

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

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

Proteção catódica interna e externa de protótipo de tanque de armazenamento: um estudo em laboratório
Eduardo G. B. Leite^a, Simone L. D. C. Brasil^b

Abstract

The corrosion of storage tanks can cause serious environmental and safety problems. In addition, the temporary withdrawal of operating a tank for cleaning, inspection or repair represents a high cost, mainly because it is necessary the availability of another tank for receiving the product. Thus, the reduction or elimination of corrosive processes that affect this equipment is important to minimize problems. This work was carried out in laboratory and a cathodic protection system was applied in a carbon steel prototype tank, with 35 cm in diameter. The aims of this work were: to define the reach of the galvanic cathodic protection inside the tank by aluminium anode, and to evaluate the application of galvanic and impressed current cathodic protection to externally protect the tank over a sand layer. Experimental evaluations showed that, for the galvanic cathodic protection, the positioning of the anode is an important parameter to guarantee the protection and to ensure a uniform degradation of the anode. For external protection, the addition of substances to the sand before the construction of the tank was considered. Tests were carried out with addition of bentonite and coke to the sand. The use of bentonite with this purpose seems to be an option because of its low corrosivity and resistivity.

Keywords: corrosion, cathodic protection, storage tanks

Resumo

A corrosão de tanques de armazenamento pode causar sérios problemas ambientais e de segurança. Além disso, a retirada temporária de um tanque de operação para limpeza, inspeção ou reparos representa um elevado custo operacional, principalmente, por ser necessária a disponibilidade de outro tanque para recebimento do produto. Desta forma, a redução ou eliminação dos processos corrosivos que atingem este equipamento são de grande contribuição para a minimização dos problemas relacionados. O presente trabalho foi desenvolvido em laboratório, com a aplicação de proteção catódica em um tanque protótipo de aço-carbono, com 35 cm de diâmetro. Os objetivos foram: a avaliação do alcance da proteção catódica galvânica na parte interna do tanque através de anodo de alumínio, a aplicação de proteção catódica galvânica e por corrente impressa para proteção externa do tanque sobre camada de areia lavada. Avaliações experimentais demonstraram que, para a proteção catódica galvânica interna, o posicionamento do anodo é um importante parâmetro para assegurar a completa proteção e o desgaste controlado do anodo. Para a proteção externa

^a Graduando, Engenharia Química – ESCOLA DE QUÍMICA/UFRJ

^b D.Sc., Professora da Escola de Química/UFRJ

por corrente impressa, foi considerada a possibilidade de adicionar substâncias ao solo visando preparar o solo antes da montagem do tanque. Foram realizados ensaios com adição de bentonita e de moinha de coque à areia lavada. O uso de bentonita com essa finalidade foi visto como uma boa opção, em função da baixa corrosividade e da menor resistividade.

Palavras-chave: corrosão, proteção catódica, tanques de armazenamento.

Introdução

Produtos como óleo diesel, gasolina, querosene e o próprio óleo cru são armazenados antes de seu processamento e/ou distribuição. Em função da grande produção da indústria do petróleo, os tanques de armazenamento são considerados equipamentos de grande importância. Devido à baixa corrosividade dos produtos armazenados, a corrosão externa dos tanques é vista como a principal responsável pelos problemas apresentados na prática e que podem de fato comprometer a integridade da estrutura. Os processos de corrosão que ocorrem internamente estão relacionados à presença de água de formação que é carregada junto com o óleo e decanta no fundo do tanque. Para prevenção e controle de processos corrosivos internos, é prática usual a proteção catódica por anodos galvânicos. Nesses equipamentos, é comum o uso de anodos de alumínio para proteção interna, devido à baixa resistividade do meio (água de formação). De fato, a proteção catódica (PC) é um método amplamente utilizado no combate à corrosão de estruturas, incluindo tanques de armazenamento.

Externamente, pode-se aplicar a proteção catódica galvânica ou, ainda, usar corrente impressa. No caso de tanques a serem instalados sobre solo, considerando que a resistividade pode apresentar altos valores, a adição de determinadas substâncias que modificam algumas características do solo pode ser uma alternativa para melhorar a distribuição da corrente de proteção catódica. Este procedimento poderia melhorar o desempenho do sistema de proteção catódica, em especial por corrente impressa.

Segundo a literatura, a adição de substâncias pode modificar um solo de textura grossa em um solo de textura fina, que teria maior corrosividade porque retém uma grande quantidade de água, o que diminui sua resistividade e acelera o processo de corrosão^[1]. Desta forma, a adição de substâncias que reduzem resistividade deve ser avaliada quanto à corrosividade, embora a estrutura possa ser protegida catodicamente^[2].

Neste trabalho, como forma de estudar um melhoramento para o solo, foram adicionadas bentonita e moinha de coque à areia lavada e, de forma a avaliar sua corrosividade, foram realizados ensaios de perda de massa e levantamento de curvas de polarização. Para avaliar o desempenho do solo com relação à aplicação de proteção catódica por corrente impressa e galvânica (anodos de magnésio), foram realizados ensaios em laboratório que consistiram em acompanhamento do potencial de proteção. Para proteção interna, foi avaliado o uso de anodos de alumínio, através da determinação do alcance da corrente catódica.

Metodologia

Objetivando avaliar a capacidade de proteção interna e externa do protótipo do tanque, os seguintes ensaios foram realizados:

- Proteção catódica galvânica interna: anodo de Al;
- Proteção catódica galvânica externa: anodos de Zn e de Mg;

- Proteção catódica por corrente impressa externa: anodos de Ti com MMO;
- Avaliação da relação da resistividade com a umidade: areia lavada;
- Avaliação da relação da resistividade da areia lavada (10 % de umidade) com o teor de bentonita e moinha de coque;
- Perda de massa: areia lavada pura (10 % de umidade) e areia lavada com teor de bentonita e moinha de coque definido em ensaio anterior.
- Curvas de polarização: areia lavada pura (10 % de umidade) e areia lavada com teor de bentonita e moinha de coque definido em ensaio anterior;

Resultados e discussão

Proteção Catódica Interna

Os experimentos apresentados neste trabalho foram realizados em um protótipo de um tanque de armazenamento com diâmetro de 35 cm e área total de 1952,6 cm² (fundo e costado) como mostra a **Figura 1**. Uma solução de NaCl 3 % (p/p) foi utilizada para simular a solução salina presente em tanques reais. Para o sistema de proteção galvânica foi usado um anodo de alumínio com área de 3,81 cm² (**Figura 2**). A avaliação do desempenho do sistema de proteção foi feita através de medição de potencial com um eletrodo de referência de Ag/AgCl e um multímetro digital.

Dois procedimentos foram realizados: um com o anodo centralizado no tanque, próximo ao fundo, e outro com o anodo de alumínio centralizado à distância de, aproximadamente, 10 cm do fundo. A **Figura 3** demonstra a posição do anodo e a localização das medidas de potencial através do eletrodo de referência. Conforme critérios de proteção catódica estabelecidos em normas^[3,4] foi adotado o valor de -800 mV_{Ag/AgCl} como indicativo de que o tanque está protegido catodicamente no ponto examinado.



Figura 1 – Protótipo de um tanque de armazenamento



Figura 2 – Anodo de Alumínio

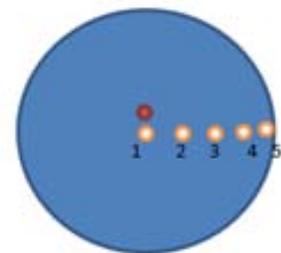


Figura 3 – Anodo de Al (ponto vermelho) e pontos de medição de potencial.

As **Figuras 4 e 5** apresentam os perfis de potencial no fundo do tanque com o anodo posicionado no fundo e na superfície, respectivamente. Nos dois procedimentos conseguiu-se estabelecer a proteção catódica do tanque protótipo. No caso em que o anodo se encontrava na

superfície do tanque, a 10 cm do fundo, houve um gasto significativo do anodo de alumínio (**Figura 6**) devido à alta drenagem de corrente para proteção da área total, comparado ao caso em que o anodo se encontrava próximo ao fundo do tanque. A partir de, aproximadamente, 75 h de ensaio, o potencial variou em sentido anódico, não estabelecendo proteção catódica.

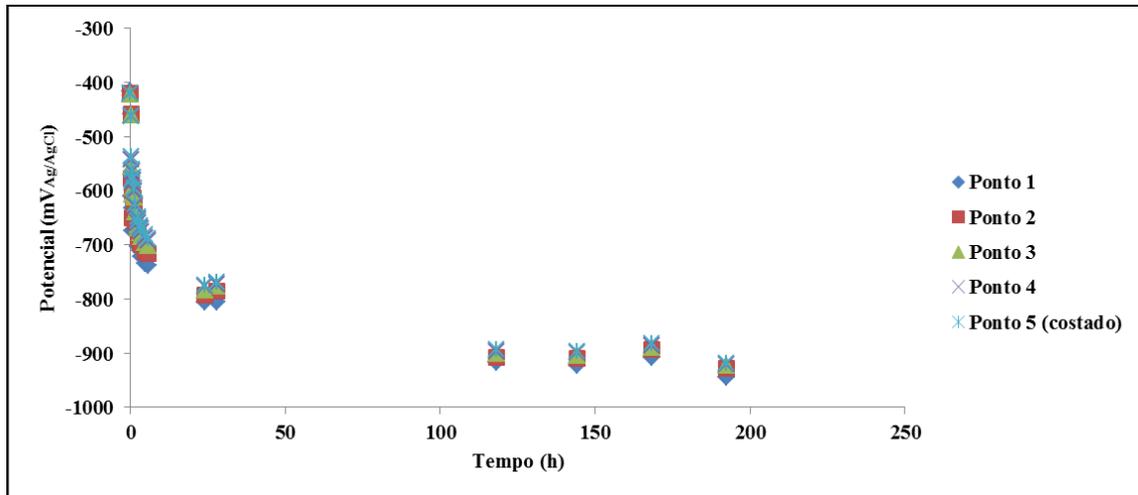


Figura 4 – Acompanhamento do potencial com tempo - anodo no fundo

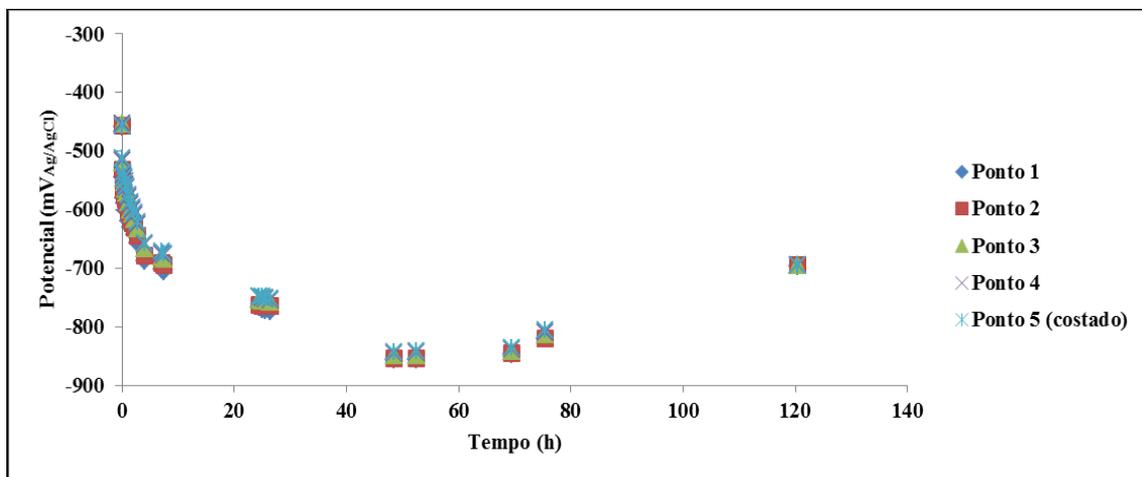


Figura 5 – Acompanhamento do potencial com tempo – anodo na superfície

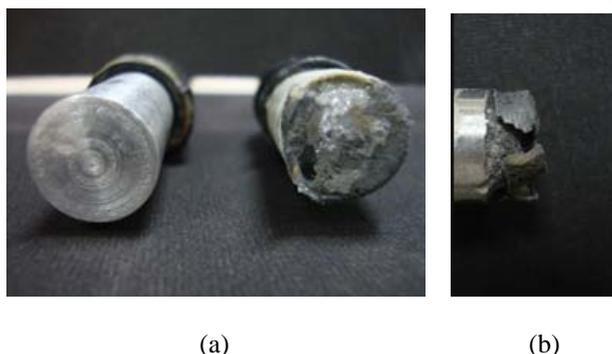


Figura 6 – Desgaste do anodo de alumínio: (a) anodo antes e depois do ensaio; (b) Detalhe do desgaste do anodo.

Proteção Catódica Externa

Para a PC externa do tanque, foram considerados dois sistemas: galvânico e por corrente impressa. O protótipo do tanque de armazenamento (**Figura 1**) foi preenchido com areia lavada e o costado foi isolado. Desta forma, somente o fundo do tanque fica exposto à proteção catódica, o que corresponderia à condição de campo onde o tanque está sobre solo. A parte interior do tanque preenchida com areia poderia ser vista, desta forma, como o fundo externo de um tanque sobre solo. Desta forma, fica viável a medição de potencial.

A área do fundo do tanque exposta ao eletrólito (areia lavada) tem 802,54 cm² e foi usado eletrodo de referência de Cu/CuSO₄ (**Figura 7**) para acompanhamento do potencial e verificação do desempenho do sistema de proteção catódica.

Inicialmente, foram usados anodos de zinco e, tendo em vista estes não terem resultado em proteção catódica efetiva nas condições estudadas, um novo sistema foi adotado, utilizando anodos de magnésio.

Três procedimentos foram realizados para proteção galvânica: com anodo de zinco à distância de, aproximadamente, 10 cm do fundo; anodo de zinco junto ao fundo e, por último, utilizando um anodo de magnésio. Os anodos foram dispostos centralizados no fundo do tanque.

Conforme critérios de proteção catódica estabelecidos em normas para estruturas enterradas^[5,6] foi adotado o valor de - 850 mV_{Cu/CuSO₄} como garantia de proteção. A **Figura 8** demonstra os locais dos pontos de medidas com o referido eletrodo de referência. A PC por corrente impressa foi aplicada por fonte de corrente e anodo inerte de titânio revestido de MMO.

Vale lembrar que os potenciais de proteção catódica definidos com relação aos eletrodos de referência de Ag/AgCl (- 800 mV) e Cu/CuSO₄ (- 850 mV) pode ser verificada de acordo com o diagrama de Pourbaix que relaciona potencial do material com o pH do meio, utilizando eletrodo de referência de H₂. A região de imunidade indica que o material está sendo protegido contra a corrosão, bastando apenas converter os valores dos potenciais com relação ao eletrodo de referência utilizado^[7].



Figura 7 – Eletrodo de referência de Cu/CuSO_4

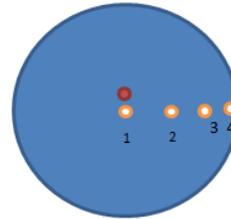


Figura 8 - Posição do anodo de Zn ou Mg (ponto vermelho) e localização dos pontos de medidas (pontos brancos).

Em todos os procedimentos de proteção catódica galvânica externa não foi possível garantir a proteção do protótipo do tanque. Os gráficos a seguir (**Figuras 9 a 11**) mostram o acompanhamento do potencial em relação ao tempo nos três casos citados. Cabe ressaltar que a área de zinco exposta foi de $15,9 \text{ cm}^2$ e a de magnésio, de $55,8 \text{ cm}^2$. Pode-se observar que o anodo de magnésio leva o potencial para valores mais catódicos comparado ao anodo de zinco, o que é esperado em função da maior diferença de potencial entre este material e o aço-carbono do tanque. Porém, ainda assim, não foi possível a proteção do fundo do tanque.

Na proteção catódica por corrente impressa em presença de areia lavada sem umidade, não foi possível a proteção da estrutura mesmo na capacidade máxima da fonte (12 V, 2 A). A falta de proteção da parte externa nesse ensaio justifica-se pela alta resistividade do meio eletrolítico. A fim de reduzir a resistividade do meio, foi sugerida a adição de substâncias à areia lavada com objetivo de distribuir satisfatoriamente a corrente catódica.

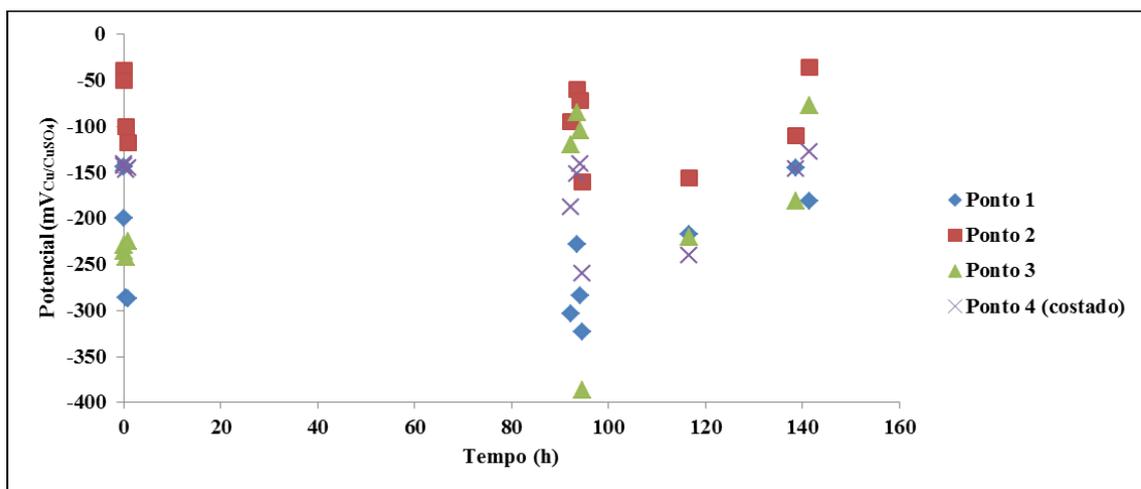


Figura 9 – Acompanhamento do potencial com tempo – anodo de Zn na superfície.

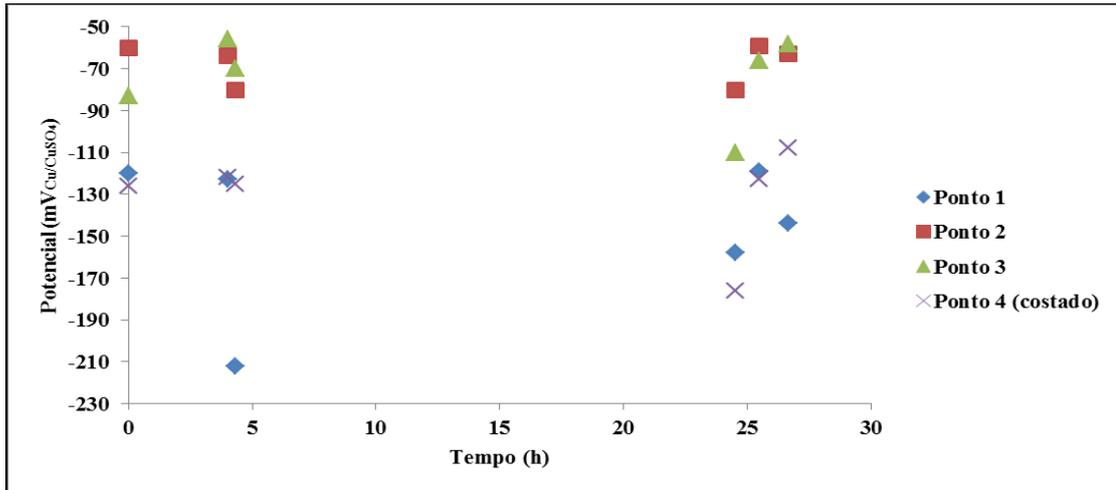


Figura 10 - Acompanhamento do potencial com tempo – anodo de Zn no fundo.

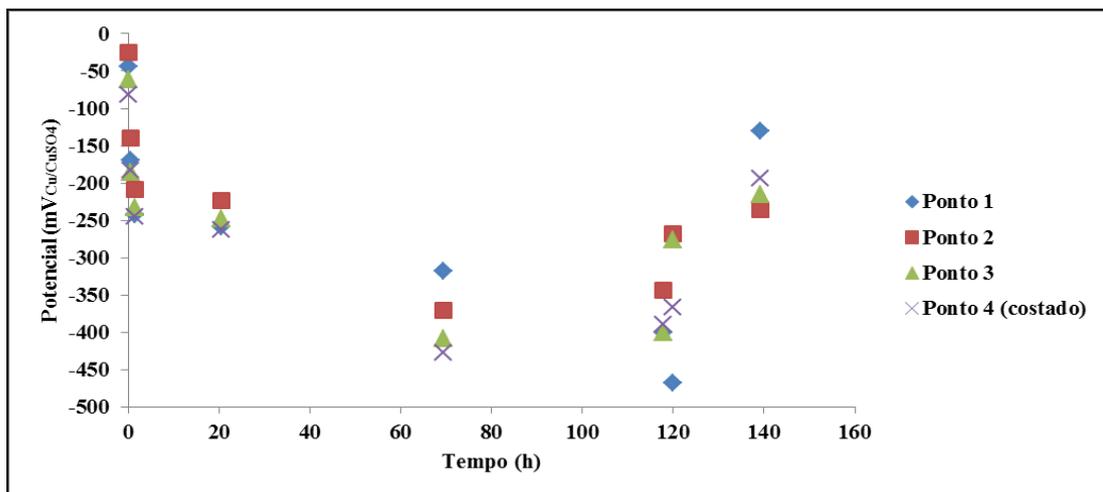


Figura 11 - Acompanhamento do potencial com tempo – anodo de Mg.

Modificação do solo

A areia lavada foi usada como eletrólito para PC externa. Devido as suas características, principalmente com relação a sua textura mais grossa, esse meio apresenta uma resistividade alta podendo dificultar a distribuição de corrente para proteção do material. A **Figura 12** apresenta o gráfico da curva de resistividade da areia lavada com relação ao teor de umidade.

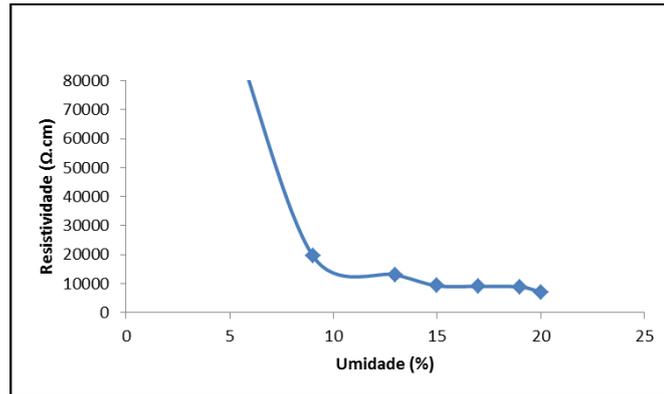


Figura 12 – Curva de resistividade da areia lavada.

Foi proposta uma modificação nas características desse solo com objetivo de reduzir a resistividade do meio eletrolítico. Para isso foi definido um teor de umidade de 10 % e novos procedimentos foram efetuados para chegar a resultados satisfatórios na PC externa.

Foram realizados dois acompanhamentos de potenciais com o tempo utilizando o solo modificado. O primeiro usando a PC galvânica com anodo de magnésio e o segundo procedimento utilizando a PC por corrente impressa com anodo inerte de titânio com MMO, tais como foram realizadas anteriormente.

Foi adicionado à areia lavada com 10 % de umidade, bentonita e moinha de coque. Os valores de resistividade com o teor dessas substâncias foram medidos em caixa padrão (*Soil Box*) (**Figuras 13 e 14**), com medição de pH em cada meio (**Figura 15**).



Figura 13 – Medidor de resistividade com caixa padrão “Soil Box”.

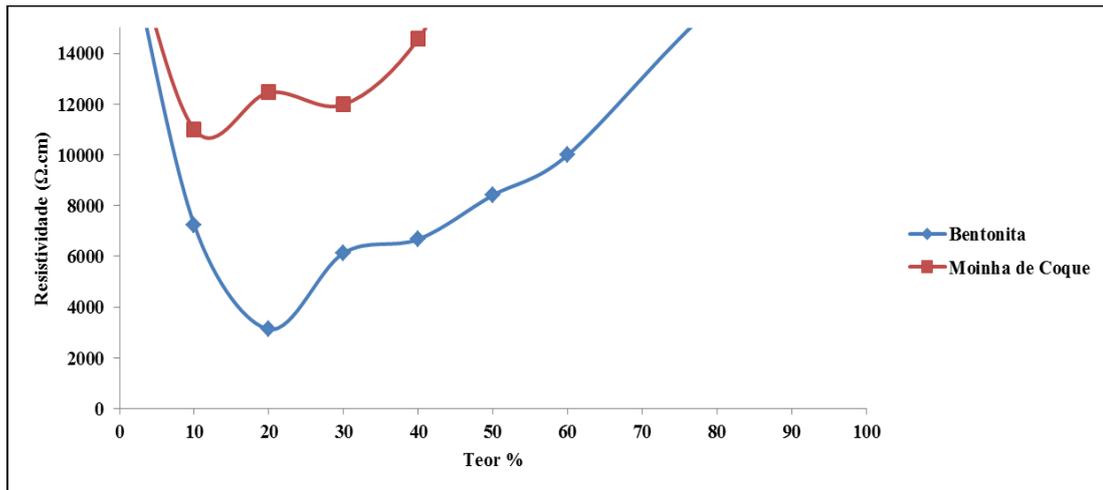


Figura 14 – Resistividade com teor de Bentonita e Moinha de Coque.

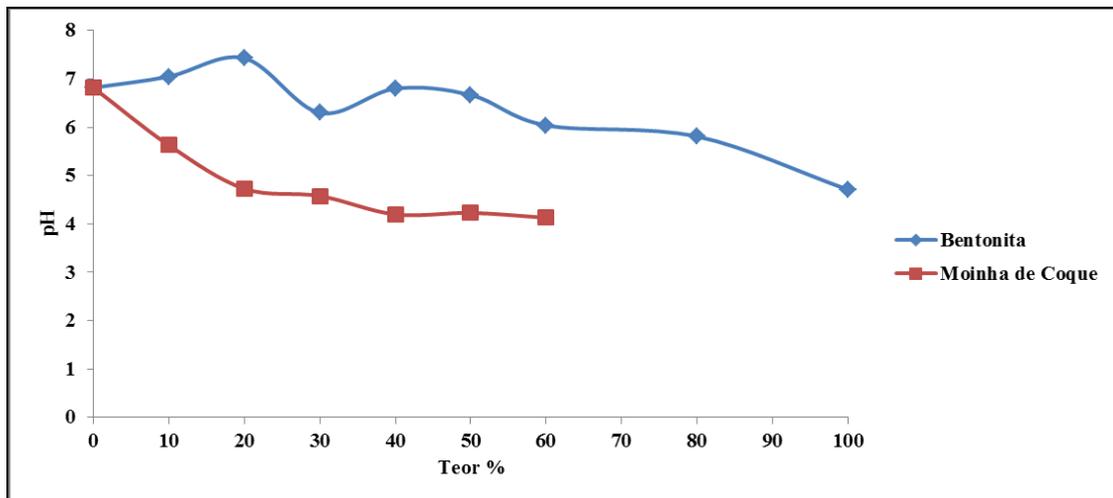


Figura 15 – pH com teor de Bentonita e Moinha de Coque

Através dos gráficos, definiu-se um teor específico para cada complemento adicionado ao solo para que pudesse distribuir melhor a corrente durante o ensaio de proteção catódica. Com esses teores específicos, foram feitas análises de perda de massa e curva de polarização.

Na **Figura 16** observa-se que a mudança de umidade da areia lavada levou a valores de potenciais mais catódicos no caso da proteção galvânica com anodo de magnésio.

A proteção catódica por corrente impressa foi promovida de forma a manter o potencial de proteção ($-850 \text{ mV}_{\text{Cu}/\text{CuSO}_4}$), conforme visto na **Figura 17**. Em, aproximadamente, 10 h de ensaio, o potencial variou entre -800 e $-950 \text{ mV}_{\text{Cu}/\text{CuSO}_4}$. Esta variação de potencial é comumente observada em meios resistivos, como areia lavada, quando se utiliza fonte de corrente.

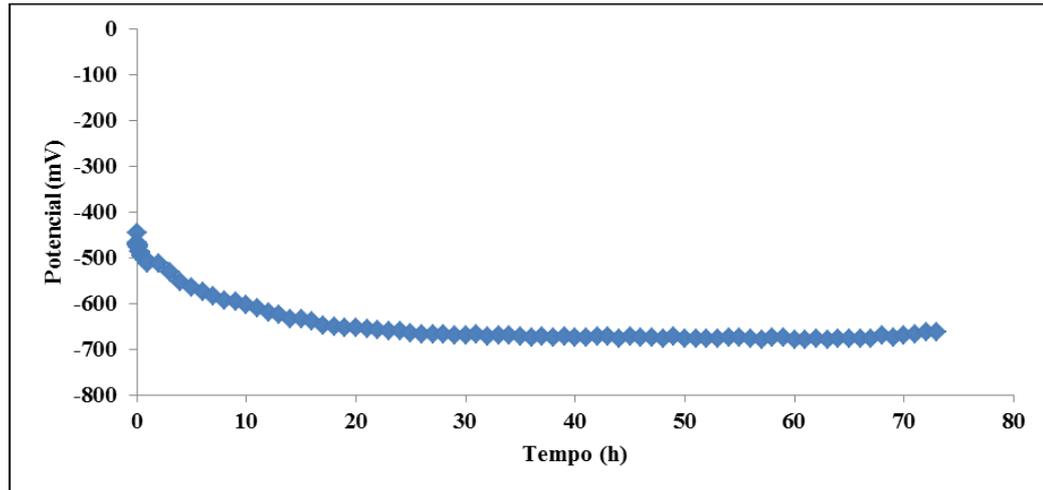


Figura 16 – Acompanhamento de potencial com tempo – anodo de Mg (areia com 10 % de umidade)

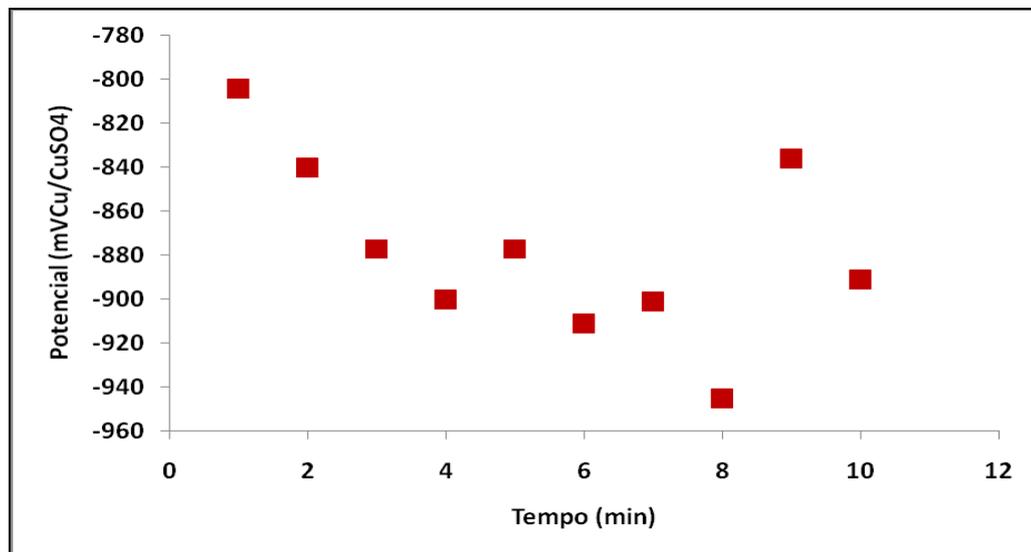


Figura 17 - Acompanhamento de potencial com tempo – Corrente impressa (areia 10 % de umidade)

A **Figura 18** apresenta a distribuição de potencial no fundo externo do tanque. As medidas foram feitas nos locais equivalentes aos pontos de 1 a 4 representados na Figura 8. O anodo foi centralizado e a fonte de corrente foi ajustada de forma a manter o potencial no ponto central em $-850 \text{ mV}_{\text{Cu/CuSO}_4}$. Observa-se que, mesmo em presença de bentonita, há variação significativa do potencial em relação ao ponto central, próximo ao anodo. Na curva *areia + bentonita*, a adição de bentonita corresponde a 80 % areia com 10 % H_2O + 20 % bentonita. Como o objetivo é promover uma boa distribuição de corrente e, conseqüentemente, de potencial, foi adicionada água suficiente para atingir a resistividade mínima do meio (**vide figura 10**). Neste caso, a corrente é melhor distribuída na superfície metálica, conforme observado na **Figura 18**.

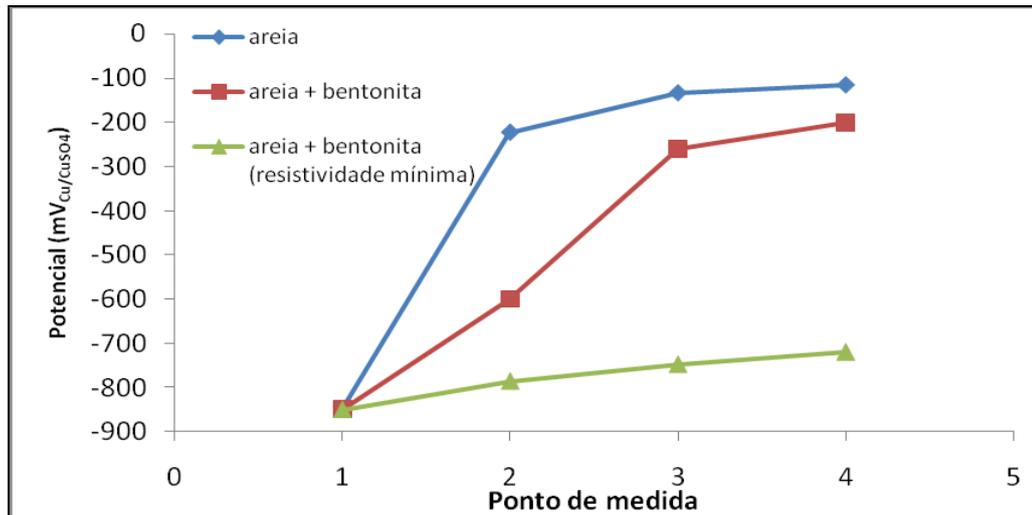


Figura 18 – Distribuição de potencial no tanque protótipo.

Determinação da Taxa de corrosão

Foram realizados ensaios de imersão em 9 corpos-de-prova (cp) de aço-carbono nos três meios (ensaio em triplicata):

- Meio 1: 100 % Areia (10 % H₂O) - cp 1, cp 2 e cp 3;
- Meio 2: 80 % Areia (10 % H₂O) + 20 % Bentonita - cp 4, cp 5 e cp 6
- Meio 3: 90 % Areia (10 % H₂O) + 10 % Moinha de coque - cp 7, cp 8 e cp 9.

Após 40 dias de ensaio, os corpos-de-prova foram retirados e decapados quimicamente com solução de Clark, conforme **Figura 19**.

A **Figura 20** compara as curvas de decapagem nos três meios onde foram realizados os ensaios. As taxas de corrosão, dadas em mm/ano, são apresentadas na Tabela 1. O meio na presença de bentonita obteve a menor taxa de corrosão.

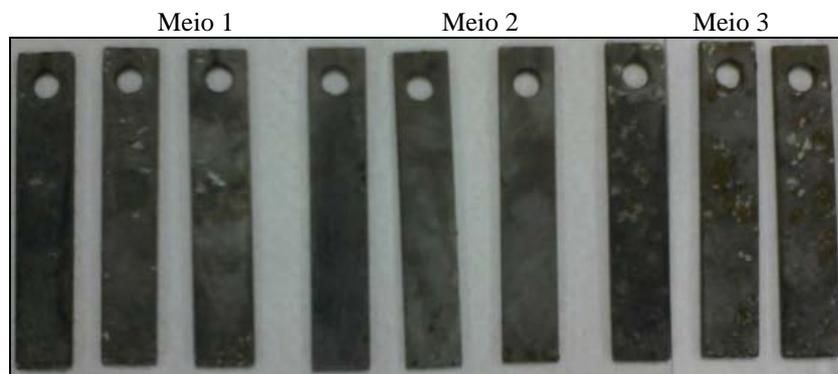


Figura 19 – Corpos-de-prova após a decapagem

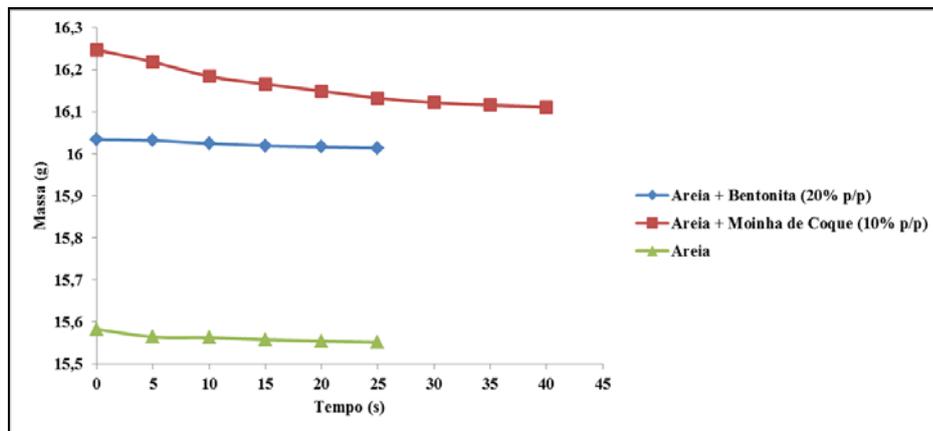


Figura 20 - Curvas de decaimento.

Tabela 1 – Taxas de Corrosão

	Corpo	Massa(g)	Área(cm ²)	Massafinal(g)	TC(mm/ano)
Meio 1	1	15,6614	22,85	15,5516	0,0574
	2	14,9131	22,28	14,8212	0,0492
	3	16,0762	24,01	15,9924	0,0417
Meio 2	4	16,026	24,01	16,0136	0,0062
	5	15,188	22,55	15,1608	0,0144
	6	15,2404	22,98	15,2139	0,0138
Meio 3	7	16,258	24,30	16,1109	0,0723
	8	15,9906	24,05	15,8977	0,0461
	9	15,9012	23,84	15,8273	0,0370

Curva de polarização

Através de curvas de polarização, é possível avaliar o comportamento eletroquímico da interface de um eletrodo em função dos compostos químicos presentes em um determinado meio. O método utilizado nesse ensaio foi o potenciodinâmico a três eletrodo, em equipamento da Autolab (**Figura 21**). Para isso utilizou-se as seguintes matérias:

- 1 corpo de prova de aço-carbono (eletrodo de trabalho-WE), previamente lixado;
- Titânio revestido com MMO (contra eletrodo-CE);

- Eletrodo de referência (RE): Cu/CuSO₄;
- AUTOLAB;
- Meio 1: 100 % Areia (10 % H₂O);
- Meio 2: 80 % Areia (10 % H₂O) + 20 % Bentonita;
- Meio 3: 90 % Areia (10 % H₂O) + 10% Moinha de coque.

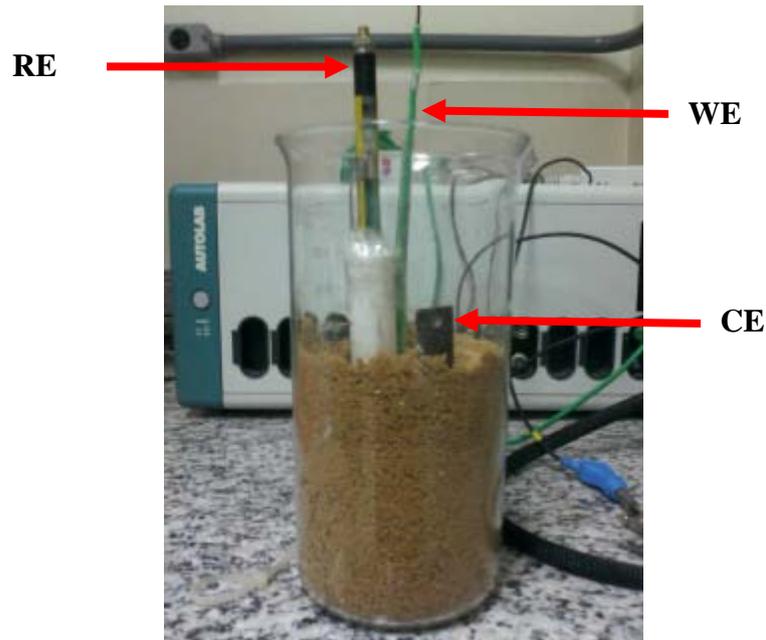


Figura 21 – Posicionamento dos eletrodos

Para o potencial de $-850 \text{ mV}_{\text{Cu/CuSO}_4}$ pode-se observar através da curva catódica do gráfico (**Figura 22**) que o meio em presença de bentonita possui uma densidade de corrente superior em relação aos outros meios analisados. Teoricamente, isso significaria que a corrente de proteção catódica seria maior nesse meio. Por outro lado, verifica-se menor densidade anódica, condizente com a taxa de corrosão reduzida nesse meio.

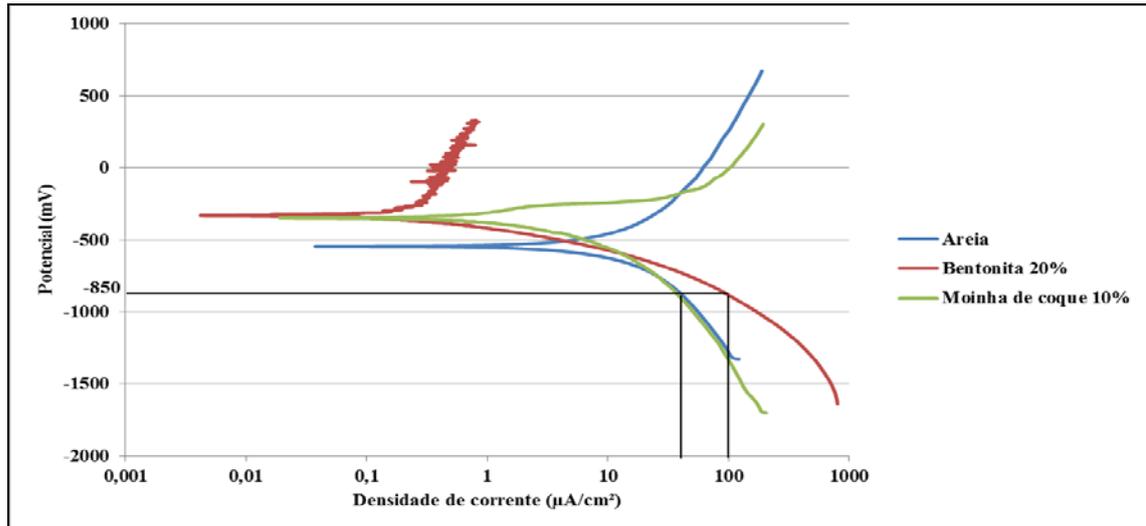


Figura 22– Curvas de polarização anódica e catódica.

Conclusões

Na Proteção Catódica (PC) interna, o posicionamento do anodo galvânico é importante no projeto para assegurar a completa proteção e um desgaste controlado do anodo. Foi observado um desgaste acentuado do anodo de alumínio quando este foi disposto junto à superfície da solução salina, indicando alta demanda de corrente para proteção.

Na PC externa em meio de alta resistividade, não foi possível a PC galvânica do fundo do tanque, mesmo com utilização de anodo de magnésio.

Este estudo avaliou as alterações que ocorrem em termos de taxa de corrosão e características eletroquímicas, quando areia lavada é acrescentada de substâncias que alteram suas propriedades. Visando melhorar a distribuição de corrente de proteção catódica mas, ao mesmo tempo, garantir baixa corrosividade do meio, a adição de bentonita é uma boa opção. Essa substância reduz a resistividade da areia lavada, promovendo melhor distribuição de corrente.

Referências bibliográficas

- [1] D. MENDOZA, R. PÉREZ, A. AGUILAR. “*Cathodic Protection Behavior of API X-52 and API X-65 Steels Buried in Natural Soil*”, Corrosion 2011.
- [2] SILVA, J.M., BRASIL S.L.D.C., TADEU, V., “*Redutores de resistência de aterramento de baixa corrosividade para linhas de transmissão*”, 10^a. COTEQ - Conferência de Tecnologia de Equipamentos, 2009.
- [3] Norma ISO 15589-2, “*Petroleum and natural gas industries - Cathodic protection of pipeline transportation systems - Part 2: Offshore pipelines*”, 2004
- [4] Recommended Practice DNV – RP B401, “*Cathodic Protection Design*”, 1993.
- [5] Norma ISO 15589-1, “*Indústrias do petróleo e gás natural – Proteção catódica para sistemas de transporte por dutos - Parte 1: Dutos terrestres*”, 2003
- [6] Standard Recommended Practice NACE – RP 0169-2002, “*Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic Piping Systems*”, 2002
- [7] GENTIL, V., *Corrosão* – 6^a. Ed. LTC, 2011
- [8] Nunes, L.P., Dutra, A.C., *PROTEÇÃO CATÓDICA – Técnica de Combate à Corrosão*, Editora Interciência, 5^a. Ed., 2011

* * *