

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).

Processo de corrosão do aço API5LX60 exposto a óleo cru e águas salinas

Magda R.S. Vieira^a, Alice A. S. Vieira^b, Larissa C. Stefenoni^c, Vivaldo M. Pinto Júnior^d,
Larissa S. Leite^e, Francisca Pessoa de França^f, Severino Leopoldino Urtiga Filho^g

Abstract

In petroleum industry, oil and water are produced together, that is, the petroleum's extraction stage is followed by the extraction of emulsified water, that in most cases has high salinity, what makes it an extremely aggressive environment. This research purpose is assess the corrosion process on API 5L X60 steel plates continuously immersed in static systems with crude oil and produced water; and with crude oil and sea water, using different proportions, over a period of 90 days. To make experiments system with water and oil in proportions of 20%, 30% and 40% (vol/vol) were built. API 5L X60 steel samples of dimensions 30mm x 10mm x 5 mm were used, and fixed to the static system in such a way that half of the area was exposed to crude oil and another one to the water phase. To assess the API 5L X60 steel's corrosion rate of different systems the evaluation technique of mass loss was used, being monitored every 30 days. The intensification of corrosion process was observed as function of oil and water proportion increases.

Keywords: corrosion, crude oil, sea water, produced water, API 5L X 60 steel.

Resumo

Na indústria de petróleo, geralmente, o óleo e a água são produzidos conjuntamente, ou seja, a etapa de extração de petróleo é acompanhada com a extração de água emulsionada, que em muitos casos apresenta alta salinidade, o que faz dessa água um meio extremamente agressivo. O presente trabalho teve como objetivo avaliar o processo de corrosão em chapas de aço API 5L X60 imersos continuamente em sistemas estáticos contendo óleo cru e água produzida; e óleo cru e água do mar, em diferentes proporções ao longo de um período de 90 dias. Para realização do experimento foram montados sistemas contendo água e óleo nas proporções de 20%, 30% e 40% (v/v). Foram utilizados cupons de aço API 5L X60 de dimensões 30 mm x 10mm x 5 mm, os quais foram fixados ao sistema estático de modo que metade da área fosse exposta ao óleo cru e a outra metade à fase aquosa. Para avaliação da taxa de corrosão do aço API 5L X60 nos diferentes sistemas foi utilizada a técnica de avaliação de perda de massa, sendo o monitoramento realizado a cada 30 dias. Observou-se a intensificação do processo de corrosão em função do aumento da proporção de água em óleo.

Palavras-chave: corrosão, óleo cru, água do mar, água produzida, aço API 5LX60.

^a Mestre, Professora/Bacharelado em Química – UFPE

^b Graduação em Ciências Biomédicas, UFPE

^{c,d} Estudante de Graduação em Engenharia Mecânica, Iniciação Científica – UFPE

^e Estudante de Graduação em Engenharia Química, Iniciação Científica – UFPE

^f PHD, Professora/Engenharia e Processos Bioquímicos - UFRJ

^g PHD, Professor/ Engenharia Mecânica e Materiais - UFPE

Introdução

Os problemas e custos ocasionados pela corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades. Diversos setores industriais são atingidos por esse problema, sendo notório o destaque na indústria de petróleo (1,2).

No setor petrolífero, em suas inúmeras atividades como extração, transporte e processamento, observam-se graves problemas provocados pela ação corrosiva em componentes metálicos utilizados nestas atividades, gerando consideráveis custos na substituição desses componentes, além de constantemente serem apresentados vazamentos em oleodutos e gasodutos (1,2).

Na indústria petrolífera, a produção do petróleo é normalmente acompanhada da produção de água, gases e sedimentos que devem ser removidos e dispostos de forma adequada. Visando a recuperação de petróleo nos reservatórios, é comum a utilização de processos de injeção de água nos poços, que podem ser água doce, água do mar e mesmo a água produzida, também chamada de água de processo, acarretando a formação indesejável de emulsões de água em óleo (1, 2, 3).

Ao longo da vida produtiva do campo de petróleo, verifica-se um aumento no volume de água produzida, seja por água do próprio reservatório ou água proveniente de poços injetores (1, 2).

A água produzida apresenta composição variada, que depende das características e profundidade do campo produtor de óleo. Geralmente, essa água apresenta óleo emulsionado, alta salinidade, poluentes, gases dissolvidos, sólidos suspensos e micro-organismos, tornando-a um meio altamente propício para geração de processo corrosivo (1).

Diante da alta salinidade e agressividade da água produzida, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o processo de corrosão do aço API 5LX60 quando exposto a um sistema estático contendo óleo cru e águas salinas (água do mar e água de processo) em diferentes proporções ao longo de um período de 90 dias, visando monitorar o processo corrosivo na zona interfacial óleo/água.

Metodologia

- **Preparação dos corpos-de-provas**

Nos experimentos foram confeccionados corpos-de-provas do aço API 5LX60, com dimensões aproximadas de 30 mm x 10 mm x 5,5mm e furo descentralizado de 3 mm. Na Tabela 1 é apresentada a composição química do aço API 5LX60 utilizado nesse trabalho.

Tabela 1 - Composição do Aço API 5LX60

Composição Química	C	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Ti	Nb	Al
%	0,21	0,46	0,022	0,005	98,95	0,01	0,02	0,00	0,002	0,001	0,024

Antes da montagem do sistema estático, os corpos-de-provas foram submetidos ao tratamento superficial de jateamento abrasivo com escória de cobre para a remoção da carepa de laminação. Em seguida, realizou-se lavagem em álcool isopropílico por 5 segundos, depois em acetona pelo mesmo tempo. Posteriormente, os corpos-de-prova foram submetidos à secagem a 30 °C, por 30 min em estufa, e posteriormente foram mantidos em um dessecador durante aproximadamente 30 min. Sendo por fim, realizada a pesagem inicial em balança analítica.

- **Fluido de ensaio e montagem do sistema estático**

Para o sistema foram utilizados como fluidos: óleo cru e água de processo originários da bacia do Rio Grande do Norte, cedidos pela Petrobrás e água do mar da Região do Complexo Industrial e Portuário de SUAPE.

Os ensaios de imersão contínua foram realizados em sistemas em vidro, sendo avaliadas nove condições de fluido, conforme descrição apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Fluidos investigados no ensaio de corrosão estática

Sistema	Condição de fluido
A	• Óleo
B	• Água de Processo;
C	• Água do Mar
D	• Água de processo + Óleo(20% v/v);
E	• Água de processo + Óleo (30% v/v);
F	• Água de processo + Óleo (40% v/v);
G	• Água do mar + Óleo (20% v/v);
H	• Água do mar + Óleo (30% v/v);
I	• Água do mar + Óleo (40% v/v);

Os corpos-de-prova foram fixados ao sistema através de fio de nylon e permaneceram expostos ao meio ao longo de 90 dias, sendo efetuadas análises a cada 30 dias de exposição. No caso dos corpos-de-prova expostos aos meios contendo mistura de óleo e água, os mesmos foram dispostos parcialmente imersos no óleo e na água. Na Figura 1, são apresentadas fotografias dos sistemas após montagem.



Figura 1 - Sistemas estáticos contendo fluido teste: (1) água do mar; (2) água de processo; (3) óleo; (4) água do mar + óleo (20% v/v); (5) água do mar + óleo (30% v/v); (6) água do mar + óleo (40% v/v); (7) água de processo + óleo; (20% v/v); (8) água de processo + óleo (30% v/v) e (9) água de processo + óleo.

- **Perda de massa**

Para avaliação da perda de massa os corpos-de-prova após os ciclos de 30, 60 e 90 dias foram pesados após realização de tratamento de limpeza que será descrito a seguir.

Os corpos-de-prova expostos aos sistemas contendo petróleo foram submetidos a um tratamento de limpeza superficial. Inicialmente, foi efetuada uma limpeza mecânica utilizando papel absorvente para remoção do petróleo em excesso, em seguida os mesmos foram lavados com detergente e água. Após essa etapa, os corpos-de-prova foram submetidos a uma lavagem em acetona contida em um béquer, utilizando um aparelho de ultra-som, ao longo de 1 min. Os corpos-de-prova que não foram expostos a petróleo foram previamente lavados com água destilada, para remoção do produto de corrosão menos aderente.

Após secagem dos corpos-de-prova, iniciou-se o processo de decapagem ácida em solução de ácido clorídrico 26% (p/v), seguindo-se a lavagem com água corrente. Logo após, efetuou-se a etapa de neutralização através da imersão em solução de NaOH a 10% (p/v), seguindo-se mais uma vez a lavagem em água corrente. Finalmente, os corpos-de-prova foram imersos em álcool isopropílico, e depois, em acetona.

Ao final desse tratamento, os corpos-de-prova foram submetidos à secagem, utilizando o secador de uso doméstico, por 3 min. E em seguida foi efetuada a pesagem ao décimo de miligrama dos corpos-de-prova, em uma balança analítica da marca Shimadzu, modelo AY 220, com precisão de 0,0001 g, a fim de averiguar a variação da massa.

A taxa de corrosão em mm/ano foi determinada pela combinação da perda de massa, área exposta e tempo de exposição, conforme apresentada na Equação 1.

$$\text{Taxa de corrosão (mm/ano)} = \frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot \frac{1}{d \cdot A}$$

Equação 1

Sendo:

Δm - perda de peso após o período de exposição (g);

Δt - período de exposição (dias);

d - densidade do aço API 5LX60 (7,85 g/cm³)

A - área superficial do cupom (cm²).

A corrosividade dos meios em função da taxa de corrosão foi classificada pela Norma NACE-RP-07-75. Na Tabela 3 é apresentada a classificação de acordo com esta norma.

Tabela 3 - Classificação da corrosividade em função da taxa de corrosão

Taxa de Corrosão uniforme (mm/ano)	Corrosividade
< 0,025	Baixa
0,025 a 0,12	Moderada
0,13 a 0,25	Alta
> 0,25	Severa

- **Microscopia Óptica**

Para o estudo da morfologia da corrosão e da superfície dos corpos-de-prova, após ensaio de corrosão, foi utilizado um Microscópio Óptico da marca Olympus Bx51M obtendo-se imagens com aumentos de até 100 vezes.

Resultados e discussão

São apresentados a seguir os resultados referentes ao processo de corrosão do aço API 5LX60 exposto em condições estáticas a meios contendo óleo cru e águas salinas.

Na Figura 2, é apresentado um gráfico da evolução da perda de massa dos corpos-de-prova de Aço API 5LX60 expostos às condições de fluido, anteriormente descritas na Tabela 2, ao longo de um período de 90 dias de exposição.

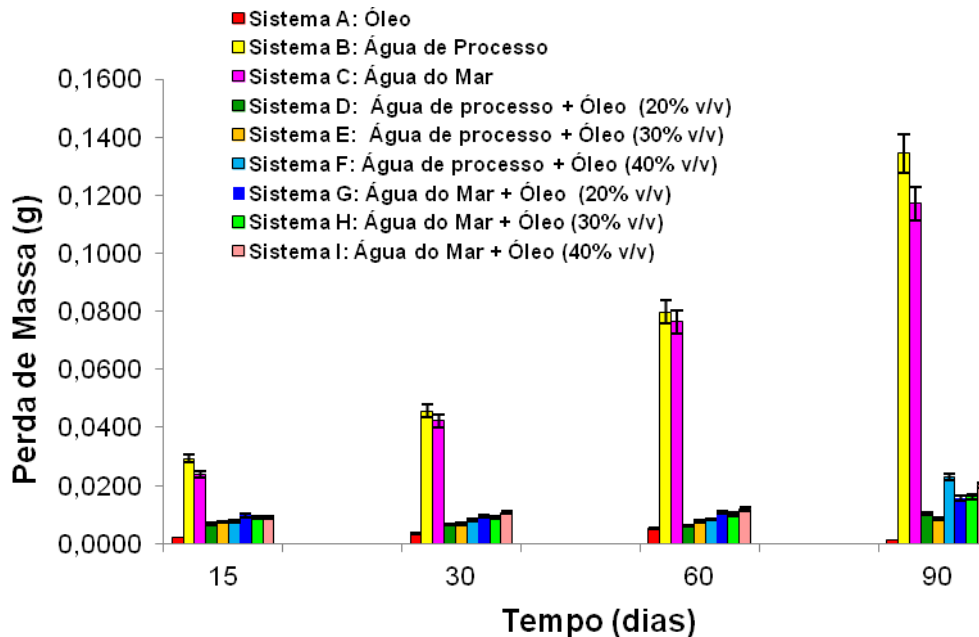


Figura 2 - Perda de Massa do Aço API 5LX60 em diferentes condições de fluido ao longo de 90 dias.

Conforme apresentado na Figura 2, observou-se maior perda de massa para os corpos-de-prova expostos totalmente em fase aquosa. A água de processo apresentou valores de perda de massa superiores aos observados em a água do mar.

A água do mar é considerada um dos meios mais agressivos, por apresentar alta salinidade, atuando como um eletrólito forte. A água de processo, também apresenta características agressivas, podendo atingir valores de salinidade superiores aos observados em água do mar. Além disso, pode apresentar outros contaminantes, entre os quais podem ser destacados os compostos derivados de enxofre, que são indicados na literatura com agentes altamente corrosivos.

Os sistemas contendo diferentes proporções de água, não apresentaram mudanças bruscas de perda de massa em função do aumento do percentual de água presente em cada sistema. Provavelmente a proporção de água, ocasionaria efeitos mais significativos de perda de massa em sistemas com agitação, onde fatores hidrodinâmicos, formação de emulsões e veiculação de nutrientes no petróleo intensificariam tanto o processo corrosivo, quanto biocorrosivo.

De forma geral observa-se tanto para os sistemas contendo óleo e água do mar, quanto para os sistemas contendo óleo e água de processo, uma tendência de aumento de perda de massa com o aumento da proporção de água presente no meio. Para todos os sistemas investigados, observou-se um aumento da perda de massa em função do tempo de imersão.

A evolução da taxa de corrosão média para os corpos-de-prova expostos aos diferentes meios investigados é apresentada na Figura 3.

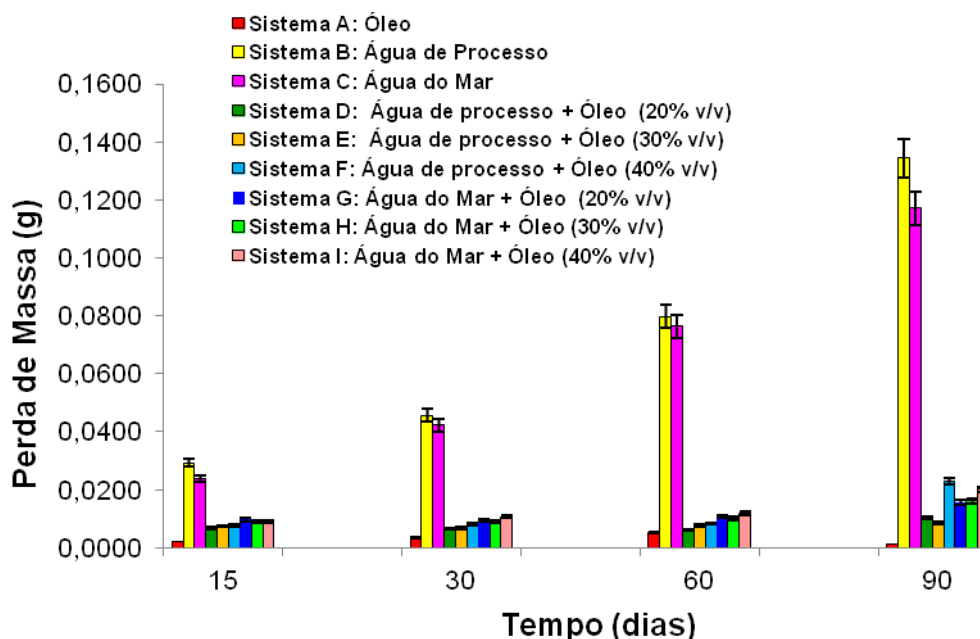


Figura 3 - Taxa de Corrosão do Aço API 5LX60 em diferentes condições de fluido ao longo de 90 dias.

Conforme pode ser observado na Figura 3, a água de processo apresentou em todo tempo de ensaio taxas de corrosão mais elevadas. Essa observação pode ser atribuída aos diversos constituintes desse meio. De acordo com a literatura o teor de sais presentes nesse tipo de fluido, pode ser superior aos valores presentes na água do mar, que já é considerado um dos meios mais agressivos (3,4).

A taxa de corrosão no sistema A, contendo óleo cru, foi a mais baixa em todos os tempos de teste. O petróleo, sendo um meio rico em hidrocarbonetos (aproximadamente 90% de sua constituição), não é por si só um meio altamente corrosivo. Os principais fatores que ocasionam a corrosão em petróleo são: a presença de água e os compostos sulfurados, os quais são os principais responsáveis pela corrosividade do petróleo e seus produtos (1).

A corrosão eletroquímica tem forte influência do teor de água, uma vez que este em contato com sais e outros compostos, pode promover a formação de um eletrólito forte (4).

No caso do sistema contendo óleo, tem-se um meio com baixo teor de água, caracterizado por baixa condutividade e conseqüentemente, elevada resistividade, o que contribui para uma baixa troca iônica entre o meio e a superfície do metal.

Uma vez que a corrosão eletroquímica é acompanhada por um fluxo ordenado de elétrons, em meios com baixa mobilidade iônica, esse processo é diminuído, havendo assim uma baixa corrosividade por parte desse meio.

Para os sistemas contendo água e petróleo em diferentes proporções, observa-se a tendência de aumento da taxa de corrosão em função do aumento do teor de água de processo.

Apesar de o sistema ser estático (simulando situações de parada de poços de exploração de petróleo ou de separação de fluidos), não havendo assim uma troca iônica mais efetiva entre esses dois meios, observa-se claramente que a associação desses dois fluidos, promove um efeito bem mais agressivo do que o óleo isoladamente.

Nos 15 dias de exposição observou-se para os sistemas contendo água do mar e água de processo isoladamente, e para os sistemas contendo óleo e água de processo, uma corrosividade moderada. Para os sistemas contendo apenas água de processo ou água do mar, a corrosividade permaneceu como moderada, mesmo havendo redução com o tempo. Para os demais sistemas, observou-se corrosividade baixa. A redução da taxa de corrosão com o tempo, não significa que um material exposto a um meio agressivo por mais tempo corrói menos, e sim que com o passar do tempo ocorre uma redução na cinética reacional de corrosão.

Nos primeiros 15 dias, os corpos-de-prova sofreram corrosão acelerada, devido à exposição direta da superfície do metal isenta de camadas protetoras, ao meio agressivo. Essa exposição promove o contato direto com o meio corrosivo, havendo nos primeiros dias a formação de produtos de corrosão e/ou biofilme, surgindo assim uma barreira na superfície.

Havendo a redução de acessibilidade de o eletrólito atingir o metal, ocorre a redução do processo de corrosão. Contudo, apesar da formação de uma barreira física, não pode ser afirmado que nos meios em questão há formação de uma camada passivadora, pois este conceito é atribuído a uma camada de produto de corrosão compacta e aderente (4, 5), que não corresponde ao que foi observado nesse experimento para os fluidos aquosos, por exemplo.

Na Figura 4 são apresentadas fotografias do sistema contendo água do mar (A) e água de processo (B) após 30 dias de imersão.

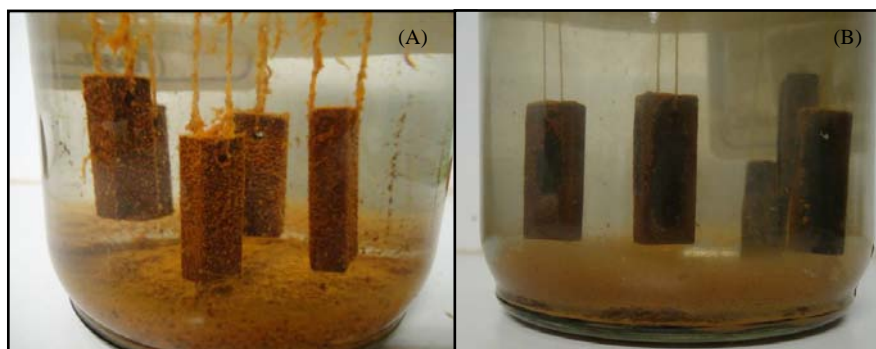


Figura 4: Corpos-de-prova após 30 dias: (A) Água do Mar e (B) Água de Processo.

Conforme pode ser observado na Figura 4, com 30 dias e imersão já havia corrosão generalizada do aço API 5LX60 nos dois meios investigados.

Observa-se que no sistema contendo água do mar existe grande depósito de produto de corrosão no fundo do sistema e sobre os corpos-de-prova, também se observa a presença de biofilme aderido ao nylon utilizado para pendurar os corpos-de-prova.

No caso, dos meios oleosos (óleo cru e sistemas contendo óleo e água) a presença do óleo, também ocasiona a formação de uma película protetora, tendo em vista que o mesmo por apresentar baixo teor de água, atua formando um filme isolante, contribuindo com o efeito retardador do processo corrosivo.

Sendo o sistema estático, não é fácil a retirada dessa película protetora, logo a taxa de corrosão diminui com o tempo de imersão, pois a barreira (camada protetiva formada por produtos de corrosão e biofilmes) dificulta o acesso do meio ao metal base. Contudo, ressalta-se que havendo o rompimento dessa barreira em algum ponto o processo corrosivo pode ser intensificado (5).

Na Figura 5 é apresentado um corpo-de-prova após ser submetido à lavagem com acetona em ultrassom, antes do processo de decapagem, demonstrando o detalhe do corpo-de-prova exposto aos dois meios (petróleo e água de processo), enfatizando a zona interfacial.

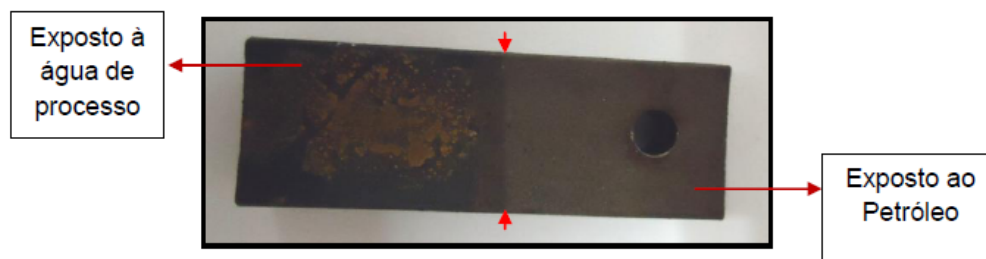


Figura 5: Corpo-de-prova exposto em petróleo e água de processo após limpeza em ultrassom e antes da decapagem ácida.

Observa-se na Figura 5 que o efeito de corrosão é mais pronunciado na zona exposta ao meio aquoso. A verificação da tendência do aumento da taxa de corrosão com o aumento do teor de água de processo ou de água do mar provavelmente teria um resultado numérico mais expressivo se o ensaio fosse conduzido num sistema dinâmico, onde haveria troca iônica entre os dois meios (petróleo e água) e renovação de aeração, ou variando-se a área de exposição do material metálico ao fluido mais corrosivo, que no caso corresponde à fase aquosa.

Em sistemas dinâmicos as taxas de corrosão geralmente são mais expressivas, pois além dos fatores químicos e microbiológicos, que podem estar envolvidos, também estão presentes os fatores físicos, como o atrito entre o meio e a superfície metálica, que promovem o processo de corrosão-erosão (4, 5, 6).

Após etapa de decapagem ácida, foi avaliada a superfície dos corpos-de-prova através de microscopia óptica. Nas Figuras 6 (a) a 6 (i) são apresentadas fotomicrografias superficiais dos corpos-de-prova após 90 dias de exposição nos meios investigados.

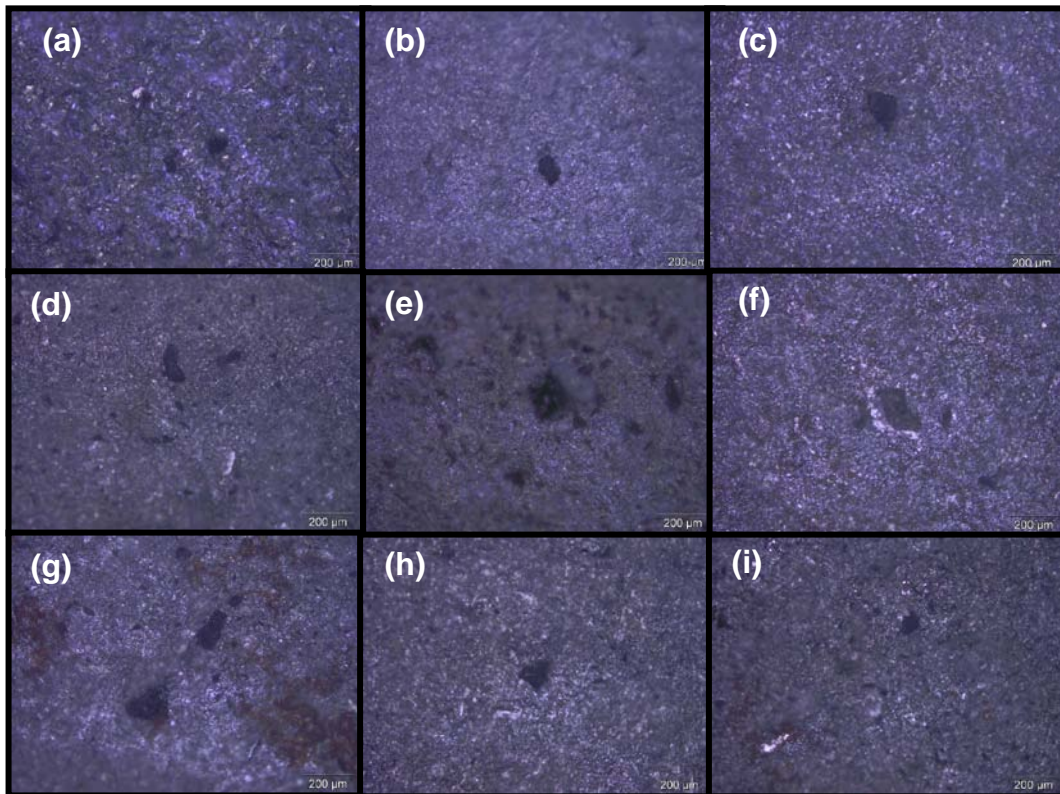


Figura 6: Microscopia óptica superficial de corpos-de-prova expostos durante 90 dias em: (a) óleo; (b) água de processo (AP), (c) água do mar (AM); (d) óleo + 20% AP; (e) óleo + 30% AP; (f) óleo + 40% AP; (g) óleo + 20% AM; (h) óleo + 30% AM e (i) óleo + 40% AM; após decapagem ácida.

Conforme pode ser visualizado nas fotomicrografias anteriormente apresentadas nas Figuras 6 (a) a 6 (i), os corpos-de-prova, expostos durante 90 dias nos diferentes meios investigados, apresentaram processo de corrosão localizada, caracterizada pela formação de furos ou sulcos na superfície do metal em pontos específicos. Esse tipo de mecanismo de corrosão pode correlacionar-se com o processo de formação de metabólitos ácidos gerados por microorganismos presentes no meio.

Conclusões

A avaliação do processo de corrosão do aço API 5LX60 utilizando óleo, água de processo e água do mar em diferentes proporções permitiu concluir que:

- A análise gravimétrica para obtenção da taxa de corrosão possibilitou a compreensão do comportamento do Aço API5LX60 quando exposto a fluidos da indústria de petróleo em condições estáticas;
- O óleo isoladamente foi o meio menos agressivo, sendo observada a menor taxa de corrosão ao longo de todo o ensaio;

- Os corpos-de-prova expostos à água de processo isoladamente apresentaram ao longo de todo o ensaio, taxas de corrosão superiores aos demais sistemas;
- Foi observada uma tendência do aumento da taxa de corrosão em função do aumento do teor de água de processo ou de água do mar presente (20% v/v, 30% v/v ou 40% v/v);
- A corrosividade dos meios investigados após 90 dias de exposição foi moderada para os sistemas contendo água do mar e água de processo e baixa para os demais;
- Através das microscopias ópticas foram identificados processo de corrosão localizada para os diferentes sistemas investigados;
- Ocorreu uma diminuição da taxa de corrosão em função do tempo de imersão, o que está associado à formação de uma camada formada por produto de corrosão e biofilmes ao longo do ensaio, que dificulta o acesso do eletrólito ao metal base.

Referências bibliográficas

- (1) THOMAS, J. E. *et al.* **Fundamentos de Engenharia de Petróleo** –Rio de Janeiro, RJ: Interciência: PETROBRAS, 2004.
- (2) De SOUZA, E. D. **Análise de corrosão por meio de perda de massa e espessura em aços pela ação da água produzida de poços petrolíferos.** Dissertação (Mestrado) Núcleo de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. São Cristóvão/Sergipe -2010.
- (3) LIMA, A.F. **Caracterização e estudo da bioconversão da matéria orgânica dissolvida em efluentes da Petrobras no Rio Grande do Norte.** Natal, 1996. 132p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- (4) GENTIL, V. **Corrosão.** Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 6ª Ed., 2011.
- (5) GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização.** Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2001. 183 p.
- (6) VIEIRA, M.R.S. **Avaliação de ensaios simulativos de corrosão e biocorrosão em sistemas estático e dinâmico de revestimentos aplicados em aço carbono.** Dissertação de Mestrado – Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.