

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).

Análise de Cupons de Corrosão/Incrustação Instalados em Coluna de Produção
Thiago C. B. A. da Silva¹, Fernando N. da Silva², Jardel D. da Cunha³, Djalma R. da Silva⁴

Abstract

Corrosion is a problem frequently encountered in oil industry which causes much concern and expenses to this sector, due to the existence of various contaminants among which we mention: carbon dioxide (CO₂), hydrogen sulfide (H₂S), dissolved oxygen (O₂), dissolved salts and bacteria. The losses related to this scenario are evident, requiring study of possible causes related to the process, followed by due corrections in short and long term. For this, weight loss coupon use for monitoring internal corrosion of equipment and pipeline has been widely used in various oil companies with very satisfactory results. This technique consists basically in evaluating corrosion rate (uniform and/or localized) determined from weight loss suffered by these coupons. The present study aims to determine corrosive rates of coupons installed in production column of on-shore wells. The installed coupons were made of 4130 steel and remained exposed for 5 days and then were removed, packaged and treated according to NACE RP 0775 standard. The residue deposited on coupons were removed and analyzed by XRD (X-Ray Diffractometry) and XRF (X-Ray Fluorescence) techniques. The results presented predominance of localized corrosion process and corrosion products from oxygen action.

Resumo

A corrosão é um problema encontrado frequentemente na indústria de petróleo e que causa bastante preocupação e gastos a este setor, decorrente da existência de diversos contaminantes, entre os quais podemos citar o dióxido de carbono (CO₂), sulfeto de hidrogênio (H₂S), oxigênio dissolvido (O₂), sais dissolvidos e bactérias. Os prejuízos relacionados a esse cenário são evidentes, tornando necessário um estudo das possíveis causas relacionadas ao processo, seguido das devidas correções, a curto e longo prazo. Para isto, a utilização de cupons de perda de massa para monitoração da corrosão interna de equipamentos e dutos tem sido amplamente utilizada na indústria petrolífera com resultados bastante satisfatórios. Essa técnica consiste basicamente na avaliação da taxa de corrosão (uniforme e/ou localizada) determinada através de perda de massa sofrida por estes cupons. O presente trabalho tem como objetivo a determinação das taxas corrosivas em cupons instalados em coluna de produção em poços de ambiente *on-shore*. Os cupons instalados

¹ Engenheiro de Materiais – UFRN

² Engenheiro de Materiais – UFRN

³ Mestre, Engenheiro de Materiais – UFRN

⁴ Doutor, Químico – UFRN

foram confeccionados em aço 4130 e permaneceram expostos durante 5 dias e posteriormente foram retirados, acondicionados e tratados conforme norma NACE RP 0775. Os resíduos depositados sobre os cupons foram retirados e analisados pelas técnicas de DRX (Difratometria de Raios X) e FRX (Fluorescência de Raios X). Os resultados apresentaram predominância de processo corrosivo localizado e produtos de corrosão provenientes da atuação do oxigênio.

Palavras-chave: Cupom de Perda de Massa, Produto de Corrosão, Análise Química, Microscopia Ótica

Introdução

O estudo de processos corrosivos tem despertado importância significativa, uma vez que a corrosão causa grandes impactos em diversos setores entre eles a petrolífera. Os danos causados podem ser fatais para a sociedade. Estima-se que aproximadamente 3,0% do PIB nacional são gastos no combate à corrosão, sendo, portanto, necessários novos estudos que possam contribuir para a minimização de custos [1].

A Petrobras, por exemplo, passa por uma expressiva evolução tecnológica devido a novas descobertas de poços de petróleo e gás; conseqüentemente, um crescimento em sua malha dutoviária causando uma maior preocupação e um maior investimento em suas operações e manutenções, já que os problemas de corrosão são encontrados ao longo da vida útil, seja em equipamento, dutos, etc.

A presença de contaminantes como O_2 , H_2S , CO_2 , assim como, cloretos e sulfatos são responsáveis pelos processos corrosivos na indústria do petróleo. Os prejuízos relacionados a esse cenário são evidentes, tornando necessário um estudo das possíveis causas relacionadas ao processo, seguido das devidas correções, a curto e longo prazo.

Um dos métodos amplamente utilizados para determinar a taxa de corrosão é o método de perda de massa, em que consiste na determinação da taxa corrosiva através da perda de massa sofrida pelos cupons. A taxa de corrosão está relacionada com a vida útil da parte do sistema que está sendo monitorada. Isso confere a capacidade de relacioná-la com os custos de capital e de operação dos sistemas tais como reparos, substituições, perda de produção e danos ambientais.

Seguindo esse contexto, o presente trabalho tem como objetivo determinar taxas corrosivas em cupons instalados em coluna de produção em poços de ambiente *on-shore*.

Revisão bibliográfica

Corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada, ou não, a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso.

Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e o desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam.

Os metais são geralmente encontrados na natureza sob forma de compostos, sendo comuns as ocorrências de óxidos e sulfetos metálicos. Os compostos que possuem conteúdo energético inferior aos dos metais são relativamente estáveis. Desse modo, os metais tendem a reagir espontaneamente com os líquidos ou gases do meio ambiente em que são colocados: o ferro “enferruja” ao ar e na água, e objetos de prata escurecem quando expostos ao ar [2].

A reação que representa a corrosão do ferro metálico (Fe) para uma forma oxidada (Fe^{2+}) é a seguinte: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$. Pode-se observar que no processo de corrosão, os elétrons são removidos por uma reação química no catodo. Então, na corrosão do ferro, por uma solução ácida, a reação catódica envolve íons hidrogênio (H^+) na solução e produz bolhas de hidrogênio gasoso: $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$. Se, em uma reação redox, a superfície do eletrodo serve meramente como um sumidouro (ou fonte) de elétrons, como pode ser observado na $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$, em contraste, a correspondente transferência de carga em uma reação típica de corrosão envolve a formação e a migração de um íon, de acordo com a $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$. A causa da corrosão é, portanto, o fluxo de corrente elétrica no metal [3].

Vale ressaltar ainda que materiais considerados bastante resistentes à corrosão podem ser facilmente corroídos quando se usa um meio corrosivo específico. Deste modo, para se afirmar a possibilidade do emprego do material, deve-se fazer um estudo do conjunto: material metálico, meio corrosivo, e condições operacionais [2].

Os processos de corrosão são considerados reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que se passam geralmente na superfície entre o metal e o meio corrosivo.

Assim, a corrosão pode ocorrer sob diferentes formas, e o conhecimento das mesmas é muito importante no estudo dos processos corrosivos [2].

As formas de corrosão podem ser do tipo: uniforme, por placas, alveolar, puntiforme ou por pite, intergranular, intragranular, filiforme, esfoliação, corrosão gráfitica, dezincificação, empolamento pelo hidrogênio e em torno do cordão de solda.

O monitoramento da corrosão pode ser definido como uma forma sistemática de medição da corrosão ou da degradação de equipamentos ou instalações, com o objetivo de auxiliar a compreensão do processo corrosivo e/ou obter informações úteis para o controle da corrosão e suas consequências [5].

Para a monitoração da corrosão são utilizadas algumas técnicas que detecta alterações no comportamento de materiais e componentes frente à corrosão. Algumas técnicas de medida de corrosão podem ser usadas *on-line*, em tempo real, enquanto outras provêm apenas de medidas *off-line*, sendo necessária uma análise de laboratório.

Através das técnicas de monitoramento da corrosão, informações são obtidas para diagnosticar problemas de corrosão e otimizar o controle da corrosão pelas equipes de manutenção e de engenharia da corrosão das unidades de produção. A técnica de cupons por perda de massa é um exemplo.

Os cupons de perda de massa são altamente usados pela indústria de produção de óleo e gás para ter acesso, de maneira bastante simples, às taxas de corrosão em linhas e

equipamentos fabricados em aço carbono. A metodologia é relativamente barata e dados de longos períodos são obtidos, além de informações a respeito da morfologia de pites e depósitos. [5]:

De acordo com a Norma Petrobras N-2364 [8], o cupom é um corpo de prova de mesmo material da tubulação, a ser imerso no meio corrosivo e destinado à verificação do comportamento do material construtivo em relação ao meio exposto. Consegue-se isso através da avaliação qualitativa (mecanismo) e quantitativa (taxas de corrosão) do processo corrosivo que no corpo de prova vier a se estabelecer. Após a exposição do cupom no período específico, obtém-se a taxa de corrosão uniforme e com auxílio de microscópio ótico mede-se a profundidade dos pites, se existentes, determinando a taxa de corrosão localizada.

Uma amostra do metal ou liga (cupom) é pesada e introduzida no processo. Depois de um intervalo de tempo razoável o cupom é retirado do processo, limpo de todo o produto de corrosão e novamente pesado. A perda de massa é convertida à uma perda de espessura total, ou taxa de corrosão generalizada. Para obter a taxa de corrosão com cupons de perda de massa deve-se determinar a variação (perda) da massa do cupom e dividir pelo produto da densidade do metal, pela área total exposta (incluindo as bordas) e tempo de exposição. As áreas cobertas pelo suporte do cupom e isoladores devem ser excluídas. A taxa de corrosão pode ser calculada através da norma NACE RP 0775 [6] da seguinte maneira de acordo com a Equação 1 abaixo. [5]:

$$T = \frac{\Delta m}{S \cdot t \cdot d} \quad (1)$$

onde:

T é a taxa de corrosão (mm/ano);

Δm é a perda de massa do cupom (g);

S é a área da superfície do cupom exposta (mm²);

t é o tempo de exposição do cupom (dias);

d é a densidade do material do cupom (g/cm³).

Normalmente, o processo corrosivo não produz perda de massa significativa, mas o surgimento de trincas pode levar à ocorrência de graves acidentes, devido ao vazamento de gases inflamáveis, e até mesmo à perda total de equipamentos [10].

Com base na Norma Petrobras 2785 [9], os valores de taxa de corrosão uniforme inferiores a 0,025 mm/ano indicam um potencial de corrosividade baixo para o fluido. Valores entre 0,025 mm/ano e 0,125 mm/ano indicam um potencial moderado, enquanto que valores maiores que 0,125 mm/ano indicam potencial de corrosividade severo [4].

Os valores de taxas de corrosão só podem ser utilizados para corrosão uniforme, não se aplicando para casos de corrosão localizada como, por exemplo, puntiforme, intergranular e transgranular. [2]

Metodologia

Para a execução deste trabalho, foram utilizados dois corpos de prova para o ensaio de perda de massa. Identificaremos os cupons como CPM 01 e CPM 02. Estes cupons têm características próximas ao da coluna de produção. Estes cupons foram confeccionados com

composição química similar ao aço 4130 com os seguintes elementos e composição de acordo com a Tabela 1. Os cupons de corrosão foram também submetidos à visualização em um microscópio ótico com finalidade de identificar qual o tipo de corrosão encontrado no aço carbono e sua intensidade. O microscópio ótico utilizado para esta análise foi o BX51M da marca Olympus.

Foram coletados resíduos que estavam aderidos aos cupons, em que os mesmos foram caracterizados quanto: a composição elementar em um espectrômetro de fluorescência de raios-X, marca Shimadzu, XRF-1800, por comprimento de onda, realizadas em análises semi-quantitativas; análise das fases em um difratômetro de raios-X, marca Shimadzu, modelo XRD-6000 (radiação de cobre, varredura de 10° a 80° com uma taxa de 2°/min).

As figuras 1 - a) CPM 01 e b) CPM 02 mostram os cupons após a retirada da coluna de produção antes da etapa de decapagem.

As figuras 2 - a) e b) mostram os resíduos sólidos retirados através de uma espátula plástica para análise de FRX e DRX.

As etapas de limpeza, decapagem e determinação da taxa corrosiva estão de acordo com o recomendado pela norma NACE RP 0775 [6]. Posteriormente é feita a decapagem com solução de Clarke confeccionada segundo a ASTM G1-03 [7], os cupons apresentaram 3 ciclos de imersão durante 1 minuto. Após a decapagem os cupons são lavados novamente com água corrente e pasta abrasiva seguido de álcool etílico, acetona e ar quente.

Após a secagem dos cupons os mesmos são inspecionados com lupa (ampliação 2.5 x) para verificar o aspecto do ataque corrosivo presente (uniforme ou localizado) e a intensidade do ataque corrosivo (baixo, moderado ou severo).

Após a pesagem dos cupons, a taxa de corrosão é calculada de acordo com a equação 1.

Resultados

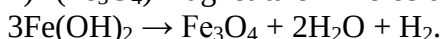
Os resíduos após extração apresentou coloração marrom para as amostras CPM 01 e CPM 02, sendo esta resultada da alta concentração de ferro nas amostras. O resultado de fluorescência para CPM 01 (Tabela 2) apresentou como elementos majoritários: ferro (Fe-83,62%), (Cl-6,39%), (Ca-4,89%) e (S-1,33%). O CPM 02 (Tabela 2) os elementos majoritários foram: (Fe-88,25%), (Cl-6,17%), (Ca-2,42%) e (S-0,99%).

Os demais elementos presentes nos resultados de FRX apresentaram concentração abaixo de 1% tanto para a CPM 01 quanto para a CPM 02, onde estes elementos apresentaram classificação de elementos traços. Os elevados teores de cálcio e cloro, detectados por FRX para ambas as amostras, podem ter sido proveniente do cascalho carregado da coluna de produção.

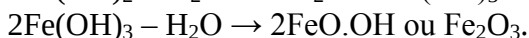
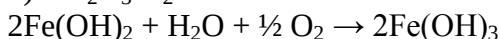
Através da análise dos difratogramas (Figura 3 e Figura 4) foram detectadas três fases cristalinas, as quais apresentam, segundo banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) (Tabela 3), a seguinte classificação: Magnetita (Fe₃O₄), Lepidocrocita (FeO(OH)) e Halita (NaCl). As fases presentes confirmam o alto teor de ferro detectado pela técnica de FRX (Tabela 2) e a sua formação está associada provavelmente pela contaminação de oxigênio na coluna de produção.

A formação das fases magnetita e lepidocrocita se devem a variações de temperatura na composição das camadas da coluna. A migração dos íons do catodo para o anodo e vice-versa, que não é protetor, permite a formação do hidróxido de ferro II, Fe(OH)₂: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe(OH)}_2$. Este Fe(OH)₂ formado sofre transformações e de acordo com o teor de oxigênio dissolvido presente na água se tornar:

1) (Fe_3O_4) magnetita em meios deficiente de O_2 na seguinte reação:



2) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ em meios aerados, quando o $\text{Fe}(\text{OH})_2$ é oxidado:



O $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ que é um óxido hidratado, existe na forma magnética que é a $\text{FeO}(\text{OH})$ é a fase lepidocrocita.

Quanto a formação da halita (NaCl), esta se deve aos íons cloretos que são incorporados ao produto de corrosão, levando a sua desestabilização e conseqüentemente ao aumento da corrosão.

As taxas de corrosão uniforme e piteforme para os cupons CPM 01 e CPM 02 (Tabela 5) apresentaram potencial corrosivo classificado como severo. A densidade de pites apresentou classificação A3 e A2, conforme padrões da ASTM G1-03 (Figura 5 e 6).

Conclusões

De acordo com os resultados de FRX e DRX, podemos afirmar que os cupons de perda de massa CPM 01 e CPM 02 apresentaram produtos de corrosão onde predominaram as fases do tipo magnetita, lepidocrocita e halita, provenientes da ação corrosiva ocasionada pela ação do oxigênio.

Através da análise de microscopia ótica, observamos claramente as regiões onde ocorreu corrosão por fresta possivelmente pela má vedação dos cupons durante instalação na coluna de produção.

O material do cupom é adequado já que a corrosão era pra ter acontecido somente na região interna. Como não aconteceu, houve uma corrosão generalizada do cupom devido à má vedação.

Não obtivemos dados quanto ao material da coluna de produção, mas como a composição do cupom é similar ao da coluna de produção, compreendemos que o material da coluna seja o mesmo do cupom.

A coluna de produção está sujeita as mesmas condições de corrosão que o cupom, já que ambas tem as mesmas composições.

E podemos afirmar também que a taxa corrosiva uniforme e localizada apresentaram potencial corrosivo severo para o tempo de 5,41 dias (130 horas) de exposição do corpo de prova ao meio.

Referências bibliográficas

- [1] CARNEVAL, R. O.; RAMOS, J. G.; HENRIQUES, J. R. F.; GALLO, F.; **Método rápido para detecção de processo corrosivo por ultra-som (Medium range ultrasonics)**. In: 6ª COTEQ, 198., Salvador, 2002. Meio Digital.
- [2] GENTIL, V.; **Corrosão**; 5ª edição; Editora LTC; Rio de Janeiro, 2007.
- [3] GUY, A. G.; **Ciência dos Materiais**; tradução de José Roberto G. da Silva. – Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos; São Paulo: Ed. da Universidade de São Paulo, 1980.

- [4] LIMA, A. S.; SIMÕES, A. V.; **Estudo das causas fundamentais da corrosão interna em duto de transporte de petróleo.** In: 8ª COTEQ, 118., Salvador, 2005. Meio Digital.
- [5] MAGALHÃES, A. A.; PIMENTA, G. S.; **Curso de Técnicas de Monitoramento e Controle de Processos Corrosivos;** Rio de Janeiro, 2003.
- [6] NACE STANDARD RP0775-99, 1999 **“Standard recommended practice – Preparation, Installation, Analysis, and interpretation of corrosion coupons in oilfield operations”**, Nace – The National Association of Corrosion Engineers, Texas.
- [7] NORMA ASTM G1 - 03 **Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**, 2003.
- [8] N-2364, 1991, **“Avaliação de corrosão interna através de cupom instalado em provadores”**, Norma Petrobras.
- [9] N-2785, 2004, **“Monitoração, interpretação e controle da corrosão interna em dutos”**, Norma Petrobras.
- [10] VIEIRA, M. M.; GOMES, J. A. C. P.; BAPTISTA, W.; JOIA, C. J. B. M.; **Efeito do pH na corrosão e permeação de hidrogênio em aço carbono em presença de água ácida desaerada.** In: 6ª COTEQ, 100., Salvador, 2002. Meio Digital.

Tabela 1 - Composição química do aço carbono dos cupons cedido pelo fabricante.

ELEMENTO		COMPOSIÇÃO
C	(Carbono)	0,28% - 0,33%
Mg	(Magnésio)	0,40% - 0,60%
P	(Fósforo)	0,04%
S	(Enxofre)	0,04%
Si	(Silício)	0,15% - 0,30%
Cr	(Cromo)	0,80% - 1,10%
Mo	(Molibdenio)	0,15% - 0,25%

Tabela 2 – Resultado de FRX (modo semi-quantitativo) dos resíduos coletados no CPM 01 e no CPM 02.

Cupom	% Al	% Ba	% Ca	% Cl	% Cr	% S	% Fe	% P	% Mn	% K	% Si	% Zn
CPM 01	0,15	0,40	4,89	6,39	0,25	1,33	83,62	0,07	0,24	0,72	0,74	1,20
CPM 02	-	-	2,42	6,17	0,69	0,99	88,25	0,07	0,29	0,48	0,64	-

Tabela 3 - Difração de raios-x dos resíduos sólidos analisados do cupom CPM 01.

Nome do mineral	Fórmula química	JCPDS	Estrutura cristalina
Magnetita	Fe ₃ O ₄	88-0866	Cúbica
Lepidocrocita	FeO(OH)	44-1415	-
Halita	NaCl	78-0751	Cúbica

Tabela 4 - Difração de raios-x dos resíduos sólidos analisados do cupom CPM 02

Nome do mineral	Fórmula química	JCPDS	Estrutura cristalina
Magnetita	Fe ₃ O ₄	86-1355	Cúbica
Lepidocrocita	FeO(OH)	08-0098	-
Halita	NaCl	72-1668	Cúbica

Tabela 5 – Perda de massa, taxa de corrosão localizada e uniforme, profundidade do pite, classificação do processo corrosivo e densidade localizada para CPM 01 e CPM 02

	CPM 01	CPM 02
Perda de massa (g)	0,6021	1,6234
Taxa de corrosão uniforme (mm/ano)	2,9096	7,8449
Profundidade do pite (mm)	0,078	0,064
Taxa de corrosão localizada (mm/ano)	5,2625	4,3179
Classificação do processo corrosivo	Alveolar	Alveolar
Classificação da densidade localizada	A3*	A2**

*A3 (50000 pites/m²), ** A2 (10000 pites/m²)



Figura 1 - a) Cupom CPM 01 e b) Cupom CPM 02 após a retirada da coluna de produção para análise, antes da decapagem.

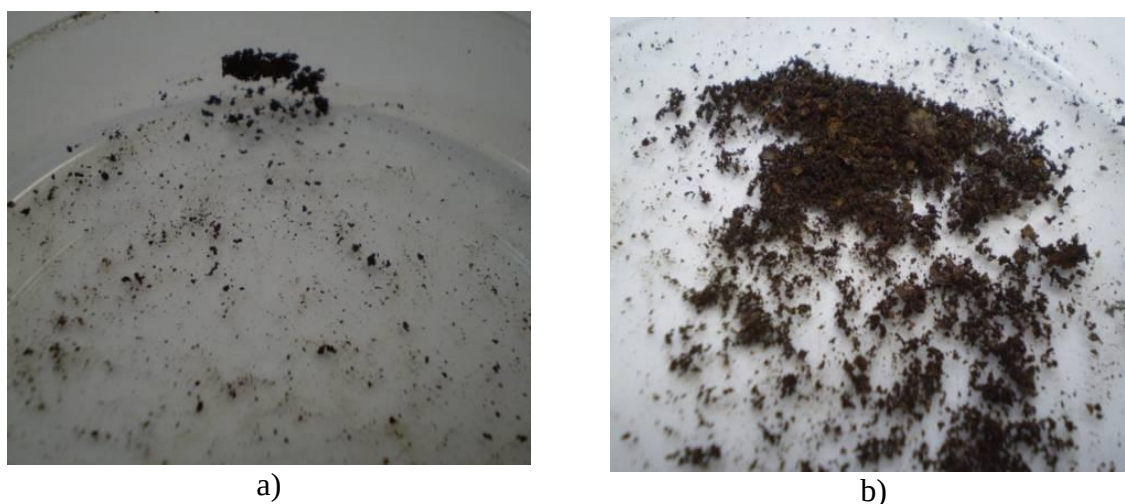


Figura 2 – Aspecto dos resíduos sólidos retirados para análise de DRX e FRX. a) CPM 01 e b) CPM 02.

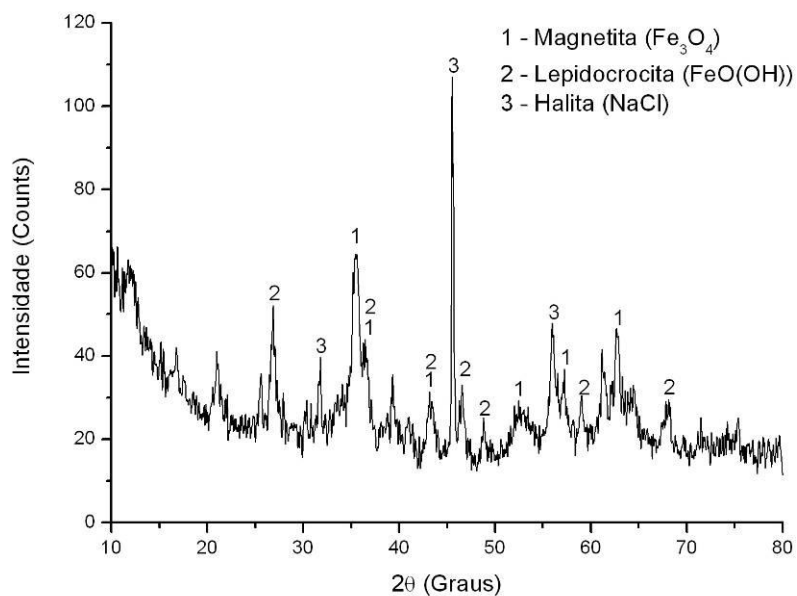


Figura 3 - Difratoograma evidenciando a presença das três fases para o CPM 01.

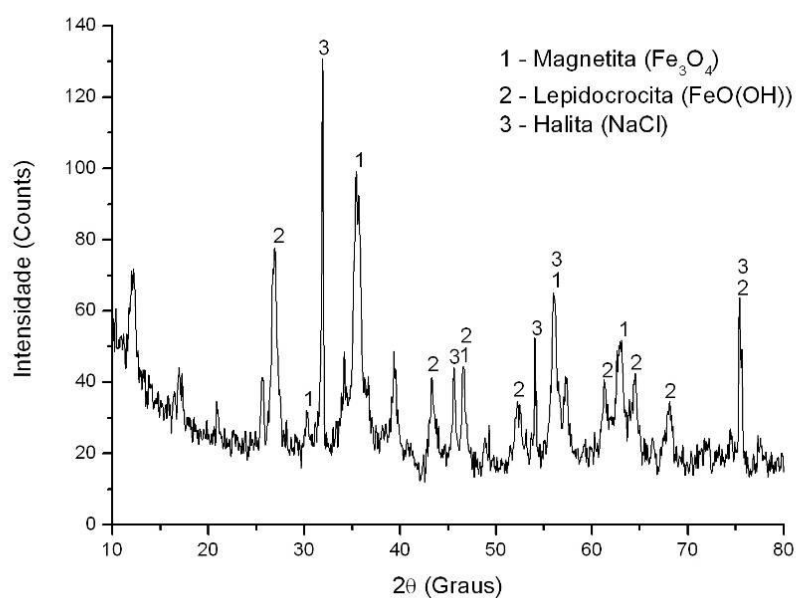
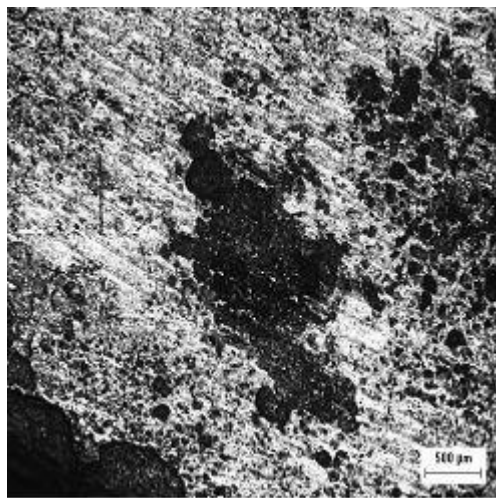
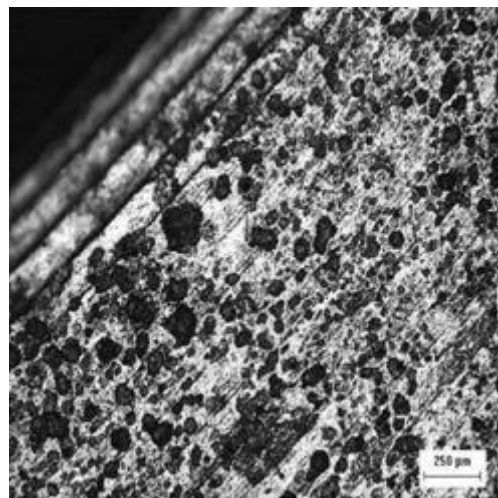


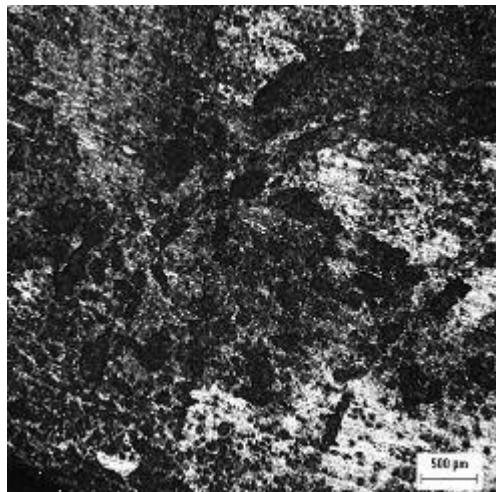
Figura 4 - Difratoograma evidenciando a presença das três fases para o CPM 02.



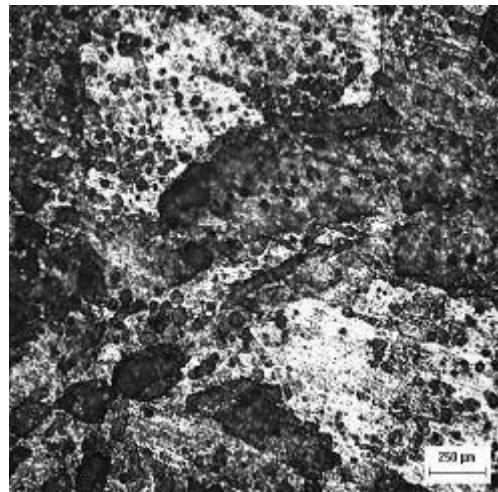
a) CPM 01 - FR 50x



b) CPM 01 - FR 100x



c) CPM 01 - FU 50x



d) CPM 01 - FU 100x

Figura 5 – Imagens obtidas por microscópio ótico em 50x e 100x para as faces úteis e faces de referências para o CPM 01.

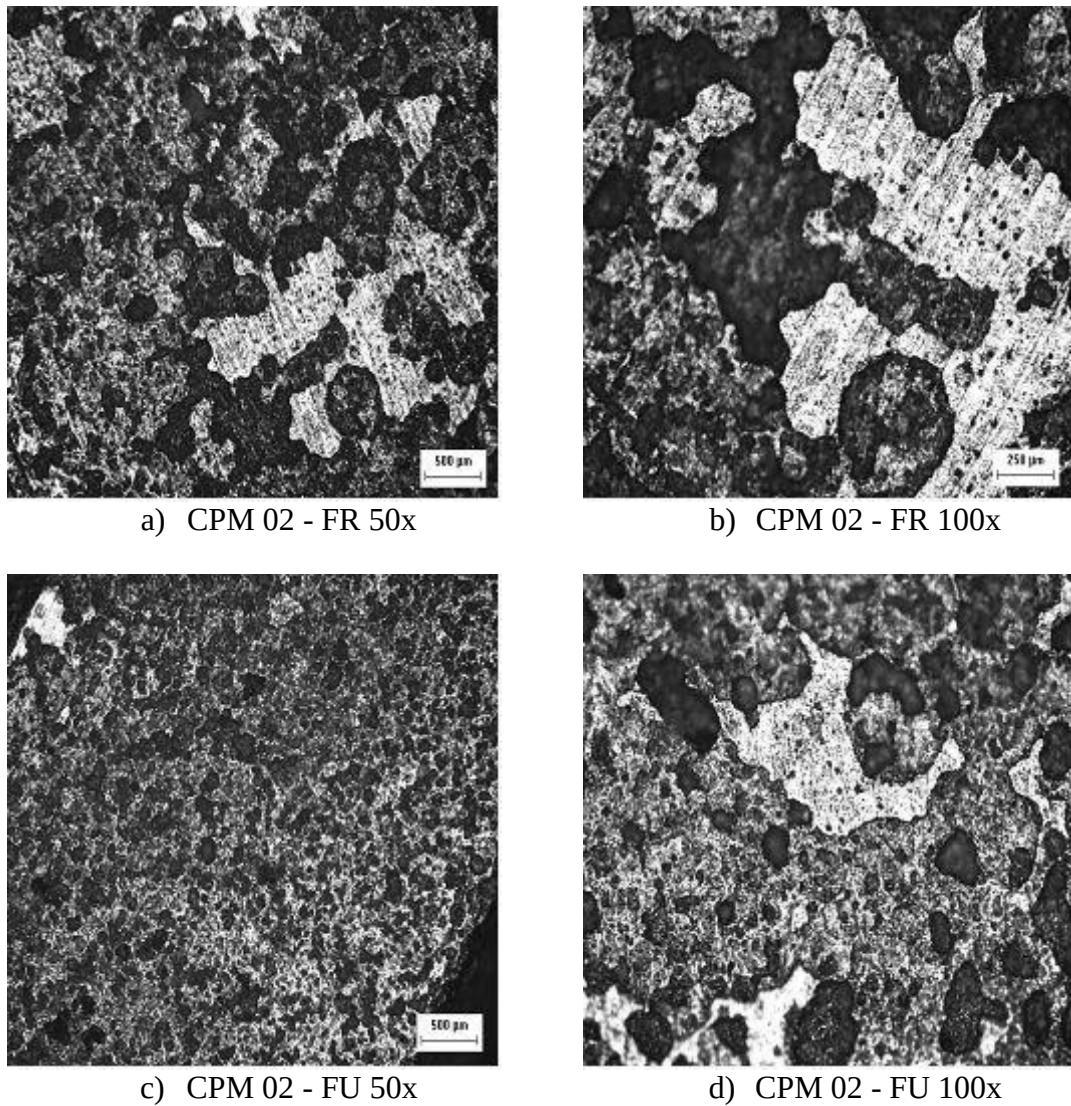


Figura 6 – Imagens obtidas por microscópio ótico em 50x e 100x para as faces úteis e faces de referências para o CPM 02.