivo.
Análises microbiológicas de Bactérias Redutoras de Sulfetos (BRS), bactérias anaeróbicas e aeróbicas, incluindo produtoras de ácido são apresentadas.
Ensaios de corrosividade NACE TM 0172 nos fluidos dos dutos de claro são realizados para avaliação da corrosividade dos fluídos e para otimização da injeção de inibidores de corrosão.
Palavras-chave: corrosão interna, monitoramento, oeloduto, inibidor de corrosão.

Introdução

A Região Sudeste e Centro-Oeste possui aproximadamente 2925,4.km de dutos transportando petróleo, derivados e álcool.

O programa de monitoração de corrosão interna desta região prevê a monitoração de 28 dutos com a instalação de 39 pontos para monitoração por cupom de corrosão e 39 pontos para monitoração por sonda corrosimétrica. Paralelamente a instalação dos pontos para determinação de taxas de corrosão, são realizadas análises químicas e microbiológicas, ensaios de corrosividade NACE e determinação de água em derivados de petróleo.

As sondas e cupons são instalados em locais avaliados como críticos em relação à corrosão interna. As amostragens de resíduo, de fase aquosa e de fluidos, para análises são realizadas principalmente em canhões e corpos de prova.

O presente trabalho apresenta os resultados obtidos em dois dutos: um de transporte de petróleo e outro de transporte de derivados claros e procura evidenciar as diferenças básicas entre os resultados obtidos para os dois dutos com processos corrosivos diferentes.

Resultados

1. Resultados de Monitoração de Corrosão Interna em Duto de Petróleo

O duto monitorado tem 34,4.km de extensão, 42”de diâmetro e três pontos de monitoração de corrosão que estão localizados nos km 6, 13 e 26. O perfil do duto apresenta diferenças nas cotas de altitude de 640m no km 6, 565m no km 13 e 619m no km 26 em relação ao km zero do duto.

A Tabela I apresenta as normas Petrobras para avaliação de corrosão interna em dutos.

TABELA I. Normas Petrobras para Avaliação de Corrosão Interna em Dutos

Norma Petrobras N-2364 - Avaliação de corrosão Interna Através de Cupom de Perda de Massa		
Norma Petrobras N-2785 - Monitoração, Interpretação e Controle da Corrosão Interna em Dutos.		
CLASSIFICAÇÃO DAS TAXAS DE CORROSÃO		
Intensidade	Corrosão Generalizada (mm/a)	Corrosão Piteforme (mm/a)
BAIXA	<0,025	<0,127
MODERADA	0,025 - 0,125	0,127 - 0,201
SEVERA	>0,125	>0,201

A Tabela II apresenta os resultados de taxas de corrosão generalizada e por pite obtidas no duto de petróleo.

TABELA II Taxas de Corrosão Generalizada e por Pite em Cupons de Duto de Petróleo (mm/a)

Local	km 6		km 13		km26	
Data	TC Gen (mm/a)	T.C Pite (mm/a)	TC Gen (mm/a)	T.C Pite (mm/a)	TC Gen (mm/a)	T.C Pite (mm/a)
25/11/2004	0,002	ND	0,002	ND	0,002	ND
10/03/2005	0,003	ND	0,002	ND	0,003	ND
22/06/2005	0,001	ND	0,001	ND	0,001	ND
07/12/2005	0,001	ND	0,002	ND	0,001	ND
30/03/2006	0,006	ND	0,002	ND	0,002	ND
08/11/2006	0,005	ND	0,004	ND	0,002	ND
20/06/2007	0,001	ND	0,001	ND	0,008	ND
19/09/2007	0,014	ND	0,014	ND	0,052	ND
17/01/2008	0,003	ND	0,003	ND	0,0192	ND
30/04/2008	0,0076	ND	0,029	0,221	0,0277	0,168
31/07/2008	0,001	0,1100	0,0162	0,1243	0,028	0,1071
30/10/2008	0,0084	***0,2447***	0,015	0,0992	0,005	***0,1444***

Observa-se que as taxa de corrosão generalizadas encontram-se na faixa de baixa intensidade com exceção de três determinações ocorridas no km 26 e uma no km 13.

Duas das seis taxas de corrosão por pite apresentaram intensidade severa e moderada. A Figura 1 mostra o aspecto do corpo de prova com pite de intensidade severa.

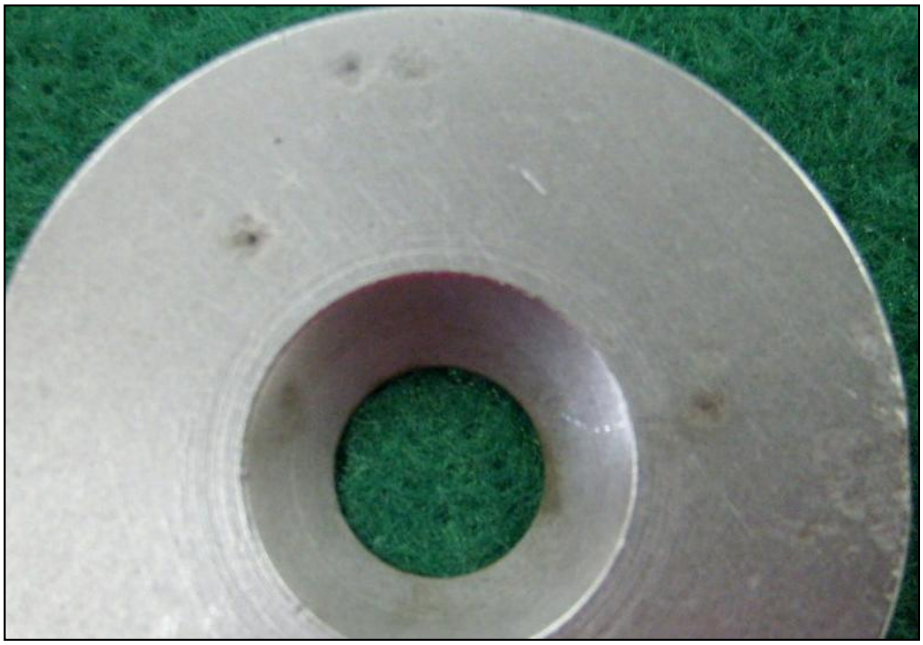

Figura 1 - Aspecto de corpo de prova instalado no km 6, com intensidade de corrosão por pite severa – 0,2447 mm/a – e corrosão generalizada de baixa intensidade – 0,0084 mm/a.

As Figuras 2 e 3 mostram o gráfico de evolução das taxas de corrosão generalizada e por pite no duto de petróleo.

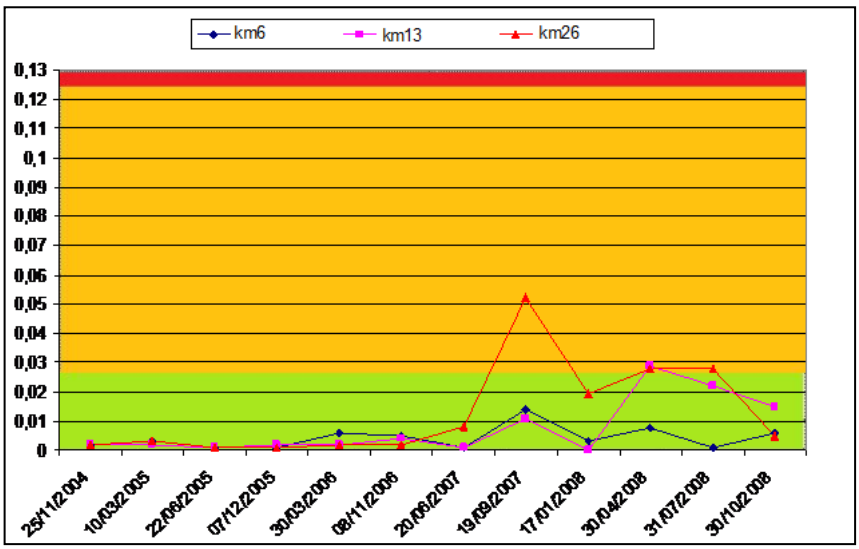

Figura 2 - Taxas de corrosão generalizada em duto de petróleo.

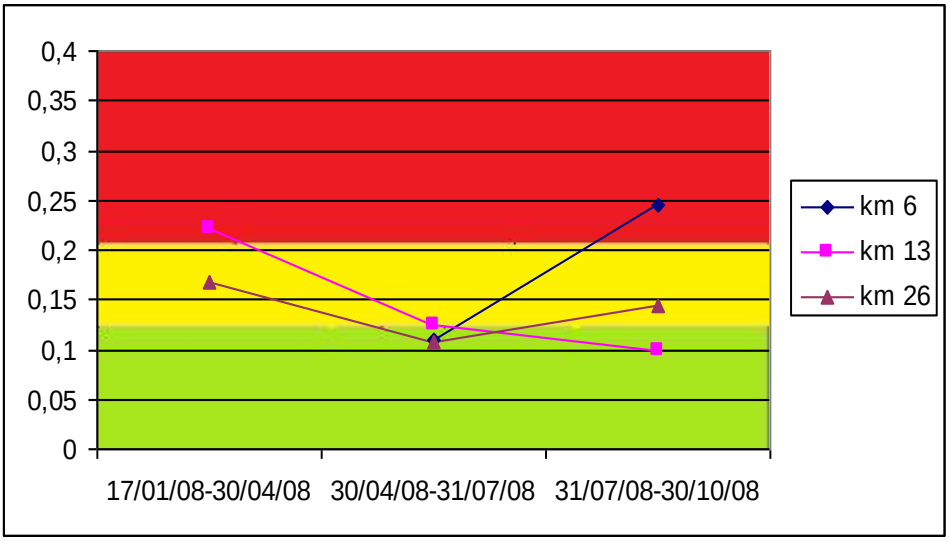

Figura 3 - Taxas de corrosão por pite em duto de petróleo

A Figura 4 apresenta o gráfico relativo a monitoração por sondas ER instaladas nos Km 6 e 13 e na Linha 7 (by pass) do duto de petróleo.

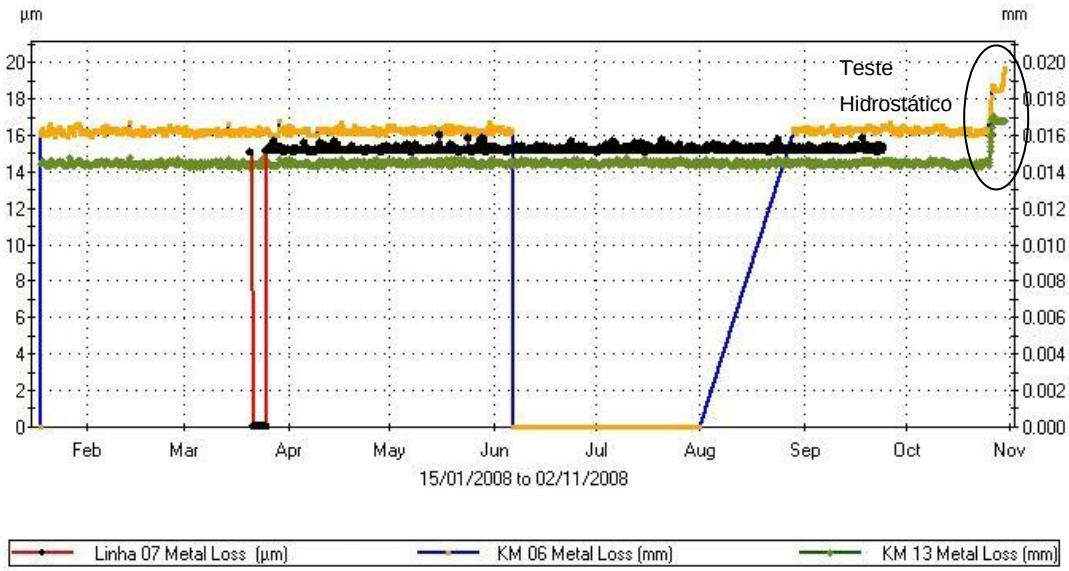

Figura 4 - Gráfico referente as sondas ER instaladas nos km 6,13 e 26 do duto de petróleo.

Observa-se desta Figura 4 que as taxas de corrosão generalizada são de baixa intensidade (0,002 mm/a) nos três locais monitorados . Observa-se entretanto que no final de Outubro de 2008 houve aumento significativo na intensidade de corrosão nos km 6 e 13 (0,292 mm/a), decorrente de teste hidrostático com água salgada (12996 ppm de cloretos) realizado neste período.

A Tabela II mostra a correlação entre as taxas de corrosão obtidas por perda de massa de cupom e as taxas de corrosão consideradas a partir dos gráficos das sondas corrosimétricas, nos km 6 e 13 do OSVAT 42".

TABELA II. Correlação entre taxa de corrosão por cupom e por sonda ER, no duto de petróleo

.

Local	Cupom		Sonda ER	
	Data	TC (mm/a)	Data	TC (mm/a)*
Km 6	29/04/2008 à 31/07/2008	0,007	29/04/2008 à 31/07/2008	0,002*
Km 6	31/07/2008 à 30/10//2008	0,0084	31/07/2008 à 30/10//2008	0,002*
Km 13	29/04/2008 à 31/07/2008	0,0162	29/04/2008 à 31/07/2008	0,002*
Km 13	31/07/2008 à 30/10//2008	0,015	31/07/2008 à 30/10//2008	0,002*
* taxas de corrosão determinadas pelas sondas ER muito baixas nos km 6 e 13. (ver Figura 4)				

As taxas de corrosão obtidas pelas sondas ER são inferiores as obtidas por cupom. Isto ocorreu devido ao maior tempo de exposição das sondas com conseqüente maior acúmulo de depósitos e incrustações sobre os elementos sensores das sondas.

É importante considerarmos alguns fatos na análise da diferença entre as taxas de corrosão obtidas por sonda ER e por cupom de corrosão.

A parede interna do duto comporta-se diferentemente de sondas e cupons instalados no duto, devido a presença mais acentuada de depósitos, incrustações e camadas protetoras na parede do duto. Isto explica porque a taxa de corrosão de sondas e cupons são realmente diferentes da real corrosão encontrada no duto. Uma sonda que tenha sido instalada por um período de tempo mais longo que o cupom, tem condições mais próximas das condições da parede do duto que o cupom. Se na parede do duto há formação de camada protetora ao longo dos anos, isto também ocorre sobre o elemento sensor da sonda.
A camada protetora que esta presente na sonda poderá ser removida e a sonda limpa. Entretanto, esta limpeza dependerá do real objetivo da monitoração. Assim se o objetivo da monitoração é para que a sonda represente as condições da parede do duto, a sonda não deve ser limpa.

As análise químicas de campo em resíduos + fase aquosa realizadas nos km 06, 13 e 26 do duto de petróleo durante o ano de 2008 apresentaram os seguintes resultados:

17-01-2008 - km 26 - pH = 7,32
18-01-2008 - km 06 - pH = 7,32
29-04-2008 - km 06 - pH = 8,02
30-04-2008 - km 13 - pH = 7,91
30-04-2008 - km 26 - pH = 7,87

Estes resultados mostram que os resultados de pH apresentam-se ligeiramente neutro à alcalino e acusaram a presença de sulfetos e carbonatos. A análise química elementar dos resíduos do cupom indicaram presença predominante de Ferro (34 à 50%) e concentrações significativas de Cálcio (6,1 à 23%), Silício (2,1 à 6,1%) Alumínio (1,5 à 3,7%) e Enxofre (1,5 à 4,2%). As análises de difração de R-X detetaram óxidos de ferro, alumínio, silício e cálcio, alem de carbonatos de cálcio e sulfato de ferro.

Os resultados das análises microbiológicas estão apresentados na Tabela III. A figura 5 apresenta os resultados de BRS com 28 dias. Considera-se concentrações acima de 10^3 cels/g como presença significativa de BRS. Temos verificado que acima dessa concentração os ensaios de campo indicam presença de sulfetos.

TABELA III - Análises Microbiológicas Duto de Petróleo

KM	DATA		BRS 28 dias (Cels/g)	Aeróbias Prod. Ácidos (Cels/g)	Anaeróbias Prod. Ácidos (Cels/g)
km 6	30/03/06	RESÍDUO	2,20E+07	1,80E+06	9,20E+07
km 13	30/03/2006	RESÍDUO	5,20E+03	ND	9,40E+03
km 26	29/03/2006	RESÍDUO	2,70E+03	ND	1,20E+03
km 6	08/11/2006	RESÍDUO	2,90E+06	7,70E+07	4,60E+05
km 13	08/11/2006	RESÍDUO	3,00E+04	2,50E+04	1,80E+04
km 26	09/11/2006	RESÍDUO	2,70E+03	ND	2,70E+03
km 6	19/09/2007	RESÍDUO	2,00E+04	2,60E+03	2,00E+04
km 13	18/09/2007	RESÍDUO	1,60E+05	2,30E+02	2,00E+03
km 26	18/09/2007	RESÍDUO	2,90E+05	1,10E+04	1,80E+07
km 6	18/01/2008	RESÍDUO	6,20E+05	2,00E+05	ND
km 6	29/04/2008	RESÍDUO	8,40E+02	9,30E+02	2,40E+02
		LÍQUIDO	4,60E+02	2,00E+03	6,50E+02
km 6	02/05/2008	RESÍDUO	8,40E+02	9,30E+02	2,40E+02
		LÍQUIDO	4,60E+02	2,00E+03	6,50E+02
km 6	01/08/2008	RESÍDUO	6,60E+03	ND	1,70E+04
		LÍQUIDO	2,30E+02	1,40E+05	4,50E+04
km6	30/10/2008	RESÍDUO	2,90E+04	ND	1,20E+04
		LÍQUIDO	1,10E+03	1,40E+07	1,40E+03
km 13	18/01/2008	RESÍDUO	1,20E+03	1,20E+04	ND
km 13	30/07/2008	RESÍDUO	7,80E+02	ND	1,40E+03
km13	31/10/2008	RESÍDUO	1,30E+03	ND	7,10E+03
		LÍQUIDO	4,50E+03	3,90E+03	4,50E+02
km 26	17/01/2008	RESÍDUO	3,90E+04	ND	ND
		LÍQUIDO	1,40E+04	ND	ND
km 26	30/04/2008	RESÍDUO	9,40E+02	8,33E+02	9,20E+01
		LÍQUIDO	3,60E+02	3,80E+03	2,70E+02
km 26	01/08/2008	RESÍDUO	9,30E+03	ND	2,20E+06
		LÍQUIDO		ND	ND
km26	30/10/2008	RESÍDUO	2,10E+03	ND	5,60E+03

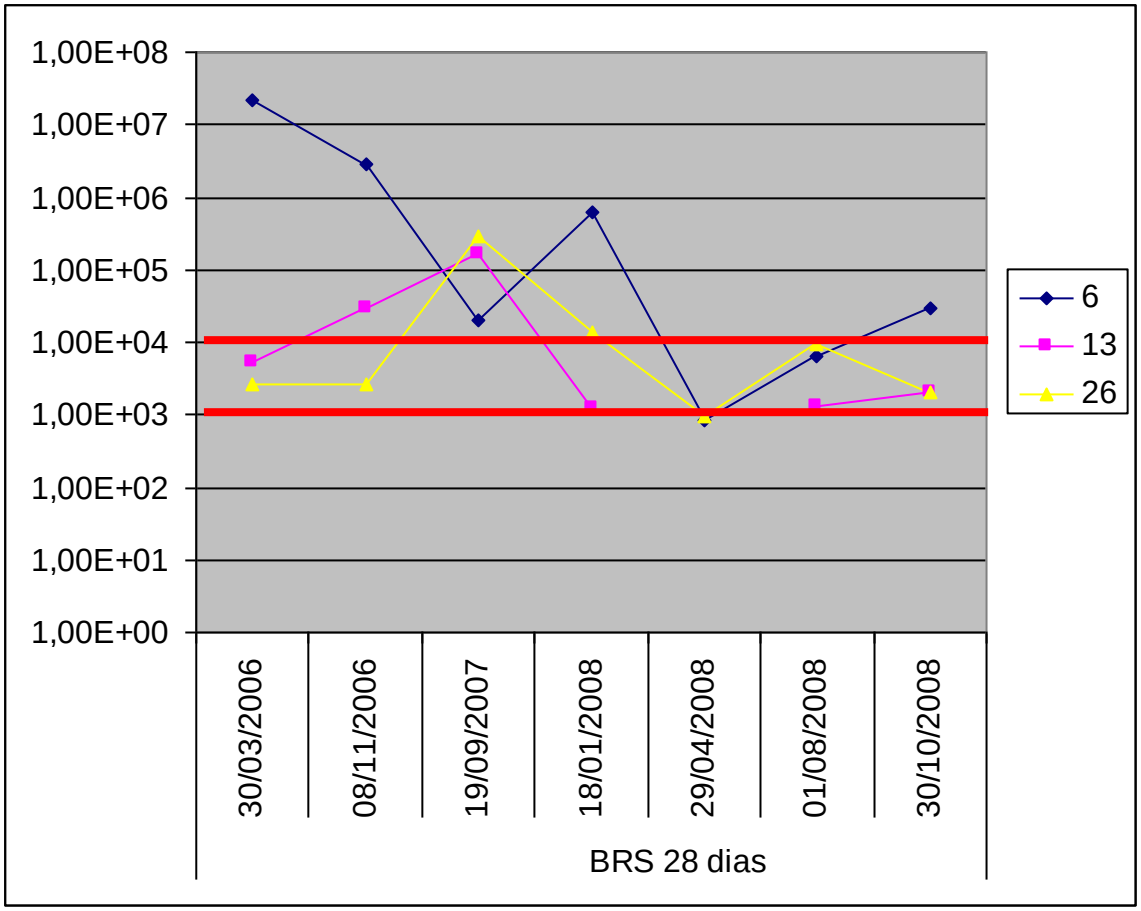

Figura 5 – Crescimento de bactérias BRS, em 28 dias, para os km 6, 13 e 26 do duto de petróleo. Concentração acima de 10^3 cels/g de BRS é considerada significativa.

2. Resultados de Monitoração de Corrosão Interna em Dutos de Claros

Este duto de transporte de claros tem 785,9.km de extensão e 20" de diâmetro. Os locais utilizados na monitoração seguem a seguinte seqüência no percurso do duto: km 17+942; km 103+760; km 220+020; km 330+176 e km 580+970, sendo que nos três últimos pontos a monitoração da corrosão interna foi iniciada em 2009.

As Normas Petrobras utilizadas na avaliação da corrosão interna são as apresentadas na Tabela I.

Neste trabalho foram avaliados os resultados do cupom e da sonda corrosimétrica localizados nos km 103+760; 104 e 220+020 pelo fato de serem pontos em operação desde 2006. Em algumas citações o km 103+760 é chamado km 104 e o km 220+020 é chamado

de km 221. A Tabela IV e as Figuras 6 e 7 apresentam os resultados de taxas de corrosão generalizada e por pite btidos no duto de claros.

Tabela IV - Taxas de Corrosão Generalizada e Piteforme no Duto de Claros

Local	Km 103+760		**km221**	
Data	**T.C Generalizada (mm/a)**	**T.C Piteforme (mm/a)**	**T.C Generalizada (mm/a)**	**T.C Piteforme (mm/a)**
07/03 à 23/11/2006	0,021	0,274	0,0140	ND
23/11 à 31/07/2007	0,018	0,232	0,0130	ND
31/07 à 25/01/2008	0,026	ND	0,0240	ND
25/01 à 14/05/2008	0,0438	***0,2256***	0,0341	***0,219***
14/05 à 07/08/2008	0,009	0,142	0,0213	0,159
07/08 à 05/11/2008	0,01	0,095	0,0260	0,1703
05/11/2008 à 31/03/2009	0,004	0,118	0,0100	***0,5***
31/03 à 8/07/2009	0,013	ND	ND	***0,329***
8/07 à 8/10/2009	ND	ND	0,009	***0,615***

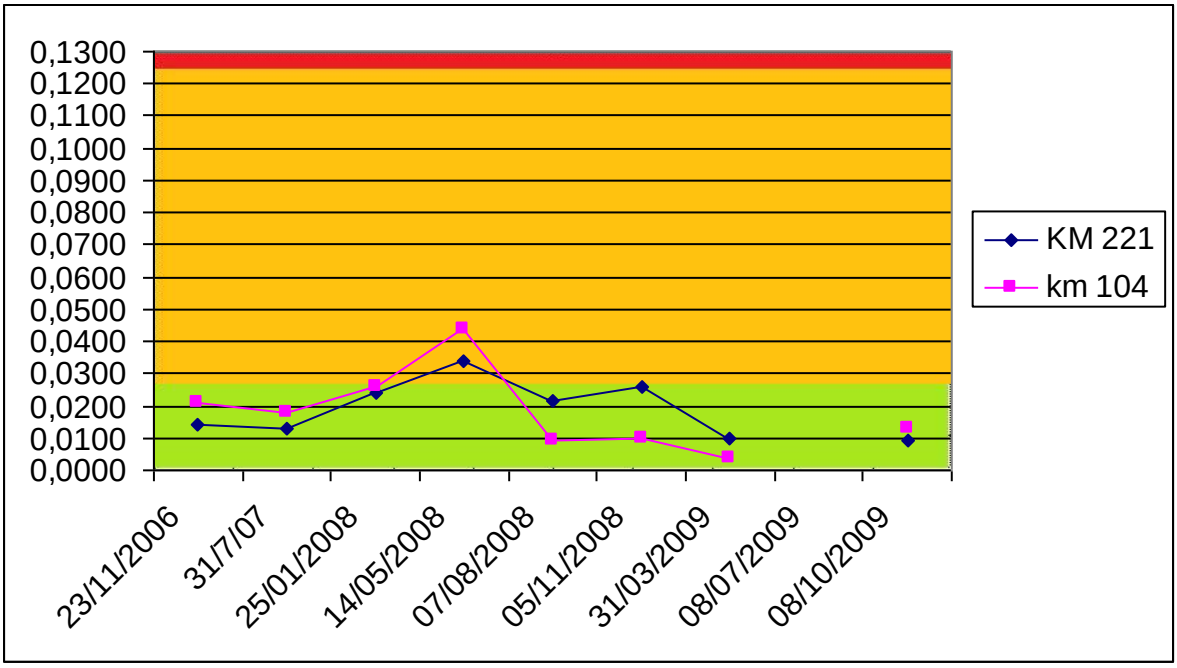

Figura 6 - Taxas de corrosão generalizada em duto de claros km104 e 221.

As taxas de corrosão por pites, Fig 7, apresentam valores classificados como corrosão severa, apesar deste duto apresentar taxa de corrosão uniforme baixa e baixa concentração de BRS. Este fato pode estar relacionado com as características e a preparação dos cupons instalados e não com a agressividade do fluido.

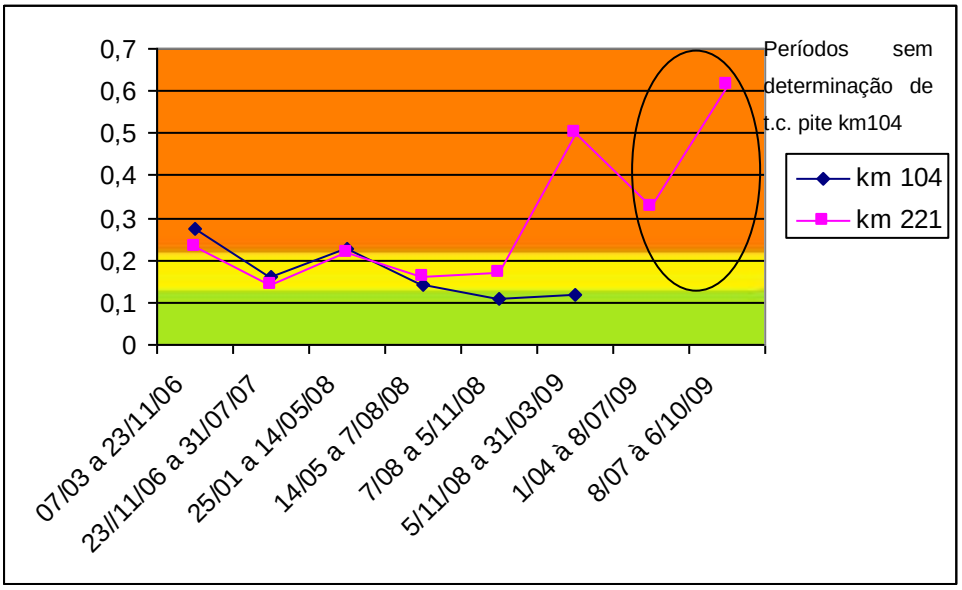

Figura 7 Taxa de corrosão por pites no duto de claros

Figura 8 - Aspecto do corpo de prova exposto no km 104, no período de 25/01 à 14/05/2008 com taxa de corrosão generalizada 0,0438 mm/a (moderada) e corrosão por pite 0,2256 mm/a (moderada).

Os gráficos obtidos das sondas corrosimétricas instaladas nos km 104 e 221 são mostradas nas Figuras 9 e 10.

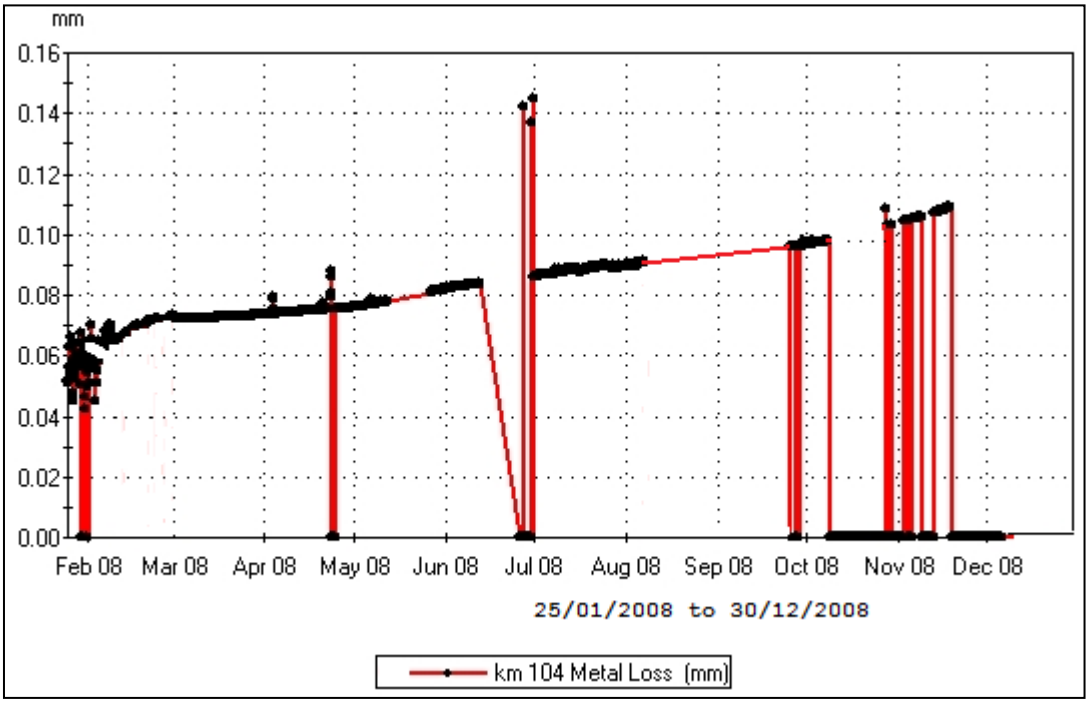

Figura 9. Aspecto da curva de perda de metal por sonda ER, no km 104, do duto de claros onde ocorreram problemas de contato entre a sonda e o conector.

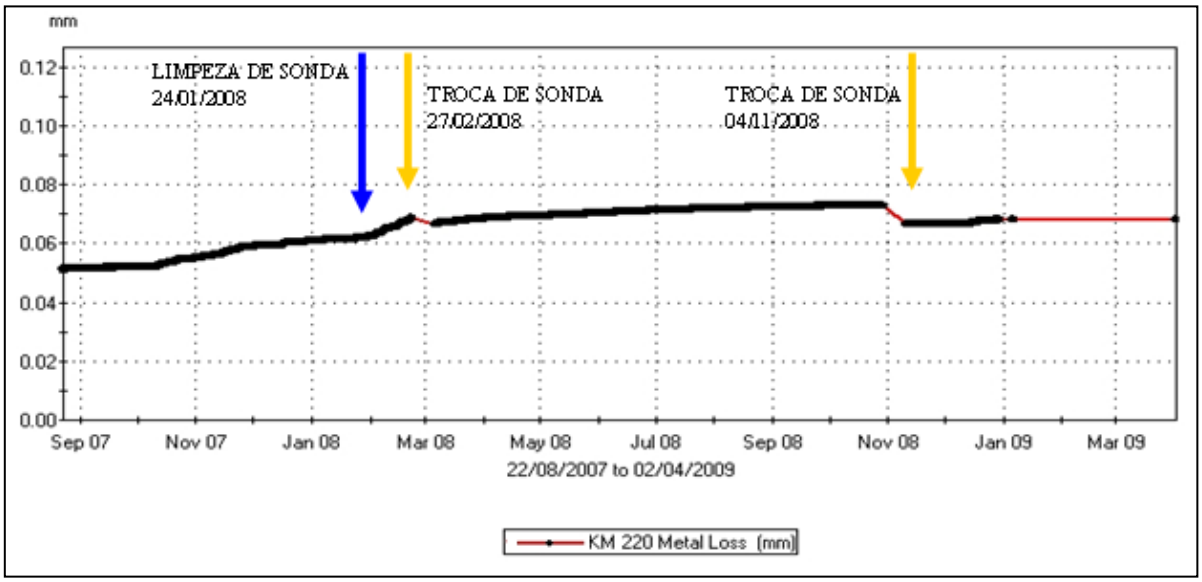

Figura 10. Aspecto da curva de perda de metal por sonda ER, no km 220, do duto de claros. Observa-se menor incidência de falhas de contato sonda/conector e as inflexões ocorridas no gráfico após limpeza e troca de sonda.

Este duto de claros tem injeção de inibidor de corrosão na refinaria onde este duto se origina. Os ensaios de corrosividade NACE TM 0172 foram realizados em pontos ao longo do duto e os resultados apresentaram predominantemente índice de corrosividade B+, eventualmente com índices superiores à B+, isto é, índice superior ao recomendável pela NACE.

As análises químicas de campo e de resíduo não evidenciaram a presença de sulfetos e carbonatos. A análise elementar do resíduo indicou predominância de Ferro (47-68%) e baixa concentração de Alumínio (5,7 à 7,9%) e Silício (<1 à 2,1 %). Os demais elementos estão em concentrações <1 à traços. As análises de difração de Raio X identificaram presença predominante de óxidos de ferro.

As análises microbiológicas de resíduo de cupom detetaram ausência ou baixa concentração de BRS e presença pouco significativa de bactérias anaeróbias produtoras de ácido.

Conclusões

Dos resultados obtidos concluímos que:

- Os dutos de petróleo e claros monitorados apresentam taxas de corrosão generalizada predominantemente nas faixas de baixa à moderada. As taxas de corrosão são, entretanto, ligeiramente mais elevadas no duto de claros (mesmo com injeção de inibidor de corrosão) do que no de petróleo;
- As taxas de pite no duto de petróleo e de claros estão predominante na faixa classificada como moderada;
- Devido a presença de resíduos e incrustações, as taxas de corrosão obtidas por cupons e sondas corrosimétricas são diferentes entre si e da real corrosão encontrada no duto. As sondas corrosimétricas apresentam diferenças de taxas de corrosão obtidas por cupom devido a presença mais acentuada de depósitos, incrustações e camadas protetoras sobre o elemento sensor das sondas. Isto ocorre pois as sondas permanecem mais tempo instaladas (aproximadamente até 2 anos) enquanto o cupom de corrosão permanece 3-6 meses expostos ao fluído. Assim, uma sonda que tenha sido instalada por um período de tempo mais longo que o cupom, tem condições mais próximas das condições existentes na parede do duto que o cupom. Se na parede do duto, ao longo dos anos, há formação de camada protetora, isto também ocorre sobre o elemento sensor da sonda. A camada protetora que esta presente na sonda poderá ser removida durante inspeção. Esta limpeza expõe o elemento sensor ao fluido, agora sem a camada protetora e a taxa de corrosão aumenta como verificado na Figura 10. A decisão sobre efetuar a limpeza das sondas dependera do objetivo da monitoração. Assim se o objetivo da monitoração é para que a sonda represente as condições da parede do duto, a sonda não deverá ser limpa.
- As análises químicas de resíduo de dutos de petróleo apresentam concentrações significativas de óxidos e sais presentes na água de formação e são responsáveis pela formação da camada protetora na parede do duto.
- As análises químicas de resíduo do duto de claros são constituídos predominantemente de óxido de ferro.
- As análises de campo de resíduo de duto de petróleo indicaram presença constante de sulfetos detetada eventualmente em linha de claros. Este fato corrobora os resultados das análises microbiológicas de BRS. Os resíduos do duto de petróleo tem concentrações de

BRS acima de 10^3 cels/g na maioria das determinações enquanto os resíduos do duto de claros apresentaram baixa concentração de BRS.

- As técnicas reconhecidas e normatizadas para o controle da corrosão interna estão sendo aplicadas tanto no duto de transporte de petróleo como no duto de transporte de derivados claros. Os resultados obtidos no período de monitoração indicam que o processo corrosivo nos dutos está sob controle pois;
  - Os valores das taxas de corrosão generalizada (por cupons e sondas de resistência elétrica) encontram-se na faixa de baixa intensidade para o duto de petróleo e de baixa à moderada para o duto de transporte de derivados claros onde a injeção de inibidor de corrosão é acompanhada e otimizada em função dos resultados de dos ensaios de corrosividade NACE;
  - A concentração de BRS no duto de petróleo encontra-se predominantemente com concentrações de 10^3 cel/g. A freqüência de passagem de pig de limpeza é acompanhada com a coleta d resíduos para análise química e microbiológica.
  - As medidas de sondas ER tem sensibilidade para detetar aumento das taxas de corrosão quando ocorrem eventos anormais na operação do duto (por exemplo, teste hidrostático).

Bibliografia consultada

- N-2785 - **MONITORAÇÃO E CONTROLE DA CORROSÃO INTERNAS EM DUTOS.**
- PID – **PADRÃO DE INTEGRIDADE DE DUTOS.**
- ASTM G1-88 Prepairing, Cleaning and Evaluating Corrosion test Specimens
- ASTM G 46-96 Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion.
- NACE Standard TM-0172 – Determining Corrosive Properties of Cargoes in Petroleum product Pipelines
- NACE Standard RP0775-99 Preparation, Installing, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations.