

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

Estudo comparativo das taxas de corrosão do aço-carbono em água do mar sintética e águas de produção de pós-sal e pré-sal

Rodrigo Leite Quaresma^a, Rodrigo de Siqueira Melo^b, Simone D. C. Brasil^c,
Ladimir J. de Carvalho^c

Abstract

The oil industry coexists with losses caused by corrosion in almost all areas. Metallic materials are present in a wide variety of equipment in offshore and onshore areas, such as pipelines, equipment and the oil platforms. Thus, there is a constant concern with the application of techniques to prevent and control corrosion and with the selection of materials in order to prevent severe corrosion process that can cause delays in schedules or, in extreme cases, can interrupt the production. Recent discoveries in Brazil of potential oil reserves located on depths deeper and deeper, in the pre-salt layer, can impose severe conditions that lead to the need for development of new materials and technologies to meet the demands of this unfavorable condition. Considering the expected aggressiveness in this new condition, a study in the laboratory was carried out, in order to compare the corrosion rates obtained in samples of produced water obtained in pre-salt and post-salt reservoirs and synthetic sea water. The physico-chemical properties of these samples were analyzed, besides immersion tests for determination and classification of corrosion rates and polarization curves.

Keywords: Offshore corrosion, produced water, pre-salt, corrosion rate, polarization curves.

Resumo

A indústria do petróleo convive com prejuízos provocados por corrosão de materiais em quase todas as áreas de atuação. Materiais metálicos estão presentes em uma grande diversidade de equipamentos nas áreas *offshore* e *onshore* como tubulações, equipamentos e as próprias plataformas de petróleo. Com isso, há uma constante preocupação com a aplicação de técnicas de prevenção e controle da corrosão e com a seleção adequada dos materiais de forma a evitar que processos corrosivos severos atrasem cronogramas operacionais ou, em casos mais extremos, leve à parada de produção. As recentes descobertas no Brasil de potenciais reservas de petróleo localizadas sobre lâminas d'água cada vez mais profundas, na camada do pré-sal, podem representar condições severas que conduzem à necessidade de desenvolvimento de novos materiais e tecnologias capazes de suprir as demandas desfavoráveis de prospecção. Tendo em vista a agressividade esperada nessa nova condição, foi realizado um estudo em laboratório, de forma a comparar as taxas de corrosão obtidas em amostras de água de produção obtidas em reservatórios de pré-sal, com as observadas em reservatórios de pós-sal e

^aGraduando em Engenharia Química–Faculdade Salesiana Maria Auxiliadora

^bDoutorando em Engenharia Química–Escola de Química / Universidade Federal do Rio de Janeiro

^cProfessor(a), D.Sc., Escola de Química / Universidade Federal do Rio de Janeiro

água do mar sintética. Foram obtidas as propriedades físico-químicas de amostras de águas de produção (pós e pré-sal), realizados ensaios de imersão para determinação e classificação das taxas de corrosão e realizadas curvas de polarização nos diferentes meios.

Palavras-chave: corrosão offshore, água produzida, pré-sal, taxa de corrosão, curvas de polarização.

1. Introdução

A corrosão é um fenômeno que ocorre com qualquer tipo de material. Os materiais metálicos, em função de suas propriedades mecânicas, são os mais utilizados em equipamentos e instalações industriais. Como a maior parte destes materiais utilizados industrialmente tem tendência a sofrer processos corrosivos, a determinação da taxa de corrosão dos materiais em meios específicos é de grande importância para a definição das técnicas mais adequadas de prevenção e controle da corrosão. Geralmente, a baixa resistência à corrosão destes materiais interfere de forma significativa em projetos industriais^{1,2}.

O controle da corrosão é de extrema importância para a garantia da integridade de instalações industriais e confiabilidade operacional. Sabe-se que a compatibilidade material/meio é bastante relevante para a escolha de um material metálico. O aço-carbono, embora esteja sujeito à corrosão em meios marinhos, é uma liga de grande aplicação na indústria *offshore*. A exploração de potenciais reservas de petróleo localizadas na camada do pré-sal expõe os materiais metálicos a condições ambientais ainda mais severas em termos de, por exemplo, pressão e salinidade. Aliado a isto, a água produzida associada ao petróleo pode conter uma grande variedade de substâncias químicas o que a torna extremamente corrosiva.

Visando determinar o grau de corrosividade esperado nessa nova condição ambiental, foram realizados ensaios experimentais com o objetivo de determinar a taxa de corrosão e analisar o comportamento eletroquímico do aço-carbono. De forma comparativa, esse trabalho apresenta os resultados de ensaios gravimétricos e eletroquímicos realizados em corpos de prova de aço-carbono imersos em água do mar sintética e água produzida de reservatórios de petróleo provenientes do pós-sal e do pré-sal.

2. Metodologia

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Corrosão do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, a preparação dos corpos de prova foi realizada no Laboratório de Química Marie Curie da Faculdade Salesiana Maria Auxiliadora e as amostras de água produzida foram fornecidas pelo Laboratório de Fluidos da Petrobras (Macaé-RJ).

2.1. Corpos de Prova

Para a realização deste trabalho foram utilizados corpos de prova de aço-carbono AISI 1020 com diferentes dimensões conforme descrito a seguir.

2.1.1. Dimensões dos corpos de prova

Para os ensaios de perda de massa, foram utilizados corpos de prova com as seguintes dimensões médias: (1,1 x 7,5 x 0,2)cm e furo de 0,7 cm de diâmetro, perfazendo uma área total de aproximadamente 16,5 cm², como observado na Figura 01.



Figura 01 – Corpo de prova utilizado em ensaio de perda de massa.

Para os ensaios eletroquímicos de polarização, foram utilizados corpos de prova com área exposta de 1 cm², aproximadamente, conforme Figura 02. Para exposição de área de tamanho definida, foi utilizada uma fita adesiva apropriada para ensaios eletroquímicos.



Figura 02 – Corpo de prova utilizado em ensaio eletroquímico.

2.1.2. Limpeza dos corpos de prova

Para cada experimento realizado, o corpo de prova teve sua superfície tratada de forma a remover óxidos e impurezas, através de limpeza mecânica e química.

Os corpos de prova, usados nos ensaios de perda de massa, foram submetidos à jateamento abrasivo com granalha de óxido de alumínio. Após o tratamento mecânico, os corpos de prova foram desengordurados por imersão em acetona e posteriormente secos.

Os corpos de prova preparados para os ensaios eletroquímicos foram lixados até lixa 600, lavados com água deionizada e posteriormente secos.

2.2. Fluidos de Processo

Para a realização dos ensaios foram utilizados três tipos de fluidos: água produzida de reservatórios do pós-sal, do pré-sal e água do mar sintética, conforme Tabelas 01 e 02. As amostras foram previamente esterilizadas e, para tanto, foram autoclavadas à temperatura de 120°C por 15 minutos.

Tabela 01 – Constituição da água do mar sintética³.

Constituinte	Concentração (g/L)
Na ₂ SO ₄	2,8266
CaCl ₂	0,8374
MgCl ₂ .6H ₂ O	7,4714
KCl	0,487
NaCl	23,3780

Tabela 02 – Constituição das amostras pós-sal e do pré-sal.

Pós-Sal		Pré-Sal	
Constituinte	Concentração (g/L)	Constituinte	Concentração (g/L)
Acetato	0,663	Boro	0,216
Alcalinidade Total	0,933	Bicarbonato	0,303
Bário	0,019	Bário	0,041
Bário Total	0,021	Brometo	0,46
Cálcio	4,26	Cálcio	3,37
Cloreto	58,587	Cloreto	109,257
Estrôncio	0,435	Estrôncio	2,31
Ferro	0,0081	Lítio	0,047
Ferro Total	0,011	Ferro Total	<0,001
Magnésio	0,393	Magnésio	0,276
Potássio	0,386	Potássio	2,44
Salinidade	96,582	Salinidade	180,282
Sódio	35,3	Sódio	6,669
Sulfato	0,062	Sulfato	0,09
Formiato	0,001		
Manganês	0,0014		
Sulfeto	0,0003		

2.3. Procedimento Experimental

No presente trabalho, o comportamento do aço-carbono em água do mar sintética e água produzida de reservatórios de petróleo do pós e pré-sal foi analisado através da determinação das taxas de corrosão e/ou de levantamento de curvas de polarização anódica e catódica.

2.3.1. Perda de massa/taxa de corrosão

A determinação da perda de massa permite calcular a taxa de corrosão e, conseqüentemente, avaliar a intensidade do processo corrosivo e estimar o desgaste do material metálico em dado meio.

Para ensaios de perda de massa, os corpos de prova foram convenientemente tratados e pesados imediatamente antes do início do experimento. Posteriormente ao ensaio, os corpos de prova foram cuidadosamente raspados com o auxílio de uma espátula, para remover produtos de corrosão presentes em sua superfície. Em seguida, os corpos de prova sofreram decapagem química que consistiu na imersão dos mesmos em solução de Clark – preparada com 1 L de ácido clorídrico (HCl) concentrado, 20 g de trióxido de antimônio (Sb_2O_3) e 50 g de cloreto de estanho II ($SnCl_2$).

O tempo de imersão do corpo de prova na solução de Clark foi definido a partir da obtenção da curva de decapagem, que consiste nos seguintes procedimentos: pesagem do corpo de prova; imersão na solução por 5 segundos; lavagem com água; secagem e posterior pesagem. Neste trabalho, cada corpo de prova foi pesado tantas vezes quanto necessário até que o peso sofresse pequena variação em décimo de miligrama, medido em balança analítica digital⁴.

Como a perda de peso é influenciada pela área exposta e tempo de exposição, essas variáveis são combinadas e expressas em taxa de corrosão⁵. O cálculo da taxa de corrosão é realizado conforme a equação 01, sendo T a taxa de corrosão em mm/ano.

$$T = \frac{\text{perda de massa (g)} \times 365 \text{ (dias/ano)} \times 1000 \text{ (mm}^3/\text{cm}^3)}{S \times t \times d} \quad (01)$$

Onde:

S: área exposta da superfície do corpo de prova (mm^2)

t: tempo (dias)

d: densidade do corpo de prova (g/cm^3)

A recomendação da NACE-RP-07-75⁶ estabelece a classificação da corrosividade, como pode ser visto na tabela 03.

Tabela 03 – Classificação da corrosividade⁶.

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

A Tabela 04 apresenta outra classificação sugerida na literatura, com seis diferentes níveis de classificação⁷. Ressalta-se que a unidade da taxa de corrosão (T) utilizada nesse critério é milésimo de polegada por ano (mpy), e pode ser calculada conforme a equação 02, expressando-se a perda de massa em miligramas, área em polegadas quadradas da superfície metálica exposta, o tempo em horas e a densidade do metal em gramas por centímetro cúbico⁵.

$$T = \frac{\text{perda de massa} \times 534}{\text{Área} \times \text{tempo} \times \text{densidade do metal}} \quad (02)$$

Cabe notar que na Tabela 03 (classificação NACE), a taxa indica a corrosão observada no material. Nessa referência bibliográfica, o critério para a classificação da taxa de corrosão leva em consideração a resistência do material ao meio corrosivo. Por isso, a classificação “excelente” se refere à baixa taxa de corrosão.

Tabela 04 – Classificação da corrosividade de acordo com literatura⁷.

Classificação	Taxa de Corrosão (mpy)	
	Lim. inferior	Lim. Superior
Excelente		1
Ótima	1	5
Boa	5	20
Regular	20	50
Ruim	50	200
Inaceitável	>200	

2.3.2. Curva de Polarização Potenciodinâmica

Os ensaios de polarização foram realizados através de potenciostato, em célula a três eletrodos: aço-carbono (eletrodo de trabalho), calomelano (eletrodo de referência) e platina (contra-eletrodo). As curvas anódicas e catódicas, representativas das reações de oxidação e redução, respectivamente, são dadas em densidade de corrente versus potencial⁵.

Para cada um dos meios estudados foram levantadas curvas de polarização anódicas e catódicas. Os ensaios foram realizados com o auxílio de um potenciostato Autolab, com velocidade de varredura de 1mV/s, em meio ligeiramente agitado com auxílio de bastão magnético.

As curvas foram levantadas para corpos de prova imersos em amostras de água do mar sintética e água produzida de reservatórios do pós-sal e do pré-sal. As medições foram realizadas para aço-carbono sem qualquer tipo de proteção, sendo usado um corpo de prova para cada uma das medidas. A Figura 03 mostra a configuração do sistema montado para os ensaios de polarização.

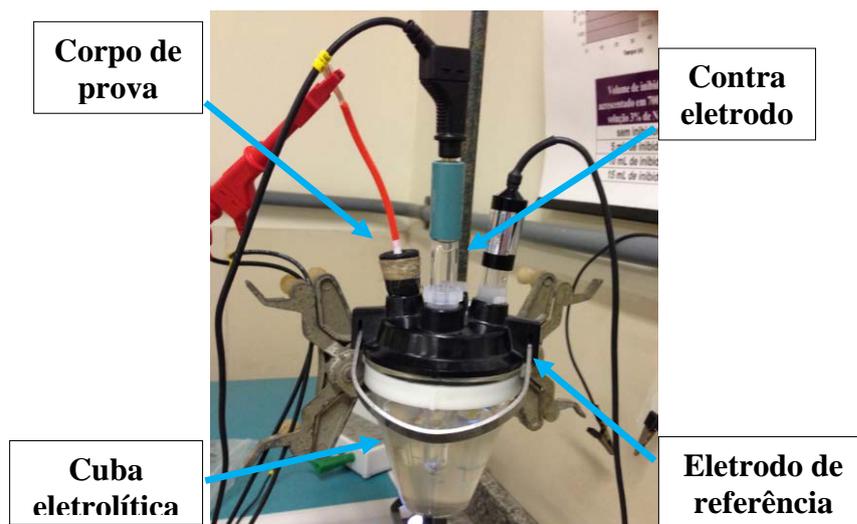


Figura 03 – Sistema utilizado nos ensaios de polarização.

3. Resultados e discussão

Anteriormente aos ensaios, foram medidos o pH e a condutividade de cada amostra, os resultados são apresentados na Tabela 05.

Tabela 05 – Medidas de pH e condutividade das amostras.

Sistema	Amostra	Condutividade (mS/cm)	Resistividade (ohm.cm)	pH	Potencial (V_{ECS})
1	Água do mar sintética	54,69	18,28	6,26	-0,53
2	Água produzida do pós-sal	307,6	3,25	7,18	-0,61
3	Água produzida do pré-sal	213,3	4,69	7,16	-0,60

Os valores de potencial e pH podem ser inseridos no Diagrama termodinâmico (Diagrama de Pourbaix⁸) do sistema Fe-H₂O, como pode ser visto na Figura 04. Observa-se que todos os meios analisados se inserem na região do diagrama correspondente à corrosão. Se tratando de um diagrama termodinâmico, onde é indicada a tendência do processo ocorrer, a cinética do processo deve ser avaliada por outros ensaios. Nesse estudo comparativo, foram realizados ensaios gravimétricos e curvas de polarização.

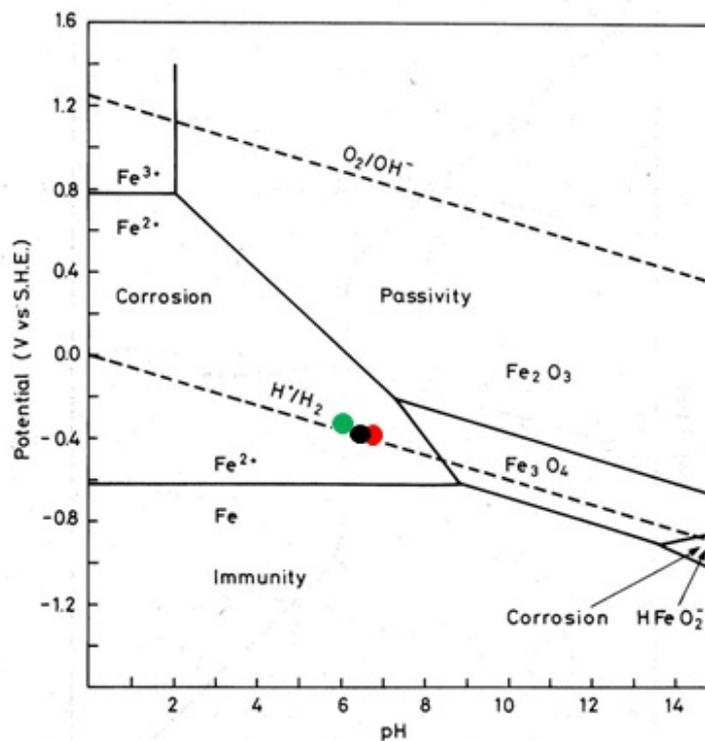


Figura 04 – Relação potencial/pH – Sistemas: ● 1; ● 2; ● 3.

3.1. Perda de Massa/Taxa de Corrosão

Na avaliação visual da superfície dos corpos de prova foi observado que o produto de corrosão dos sistemas 1 e 2 possuía coloração cinza-escuro, uniforme ao longo do corpo de prova, porém, o produto de corrosão uniforme do sistema 3 possuía coloração avermelhada.

Nas decapagens dos corpos de prova do sistema 3 foram necessários tempos superiores, quando comparados aos dos sistemas 1 e 2, para se atingir pesos constantes, como pode ser visto nas curvas de decapagem mostradas na Figura 05. Isso indica a formação de produtos mais aderentes que demandam maiores tempos na decapagem química.

A obtenção das curvas de decapagem é importante para que sejam removidos quaisquer

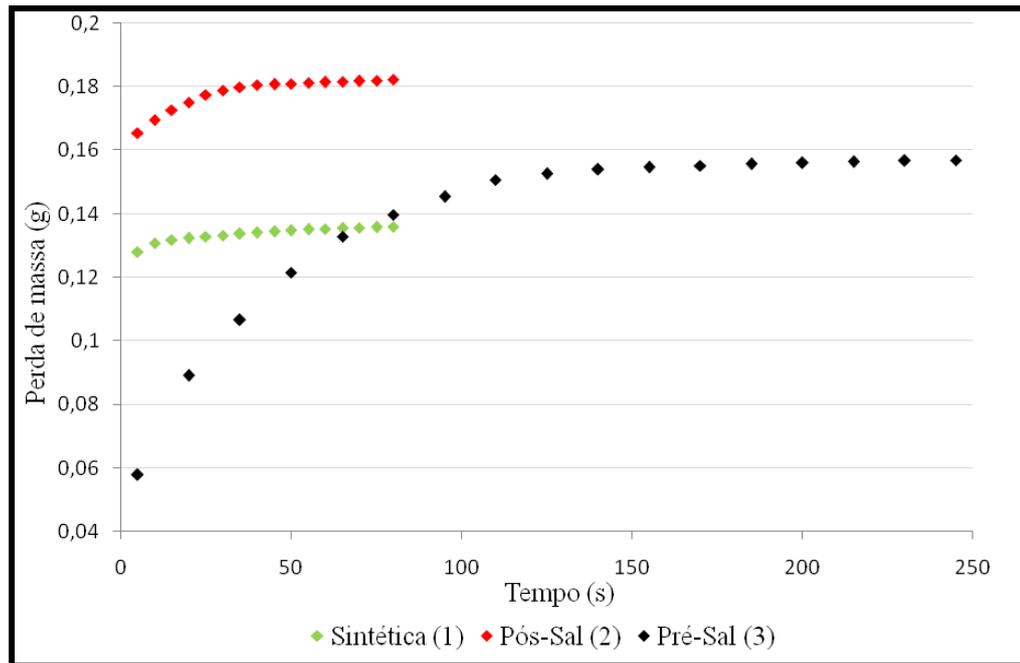


Figura 05– Curvas de decapagem.

Os resultados das taxas de corrosão, obtidos através da perda de massa dos corpos de prova provenientes dos três sistemas analisados, revelou uma baixa taxa de corrosão para o sistema 1 e moderada taxa de corrosão para os sistemas 2 e 3, classificadas segundo a norma. Isto indica que a condutividade das amostras é uma propriedade relevante para se determinar a taxa de corrosão, sendo um fator importante na definição das características corrosivas, uma vez que as amostras 2 e 3 foram previamente esterilizadas. A Tabela 06 mostra as taxas de corrosão obtidas para cada sistema. Pode ser visto que as taxas foram bastante reduzidas e cabe ressaltar que o ensaio foi realizado por um período de 144 dias, o que pode ter reduzido a taxa em função de produtos gerados nos corpos de prova. Cabe ressaltar ainda que todos os meios foram esterilizados, de forma a ser possível o ensaio em tempo mais longo sem formação de produtos relacionados à presença de microrganismos.

Em geral, ensaios com tempo reduzido de corrosão apresentam maiores taxas. Nesse ensaio, pretendeu-se avaliar em períodos mais longos, tendo em vista que equipamentos submersos, sujeitos aos meios aqui estudados, ficam imersos por longos períodos.

Tabela 06 – Taxas de corrosão.

Sistema	Amostra	Taxa de Corrosão após 144 dias de imersão		Classificação quanto à corrosividade do meio NACE (6)
		(mm/ano)	(mpy)	
1	Água do mar sintética esterilizada	0,023	0,900	baixa
2	Água produzida - pós-sal	0,029	1,129	moderada
3	Água produzida - pré-sal	0,026	1,031	moderada

3.2. Polarização Potenciodinâmica

Foram comparadas as curvas de polarização obtidas em água sintética e água produzida em camada de pré-sal, conforme Figura 06. Como visto pelas taxas de corrosão, pelo potencial de corrosão e pH, as águas produzidas de pós-sal e pré-sal diferiram pouco, embora os compostos químicos presentes nesses meios apresentem divergências (vide Tabela 02). Desta forma, a Figura 06 apresenta um comparativo entre as curvas em água do mar sintética e produzida em região do pré-sal.

De forma geral pode-se dizer que a curva em água do pré-sal teve um ligeiro deslocamento nos valores de densidade de corrente, indicando um pequeno aumento na taxa de corrosão. Em ambos os meios, é observada a dissolução ativa do metal, corroborando com os valores destacados no Diagrama de Pourbaix. Os potenciais de corrosão em água do pré-sal estão mais catódicos, o que também indicaria um meio de maior corrosividade.

Comparando-se os ramos catódicos das curvas, observa-se que a densidade de corrente necessária para alcance do potencial mínimo de proteção catódica (-0,80Vecs) é maior na água do pré-sal.

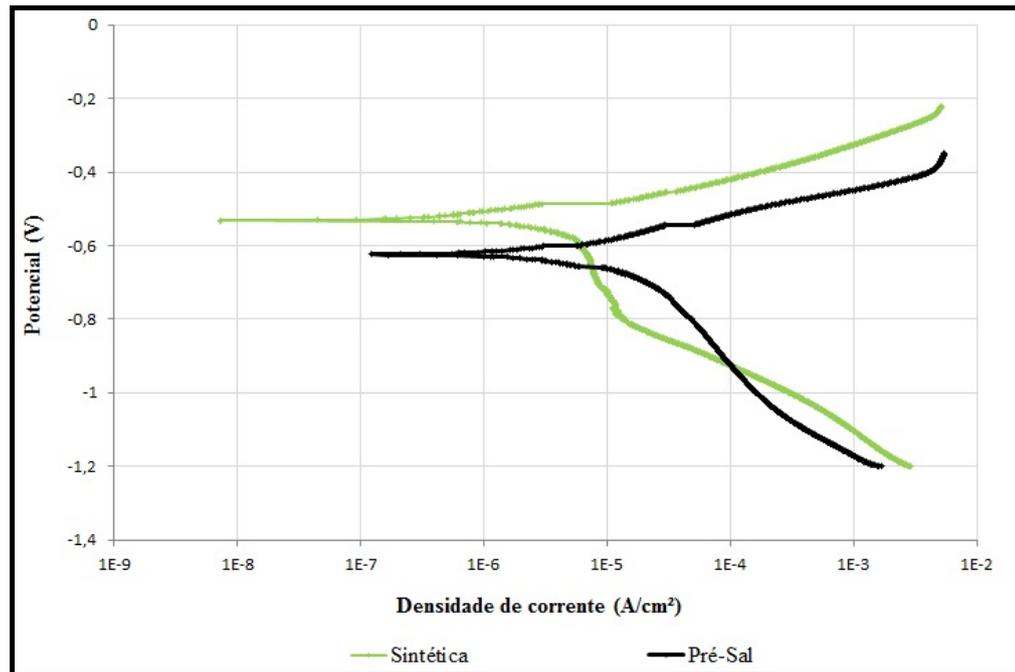


Figura 06 – Curvas de polarização.

4. Conclusões

As baixas taxas e corrosão obtidas no trabalho podem estar relacionadas à prévia esterilização dos meios e ao longo tempo de imersão.

Diferentes classificações de taxa de corrosão são encontradas na literatura. Os resultados obtidos indicaram uma baixa taxa de corrosão do aço-carbono em água do mar sintética esterilizada e moderada taxa de corrosão em meios com água produzida de reservatórios do pós-sal e do pré-sal, classificadas segundo a referência NACE RP0775-2005.

As águas de produção apresentaram condutividade maior do que a água do mar sintética. Em termos de potencial e pH, todos os meios situam o aço-carbono em domínio de corrosão, conforme visto no Diagrama de Pourbaix.

5. Referências bibliográficas

- (1) JAMBO, H.C.M.; FÓFANO S. **Corrosão – Fundamentos, Monitoração e Controle**. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda., 2008.
- (2) NUNES, Laerce de Paula. **Fundamentos de Resistência à Corrosão**. Rio de Janeiro: Interciência, 2007.
- (3) CENPES. Critérios Técnicos para Aquisição de Produtos Absorventes de Óleo – Recomendações CENPES. Comunicação Técnica. Anexo III: Procedimento Operacional

Padronizado: Avaliação do Nível de Interação de Absorventes de Óleo com Água. Rio de Janeiro: CENPES, 2001.

(4) ASTM, **American Society for Testing and Materials**. *Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals - G31*. In: A. S. ASTM, *Annual Book of ASTM Standards*. Pensilvânia, 2004.

(5) GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 6ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2012.

(6) NACE Standard RP0775-2005, “*Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations*” (Houston, TX: NACE), 2005.

(7) FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. 3ª ed., McGraw-Hill, 1986.

(8) POURBAIX, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. CEBELCOR, 1974.