

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).

Avaliação da Corrosividade da Mistura Água de Formação/Petróleo em diferentes Materiais

Vitor P. de Carvalho^a, Milene L. de Almeida Desmarais^b, Carlos Augusto Cardozo^c,
Osimar Antônio Simião^d, Leila Y. Reznik^e, Ladimir J. de Carvalho^f

Abstract

Produced water mixed with petroleum is a powerful corrosive agent in pipelines. As evaluation method and determination of its corrosivity, gravimetric tests with corrosion coupons is a suitable method for estimating metal loss in pipelines. The present work aimed at comparing corrosion rates of two different materials, AISI 1020/1018 carbon steel and API 5L grade B, through laboratory and field weight loss experiments, under room temperature, stirred and stagnant conditions. Furthermore, corrosion potential monitoring with immersion time of both materials and pH measurement of the test solutions were also conducted in laboratory in order to understand the probable mechanisms of corrosion products film forming on the coupons surface. Field results showed that all materials presented corrosion rates of the same magnitude, suggesting a similar pattern against the corrosive environment. On the other hand, the laboratory tests performed in stirred conditions showed higher corrosion rates, what makes believe that turbulent flow favors the removal of corrosion products and accelerates the corrosive process. The electrochemical potential measurements and pH values could induce, through evaluation of Pourbaix Diagrams, that FeS₂ is the main corrosion product formed under agitation while FeS₂ and Fe(OH)₂ are the main products under stagnant conditions.

Keywords: internal corrosion, coupon corrosion and corrosion rates

Resumo

A água produzida misturada com petróleo é um poderoso agente corrosivo em oleodutos. Como método de avaliação e determinação de sua corrosividade, testes gravimétricos com cupons de corrosão é um método adequado para estimar a perda de massa metálica em tubulações. O presente trabalho teve como objetivo comparar taxas de corrosão de dois materiais diferentes, aço carbono AISI 1020 e aço API 5L grau B, através de experimentos de perda de massa em laboratório e em campo, sob temperatura ambiente, condições de agitação e estagnação. Além disso, o monitoramento do potencial de corrosão com o tempo de imersão de ambos os materiais e de medição de pH das soluções de teste também foram realizados em laboratório, a fim de compreender os mecanismos prováveis de formação de filmes de produtos de corrosão sobre a superfície metálica dos cupons. Os resultados de campo mostraram que todos os materiais apresentaram taxas de corrosão de mesma magnitude, o que sugere um comportamento similar frente a corrosividade do meio. Por outro lado, os testes de laboratório realizados em condições de agitação apresentaram taxas de corrosão mais

^a Estudante de Eng. Química – EQ/UFRJ

^b Engenheira Química – PETROBRAS TRANSPORTE SA

^c Técnico Químico – PETROBRAS TRANSPORTE SA

^d Bacharel – Eng. Integridade de Dutos – PETROBRAS TRANSPORTE SA

^e Professora -Eng. Química, D.Sc. - DPI/EQ/UFRJ

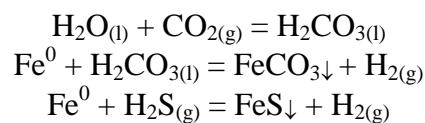
^f Professor -Eng. Químico, D.Sc. - DPI/EQ/UFRJ

elevadas, o que faz acreditar que o fluxo turbulento favorece a remoção de produtos de corrosão e acelera o processo corrosivo. As medidas de potencial eletroquímico e valores de pH poderiam induzir, através da avaliação dos respectivos Diagramas de Pourbaix, que o produto de corrosão formado é constituído basicamente por FeS_2 nos meios sob estagnação e FeS_2 e Fe(OH)_2 nos meios sob agitação.

Palavras-chave: corrosão interna de oleodutos, cupom de corrosão e taxa de corrosão.

Introdução

O processo de produção de petróleo e gás em águas profundas traz à superfície uma mistura de petróleo, água e sedimentos. A água da mistura está na forma de água de formação, que é encontrada nas formações rochosas dos reservatórios de petróleo e na forma de água de injeção, que é aquela introduzida no poço para aumentar sua pressão e, conseqüentemente, facilitar a extração do óleo. Após a extração e processamento primário, pode-se ainda encontrar uma parte dessa água livre no petróleo apresentando alta salinidade, entre (2000 e 21000) mg/L de cloreto, devido ao uso de água do mar como água de injeção [1]. Na fase gasosa, tem-se uma alta concentração de CO_2 no gás natural que ao se dissolver na água forma ácido carbônico (H_2CO_3) e uma pequena concentração de sulfeto de hidrogênio (H_2S) que também se dissolve na água. Ambos os ácidos podem reagir com o ferro, acelerando o processo corrosivo. As principais reações que representam este processo são:



O acompanhamento da corrosão interna em dutos de óleo e gás se dá por diversas formas, como através de cupons de perda de massa, sondas de resistência elétrica, inspeções por pig instrumentado, passagens de pig de limpeza, ensaios NACE para corrosão por O_2 , análise do aspecto visual e análises químicas e microbiológicas de fluidos [2]. As Figuras 1 e 2 a seguir mostram algumas metodologias aplicadas no monitoramento e inspeção da corrosão em dutos:

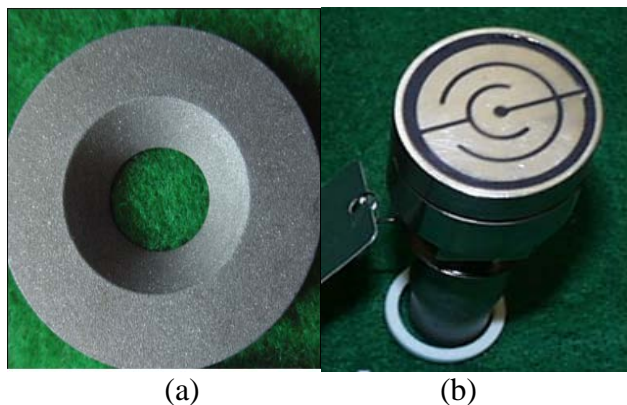


Figura 1 – (a) Cupom de perda de massa e (b) sonda corrosimétrica [3].



Figura 2 – Resíduo arrastado por um pig de limpeza [3].

Dentre as metodologias citadas anteriormente, o ensaio de perda de massa em campo é bastante aplicado por fornecer resultados acurados das taxas de corrosão interna dos dutos. A classificação do potencial corrosivo de um duto é prevista em norma e é mostrada na Tabela 1 a seguir:

Tabela 1 – Classificação do potencial de corrosividade em dutos [2].

Potencial de corrosividade	Taxa de corrosão uniforme (mm/ano)	Taxa de corrosão localizada (mm/ano)
Severo	> 0,125	> 0,201
Moderado	0,025 a 0,125	0,127 a 0,201
Baixo	< 0,025	< 0,127

Segundo dados de acompanhamento das taxas de corrosão a partir de ensaios de perda de massa, o potencial de corrosividade de dutos de petróleo da empresa PETROBRAS TRANSPORTE S.A (TRANSPETRO) vem sendo classificado entre moderado a severo [3]. Porém, os cupons de perda de massa introduzidos nos dutos são geralmente de aço carbono AISI 1018 ou 1020, material diferente do duto, e com isso a validação dos resultados obtidos tem sido contestada. Na realidade, os oleodutos são constituídos do aço API 5L grau B que apresenta uma composição diversificada, com elementos formadores de uma camada passiva mais resistente à corrosão por O₂, como cromo e cobre. A composição química dos diferentes aços se encontra na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2 – Composição química dos materiais metálicos [5].

Elemento	Composição (%)		
	Aço AISI 1018	Aço AISI 1020	Aço API 5L Grau B
Carbono	0,18	0,20	0,28
Manganês	0,60 – 0,90	0,60 – 0,90	1,2(máx)
Fósforo	0,04 (máx)	0,04 (máx)	0,03
Enxofre	0,05 (máx)	0,05 (máx)	0,03
Molibdênio	-	-	0,50
Níquel	-	-	0,50 (máx)
Cromo	-	-	0,50
Cobre	-	-	0,50
Vanádio	-	-	0,15 (máx)

Metodologia

Ensaio de Perda de Massa

O ensaio de perda de massa permite medir a taxa de corrosão de uma amostra metálica exposta no meio de interesse em determinado período de tempo. Para tal, os materiais a serem ensaiados passam por um preparo de superfície específico, pesagem e medições de suas dimensões, anteriormente à introdução no meio em que permanecerão por um período mínimo definido por norma [4]. Após esse período são retirados deste meio e sofrem processo de decapagem química quando são novamente pesados, de forma a definir a variação de massa imposta pelo período em que permaneceram imersos. Os ensaios de perda de massa são comumente usados em programas de integridade de dutos para avaliação da sensibilidade de diferentes metais em ambientes específicos.

Ensaio de Perda de Massa em Campo

Os ensaios de perda de massa foram realizados com a instalação de cupons circulares (Figura 1a) fabricados em aço carbono AISI 1018 ou em aço API 5L grau B (mesmo material do duto). Foram avaliados os potenciais de corrosividade dos meios em três diferentes dutos de transporte (X, Y e Z). Em cada um deles foram instalados dois cupons simultaneamente, um de aço carbono AISI 1018 e outro de aço API 5L grau B. Primeiramente, os cupons tiveram suas superfícies jateadas com areia para remoção de impurezas aderidas à superfície sendo posteriormente medidos (diâmetro interno, externo, espessura e chanfro), pesados e instalados tangencialmente à parede interna dos respectivos dutos, em sua geratriz inferior. A inserção dos cupons se deu com uso de recuperador hidráulico ilustrado na Figura 3.



Figura 3 – Recuperador hidráulico [3].

Na inserção do cupom no duto foi necessária a equalização da pressão entre o duto e o recuperador. Para isso utilizou-se uma ferramenta de pressurização que está registrada na Figura 4, a seguir.



Figura 4 – Ferramenta de pressurização [3].

Após o período de exposição ao meio (três meses), procedeu-se à retirada dos cupons para dar seguimento às etapas de decapagem química e pesagem final. A decapagem química foi realizada com solução de Clark ($20\text{g Sb}_2\text{O}_3 + 50\text{g SnCl}_2 + 1\text{L HCl}$) para remover os produtos de corrosão aderidos à superfície dos cupons. Este procedimento é dividido nas seguintes etapas:

- 1) Imersão dos cupons na solução de Clark por 5 segundos;
- 2) Retirada dos cupons da Solução de Clark, procedendo-se à sequência de lavagem em água, secagem e pesagem;
- 3) Repetição da etapa anterior até que a perda de massa seja praticamente constante;
- 4) Plotagem do gráfico de perda de massa x tempo;
- 5) Definição do tempo ideal de decapagem conforme o gráfico gerado.

Com a diferença de massas e medição da área superficial do cupom, calcula-se a taxa de corrosão (mm/ano) de acordo com a equação a seguir [4]:

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{\mathbf{K \times \Delta m}}{\mathbf{(A \times t \times d)}}$$

Onde,

K é uma constante = $8,76 \times 10^4$;

Δm é a variação de massa da amostra em g;

t é o tempo de exposição em horas;

A é a área da amostra usada cm^2 ;

d é a densidade do material em g/cm^3 ;

Ensaio de Perda de Massa em Laboratório

Os ensaios de perda de massa em laboratório foram conduzidos em cubas de vidro, nas quais cupons dos diferentes materiais ficaram imersos na água de formação oriunda de um tanque de petróleo abastecido pelos mesmos dutos nos quais foram instalados os cupons de campo. Desta maneira procurou-se reproduzir a condição dos dutos, onde os cupons instalados permanecem na maioria do tempo em contato maior com a água, pois esta se acumula na parte inferior destes devido a sua maior densidade em comparação ao óleo. Esta água foi fornecida pela TRANSPETRO.

Os cupons utilizados nos experimentos de laboratório apresentavam forma retangular e dimensões aproximadas de 7,50 cm (comprimento) x 1,30 cm (largura) x 0,20 cm (espessura). Todos os cupons possuíam furo em uma das extremidades, com diâmetro em torno de 0,6 cm, por onde eram pendurados nas cubas. Anteriormente à imersão na cuba, foram jateados com granalha de aço e pesados em balança analítica GEHAKA com precisão de 0,1 mg. Em seguida tiveram suas dimensões medidas com um paquímetro digital MITUTOYO para o cálculo de sua área superficial.

Para verificar a influência da turbulência do fluido no processo corrosivo, os ensaios foram realizados em meios sob agitação (com auxílio de uma placa CORNING com agitador magnético) e sob estagnação. A Figura 5 a seguir ilustra a montagem das cubas, com os cupons de perda de massa pendurados através de fios de nylon presos em furos existentes em seus tampos. É bom lembrar que para cada material estudado (aço carbono AISI 1020 e aço API 5L grau B) esta montagem foi realizada separadamente. Também pode-se observar na mesma Figura corpos de prova para acompanhamento de potencial eletroquímico ao longo do tempo. A montagem tanto dos cupons de perda de massa e dos corpos de prova utilizados para as medidas de Potencial x Tempo, foi realizada anteriormente à inserção do fluido nas cubas.



Figura 5 – Cupons de perda de massa e corpos-de-prova para acompanhamento de Potencial Eletroquímico anteriormente ao início dos experimentos: à esquerda observa-se a cuba montada para experimento sob agitação e à direita, cuba montada para experimento sob estagnação.

Em cada cuba de ensaio, 6 cupons de perda de massa permaneceram imersos por um período de 17 dias, sendo que foi realizada retirada de três cupons no tempo de sete dias para medição de perda de massa intermediária, para ambos os materiais (aço carbono AISI 1020 - com composição equivalente ao aço AISI 1018 - e aço API 5L grau B), tanto no meio agitado quanto no meio estagnado. Todos os cupons passaram pelas etapas da decapagem química, da mesma forma como os cupons instalados em campo.

Levantamento das Curvas Potencial x Tempo

Através do comportamento das curvas de acompanhamento dos valores de Potencial Eletroquímico com o tempo de imersão de cada material é geralmente possível inferir variações relacionadas à formação e degradação de camadas de filmes (de inibidores ou de produtos de corrosão) aderidos ao metal, uma vez que sejam conhecidas suas características químicas. Essas curvas, aliadas à medição do valor de pH do meio, podem ser valiosas para supor, através dos respectivos Diagramas de Pourbaix, os prováveis produtos formados. Neste trabalho as medidas de potencial eletroquímico foram realizadas com auxílio de um eletrodo de referência de calomelano saturado e um multímetro MINIPA. Já os valores de pH foram aquisitados com um medidor de pH digital QUIMIS.

Resultados e Discussão

Ensaio de Perda de Massa

Os ensaios de perda de massa de campo foram realizados em dutos de petróleo localizados em um terminal da TRANSPETRO onde são feitas operações de importação e exportação de petróleo e derivados. Os cupons de perda de massa instalados apresentaram os seguintes resultados:

Tabela 3 – Resultados da perda de massa em cupons instalados nos dutos.

Duto	CUPOM	AÇO	Δ MASSA (g)	ÁREA (cm ²)	DENSIDADE (g/cm ³)	TAXA DE CORROSÃO (mm/ano)
X	1	API 5L grauB	0,8350	18,482	7,79	0,2714
	2	AISI 1018	0,9406	16,088	7,86	0,3481
Y	3	API 5L grauB	0,2240	18,482	7,79	0,0728
	4	AISI 1018	0,3040	16,088	7,86	0,1125
Z	5	API 5L grauB	0,1345	18,482	7,79	0,0433
	6	AISI 1018	0,0847	16,088	7,86	0,0313

Legenda: ■ - Severo; ■ - Moderado

Os ensaios realizados em laboratório foram divididos em duas etapas: 7 e 17 dias. Os experimentos foram feitos em triplicata e os resultados relativos à perda de massa intermediária estão descritos na Tabela 4 a seguir:

Tabela 4 – Resultados da perda de massa em laboratório após 7 dias de imersão.

Meio	AÇO	Δ MASSA (g)	ÁREA (cm ²)	DENSIDADE (g/cm ³)	TAXA DE CORROSÃO (mm/ano)	Média da Taxa de Corrosão (mm/ano)
Com agitação	AISI 1020	0,0344	23,485	7,86	0,09717	0,08851
	AISI 1020	0,034	24,528	7,86	0,09196	
	AISI 1020	0,0274	23,787	7,86	0,07641	
	API 5L Grau B	0,0320	28,996	7,79	0,07319	0,07401
	API 5L Grau B	0,0321	29,049	7,79	0,07331	
	API 5L Grau B	0,0329	28,900	7,79	0,07552	
Sem agitação	AISI 1020	0,0039	23,238	7,86	0,05431	0,03327
	AISI 1020	0,003	22,967	7,86	0,02418	
	AISI 1020	0,003	23,569	7,86	0,02131	
	API 5L Grau B	0,0154	28,634	7,79	0,03567	0,03425
	API 5L Grau B	0,0144	29,907	7,79	0,03283	

Legenda: ■ - Moderado

Os resultados relativos à perda de massa final (17 dias) são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados de laboratório da perda de massa final (17 dias).

Meio	AÇO	Δ MASSA (g)	ÁREA (cm ²)	DENSIDADE (g/cm ³)	TAXA DE CORROSÃO (mm/ano)	Média da Taxa de Corrosão (mm/ano)
Com agitação	AISI 1020	0,1096	25,133	7,86	0,14465	0,14620
	AISI 1020	0,1057	24,199	7,86	0,14488	
	AISI 1020	0,1077	23,965	7,86	0,14906	
	API 5L Grau B	0,1242	29,320	7,79	0,11571	0,10430
	API 5L Grau B	0,0904	29,216	7,79	0,08452	
	API 5L Grau B	0,1204	29,190	7,79	0,11267	
Sem agitação	AISI 1020	0,0111	22,894	7,86	0,01324	0,01237
	AISI 1020	0,0092	23,117	7,86	0,01087	
	AISI 1020	0,0115	24,191	7,86	0,01299	
	API 5L Grau B	0,0382	28,493	7,79	0,03662	0,03513
	API 5L Grau B	0,0356	29,071	7,79	0,03345	
	API 5L Grau B	0,0369	28,532	7,79	0,03533	

Legenda: ■ - Severo; ■ - Moderado

Ao analisar os resultados da Tabela 3, percebe-se que no mesmo período de exposição os dois materiais apresentaram taxas de corrosão de mesma magnitude e na mesma faixa de classificação em cada duto. Os ensaios de perda de massa de laboratório intermediários (7 dias), realizados com e sem agitação mostram resultados de mesma ordem de grandeza para ambos os materiais, em cada condição: os valores obtidos para as taxas de corrosão dos aços AISI 1020 e API 5L grau B para cada condição foram praticamente similares, com a maior diferença entre os materiais sendo apresentada para o meio agitado. De fato, o meio quando submetido à agitação mostra resultados maiores de perda de massa para ambos os materiais, conseqüentemente levando a taxas de corrosão mais elevadas.

Ao final do experimento (17 dias), as taxas de corrosão para ambos os materiais em meio agitado apresentaram-se superiores às calculadas em tempo intermediário (7 dias), sendo que o aço carbono mostrou-se nesse caso mais susceptível aos mecanismos de corrosão. A agitação promove uma maior aeração do meio o que deve levar à formação de produto de corrosão menos aderente na superfície do aço carbono e ligeiramente mais aderente na superfície do aço API 5L grau B, justamente por esse último apresentar elementos de liga passivantes na presença de oxigênio. Além disso, observa-se que em 17 dias de ensaio, o aço API 5L grau B mostrou-se mais susceptível à ação corrosiva, com taxa de corrosão de 0,03513 mm/ano e que o aço carbono AISI 1020 apresentou taxa de corrosão de 0,01237 mm/ano, nos ensaios realizados sem agitação.

Na ausência de agitação, o que desfavorece a ação do oxigênio, filmes constituídos basicamente sulfetos de ferro devem estar presentes na superfície metálica devido à presença de H_2S na água de formação. Tanto a aderência sobre a superfície metálica que está associada a suas condições morfológicas, como a própria estrutura desses filmes são fatores que podem facilitar ou desfavorecer a permeação de íons agressivos através destes. Segundo Perdomo *et al.* [6], para o caso do aço API 5L grau B uma camada de filme uniforme e compacta pode ser formada na presença de baixas pressões de H_2S , embora certas espécies reativas possam atingir a superfície do metal, devido a defeitos e descontinuidades inerentes à camada em si. Isso explica porque a elevação da pressão parcial de H_2S não garante aumento na proteção deste material. Desta forma, pode-se supor que sob condições de estagnação, os filmes formados sobre o aço API 5L grau B apresentaram descontinuidades que facilitaram o ataque ao substrato por íons agressivos, elevando a taxa de corrosão deste material. A Figura 6 a seguir, mostra a coloração escura na superfície dos cupons de aço carbono AISI 1020 e API 5L grau B ao fim do ensaio nos meios não agitados, associada à formação de filmes constituídos por sulfetos de ferro. Já as Figuras 7 e 8 mostram a coloração das soluções agitadas e estagnadas, respectivamente, na presença de cupons de aço carbono AISI 1020 ao término do experimento (17 dias). Vale ressaltar que esta coloração foi idêntica nas soluções contendo o aço API 5L grau B:



(a)



(b)

Figura 6 – (a) Cupons de aço carbono AISI 1020 e (b) API 5L grau B ao final do ensaio de imersão de laboratório (17 dias) em meio estagnado.



Figura 7 – Meio com agitação ao término do experimento em laboratório.



Figura 8 – Meio sem agitação ao término do experimento em laboratório.

Nota-se através das Figuras 7 e 8 anteriores que o fluido correspondente ao meio agitado apresentou coloração amarronzada, enquanto o do meio não agitado se manteve com a coloração amarelada escura além de apresentar forte odor característico da presença de H_2S . Isso mostra que a agitação no meio promove uma maior dissolução e homogeneização do O_2 além de um desprendimento de H_2S do meio.

De uma forma geral, tanto os ensaios agitados quanto os ensaios não agitados apresentaram taxas de corrosão de mesma ordem de grandeza, o que também foi visualizado nos ensaios de campo. Como a diferença entre as taxas de corrosão não chegou a ser significativa entre os materiais estudados, tanto sob estagnação quanto sob agitação, pode-se inferir que o

procedimento recomendado em norma para utilizar cupons de aço carbono AISI 1018/1020 na avaliação da integridade de dutos constituídos por aço API 5L grau B é válido.

Levantamento das curvas de Potencial x Tempo

No decorrer dos experimentos de perda de massa em laboratório foi realizado o levantamento de medidas de potencial eletroquímico para ambos os materiais sob as condições de agitação e estagnação. As curvas obtidas podem ser visualizadas nas Figuras 9 e 10 a seguir:

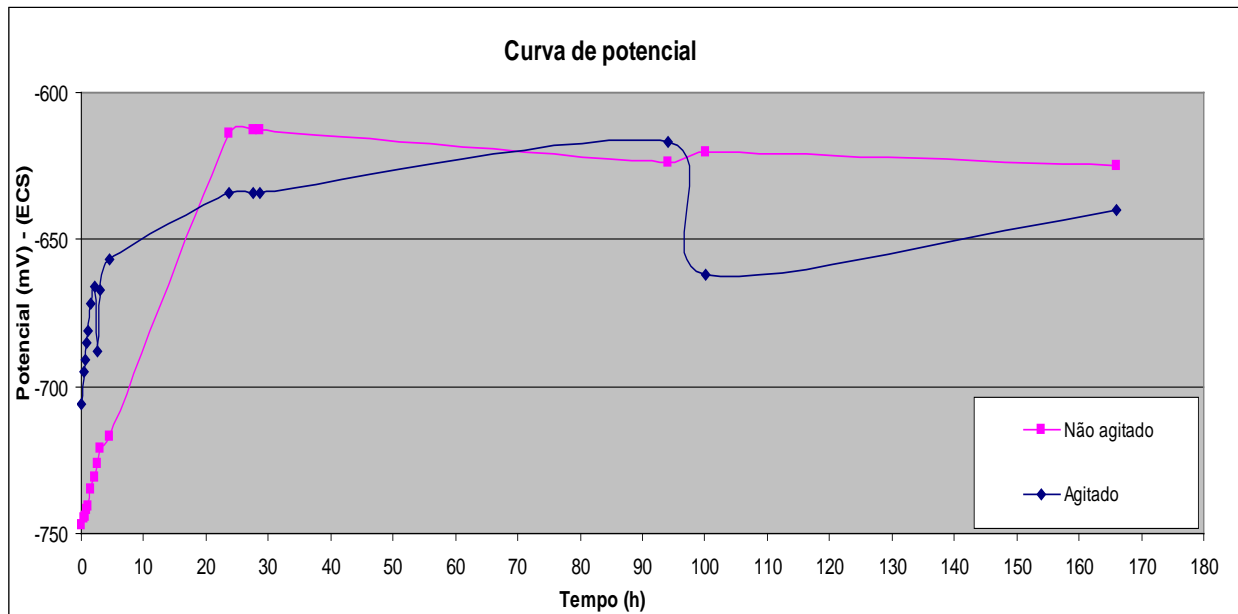


Figura 9 – Curva E (potencial) x t (tempo) para o aço carbono AISI 1020.

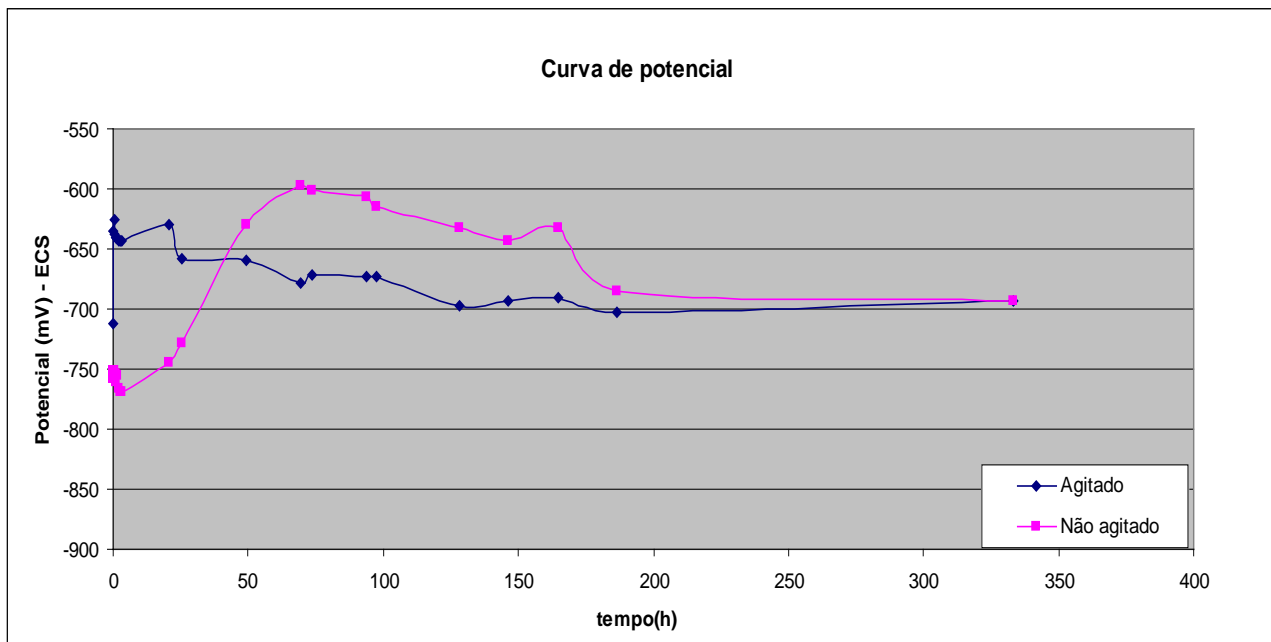


Figura 10 – Curva E (potencial) x t (tempo) para o aço API 5L grau B.

A Figura 10 mostra que os potenciais eletroquímicos para o aço carbono, tanto em meio agitado quanto em meio estagnado, apresentaram comportamento similar, com elevação dos valores inicialmente seguido de estabilização. O comportamento sinuoso da curva de potencial do meio agitado indica que deve haver formação e remoção do filme aderido ao metal, o que é esperado devido à turbulência do meio. A elevação dos potenciais tanto em meio agitado quanto em meio estagnado observada principalmente no início do experimento para o aço carbono indica a formação de filmes em sua superfície, embora com diferentes características químicas, o que pode ser inferido a partir dos valores de potenciais de estabilização ao término do experimento. Essa elevação é mais acentuada para as primeiras 5 horas em meio agitado e 23 horas em meio não agitado, o que se pode supor que a cinética de formação dos filmes de superfície é diferenciada e mais favorecida para o meio agitado. Analisando-se os valores de potenciais de estabilização ao término do experimento ($-640 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para o meio agitado e $-628 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para o meio estagnado) e a coloração dos meios, através dos respectivos Diagramas de Pourbaix para os sistemas (Fe-H₂O), (Fe-S-H₂O) e (Fe-Cl-S-H₂O) em valor de pH igual a 7,8 (pH dos meios durante todo o tempo de ensaio) pode-se inferir que a presença de cloreto e sulfeto na água de formação deixa o meio mais redutor favorecendo a maior estabilidade do composto FeS₂ nos meios sob estagnação (Figuras 11 e 12). Já a agitação, que favorece a oxigenação do meio com consequente queda na concentração de H₂S, pode ser responsável pela formação de filme misto, contendo FeS₂ e Fe(OH)₂, no potencial final observado e pH= 7,8 (Figura 13).

As curvas de potencial para o aço API 5L grau B mostram comportamento distinto entre os meios agitado e estagnado: o meio agitado mostra decaimento contínuo dos valores oscilantes de potencial até estabilização em torno de $-700 \text{ mV}_{\text{ECS}}$; já o meio estagnado mostra uma elevação de potencial até aproximadamente $-600 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ seguida de decaimento e estabilização identicamente em torno de $-700 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Da mesma forma como foi realizado para o aço carbono, convertendo os valores de potenciais de eletrodo obtidos em relação ao eletrodo de

calomelano saturado (ECS) para eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) e aplicando os valores de estabilização obtidos ao final do experimento nos Diagramas de Pourbaix dos sistemas, (Fe-H₂O), (Fe-S-H₂O) e (Fe-Cl-S-H₂O) em valor de pH igual a 7,8, infere-se que os filmes formados na superfície desse material são basicamente formados por FeS₂ nos meios sob estagnação e FeS₂ e Fe(OH)₂ nos meios sob agitação. A maior diferença, observada a partir dos resultados de perda de massa encontra-se em defeitos pontuais inerentes aos filmes formados sob estagnação sobre o aço API 5L grau B, que levaram à permeação de espécies agressivas (como cloretos) elevando-se a perda de massa desse material nestas condições. Estes defeitos podem estar associados à existência de outros sulfetos na malha do filme (devido à presença de certos elementos de liga, como o Mn) de mais alta solubilidade, que expõem o substrato metálico ao meio, levando principalmente à corrosão localizada.

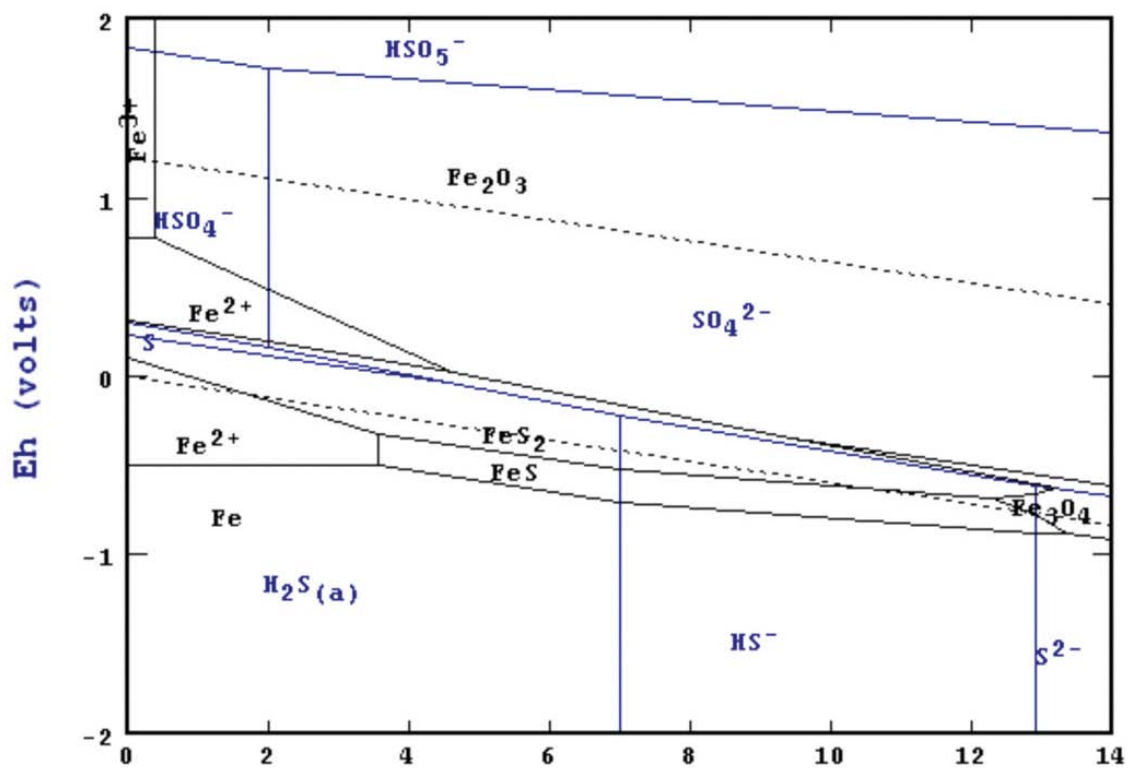


Figura 11: Diagrama E_h -pH do sistema Fe-S-H₂O, 25°, 1 atm [7].

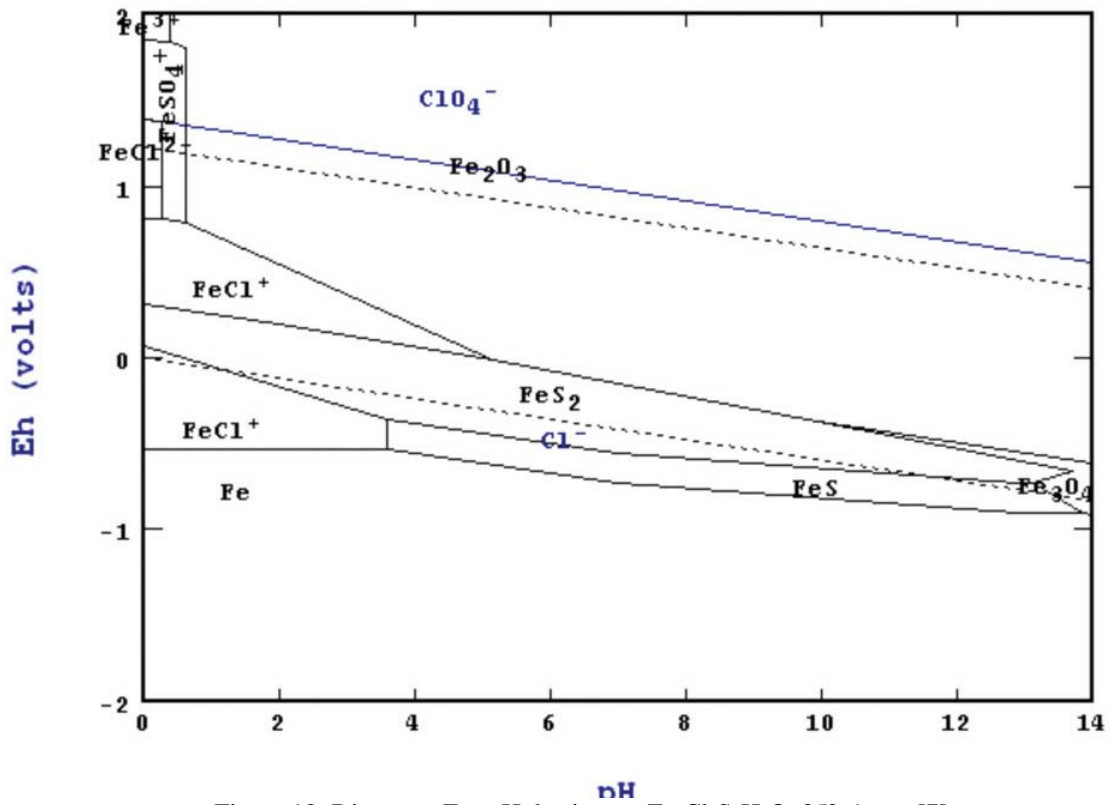


Figura 12: Diagrama E_h -pH do sistema Fe-Cl-S-H₂O, 25°, 1 atm [7].

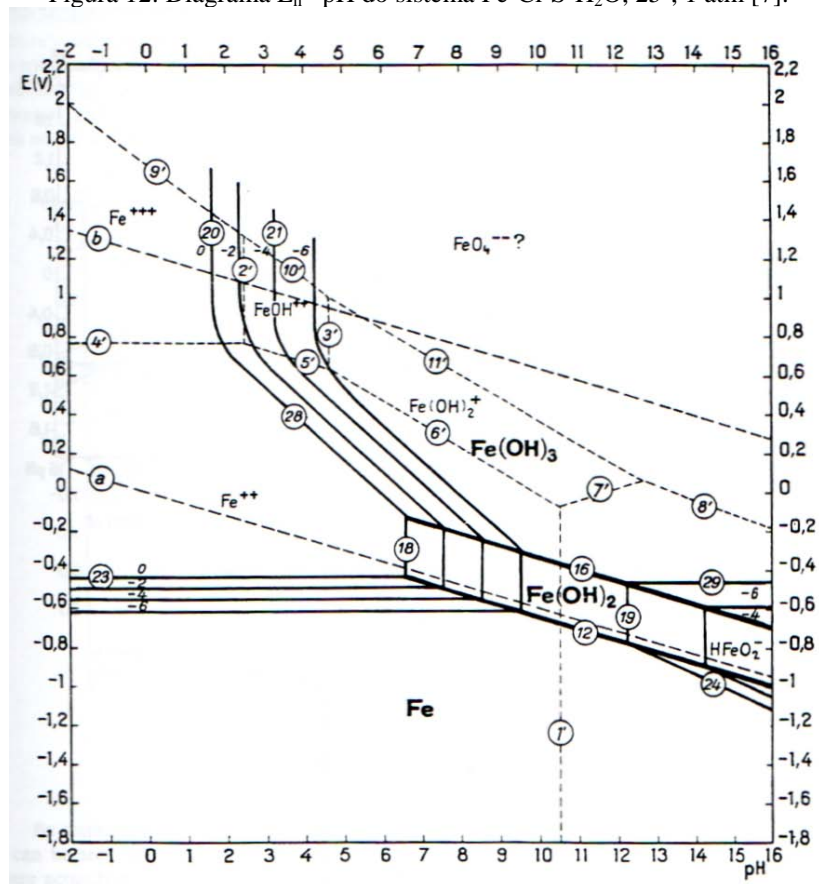


Figura 13: Diagrama E_h -pH do sistema Fe-H₂O, 25°, 1 atm [8].

As suposições da constituição dos filmes em função da coloração da solução e da visualização da superfície dos corpos-de-prova imersos nos meios estagnados (Figuras 6 e 8) podem ser corroboradas através da Tabela 6 a seguir, que tem como fonte o trabalho de Smith e Miller [9]

Tabela 6: Sulfetos de ferro e algumas de suas propriedades [9].

Substância	Mackinawita	FeS cúbico*	Pirrotita	Greigita	Smitita	Marcassita	Pirita
Fórmula	$\text{Fe}_{(1+x)}\text{S}$	FeS	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$	Fe_3S_4	$\text{Fe}_{(3+x)}\text{S}_4$	FeS_2	FeS_2
Variação estequiométrica	x = 0,057 a 0,064	---	x = 0,14 a 0,00	--	x = 0 a 0,25	deficiente em S	deficiente em S ou Fe
Estrutura cristalina	tetragonal	cúbica	arseneto de Ni ou hexagonal	tio-espinélio de Fe	super-rede romboédrica	ortorrômbica	cúbica
Cor	preta	---	marrom ou preta (troilita - FeS)	---	marrom	amarela	amarela
Energia livre padrão de formação kcal.mol ⁻¹ (kJ.mol ⁻¹)	-22,3 (-93,2)	---	-32,5 (-135,8)	-69,4 (-290,2)	---	-35,6 (-148,8)	-38,3 (-160,1)
E ⁰ calculado (V)	0,043	---	0,264	0,0614	---	0,36	0,39

FONTE: SMITH e MILLER (1975).

*NOTA: O FeS cúbico não ocorre na natureza (espécie intermediária entre a mackinawita e a pirrotita).

Conclusões

- A água de formação possui um potencial corrosivo de moderado a severo nos aços carbono 1018, 1020 e API 5L grau B;
- Os meios agitados se mostraram mais corrosivos que os meios sem agitação, o que pode indicar que uma maior turbulência de fluido durante o escoamento no duto facilitaria o desprendimento dos produtos de corrosão, acelerando o processo corrosivo;
- Os materiais avaliados apresentaram taxas de corrosão de mesma magnitude tanto nos ensaios de campo quanto nos ensaios em laboratório e isso infere que o procedimento recomendado em norma para utilizar cupons de aço carbono AISI 1018/1020 na avaliação da integridade de dutos constituídos por aço API 5L grau B é válido;
- Os valores de potencial eletroquímico de estabilização observados nas curvas E x t juntamente com o pH aqusitado (7,8) mostram, através dos Diagramas de Pourbaix para os sistemas (Fe-H₂O), (Fe-S-H₂O) e (Fe-Cl-S-H₂O), que o produto de corrosão formado nos meios estagnados é constituído basicamente por FeS₂ e nos meios sob agitação por FeS₂ e Fe(OH)₂ para ambos os materiais.

Referências bibliográficas

- [1] SILVA, C.R.R; **Água Produzida na Extração de Petróleo**, 2000. 27p. Monografia – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2000.
- [2] **Norma interna da Petrobrás N – 2785: Monitoramento, Interpretação e Controle da Corrosão Interna de Dutos**, 2004. 60p.
- [3] **Relatório de Integridade de Duto** – Transpetro, 2011.
- [4] **Norma NACE RP 0775: Preparação, Instalação, Análises e Interpretação de Cupons de Corrosão na Indústria do Petróleo**, 2005. 19p.
- [5] **Norma ANSI/API Especificação 5L 44ª Edição**, 2007. 168p.
- [6] PERDOMO, J. J.; MORALES, J.L.; VILORIA, A.; LUSINCHI, A.J.; **CO₂ and H₂S Corrosion of API 5L-B and 5L-X52 grade Steels**; Corrosion, paper 00042, NACE International, 2000.
- [7] MAHLANGU, T.; GUDYANGA, F.P.; SIMBI, D.J.; **Leaching of the Arsenopyrite/Pyrite Flotation Concentrates using Metallic Iron in a Hydrochloric Acid Medium**, *Hydrometallurgy Conference 2009*, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2009.
- [8] POURBAIX, M.; **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**, NACE International, CEBELCOR, 1974.
- [9] SILVA, P.R.; **Estudo Laboratorial da Estabilidade de Filmes de Sulfeto de Ferro visando o Monitoramento da Corrosão em Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido**, Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007 *apud* SMITH, J. S.; MILLER, J. D. A.; **Nature of Sulfides and Their Corrosive Effect on Ferrous Metals: A Review**, *British Corrosion Journal*, Vol 10, No. 3, 136-143, 1975.