

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

Estudo da formação de filmes na corrosão do aço carbono AISI 1020 por dióxido de carbono em ambientes termodinamicamente não favoráveis.

Simone M. Klok^a, Haroldo de Araújo Ponte^b, Lílian R. M. Ferreira^c

Abstract

Carbon steel is an important category of metallic materials, widely employment in exploration, production and transport of oil and gas. However, it is susceptible to carbon dioxide corrosion. Under specific conditions it can be formed and a corrosion product layer of iron carbonate (FeCO_3), which significantly reduces the corrosion rate. The formation of this protector film is strongly dependent on the environment pH in which the carbon steel stays. Employing electrochemical and analytical measurements it can be observed greater difficulty in forming this protective film in acid environments. It was found higher corrosion rates for systems with a pH of 3,5 then 7,0.

Keywords: corrosion, carbon steel, carbon dioxide, acid pH.

Resumo

O aço carbono compõe uma importante categoria de materiais metálicos, amplamente empregado na exploração, produção e escoamento de gás e petróleo. Porém é suscetível a corrosão por dióxido de carbono. Sob condições específicas, pode ocorrer a formação e o depósito de um produto de corrosão, o carbonato de ferro (FeCO_3), que reduz significativamente a taxa de corrosão. A formação deste filme protetor é fortemente dependente do pH do meio em que o aço carbono se encontra. Neste trabalho foram empregadas medidas eletroquímicas e analíticas em duas condições distintas de pH 3,5 e 7,0 com o objetivo de verificar a morfologia e o caráter protetivo do filme formado nestes ambientes. Como resultado, verificou-se taxas de corrosão mais elevadas para o sistema com pH de 3,5 que para 7,0 e presença de camada pouco protetora.

Palavras-chave: corrosão, aço carbono, dióxido de carbono, pH ácido.

Introdução

O aço carbono é frequentemente empregado nas estruturas das unidades que compõe o sistema de dutos de prospecção, produção e escoamento de gás e petróleo. Isto se deve ao seu baixo custo e ampla disponibilidade, porém o aço carbono tende a ser suscetível a corrosão por CO_2 (JEVREMOVIC *et al.* 2013).

^a Doutoranda, Engenharia e Ciências dos Materiais - UFPR

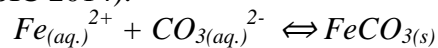
^b Professor Doutor – UFPR

^c Professora Doutora- UNISOCIESC

O dióxido de carbono está naturalmente presente nas camadas geológicas de campos de petróleo, além da sua presença natural na geologia do local, o CO₂ pode ser injetado como método de recuperação avançada na produção de petróleo e gás (METZ *et. al.* 2005). O CO₂ se combina com a água para formar o ácido carbônico (H₂CO₃). Tem-se então um ambiente altamente corrosivo, sob diferentes condições geológicas em termos de temperatura, pressão, pH e concentrações iônicas (BELTÃO *et. al.* 2009). Por conseguinte, podem ocorrer danos na forma de corrosão uniforme ou localizada.

Sob condições específicas, pode ocorrer a formação e o depósito de um produto de corrosão, o carbonato de ferro (FeCO₃), sobre a superfície do metal na forma de incrustação. A morfologia da camada de FeCO₃ depositada sobre o material determina o grau de proteção à corrosão por CO₂.

O pH da solução influencia tanto as reações eletroquímicas que levam a dissolução do ferro quanto à precipitação das camadas protetoras que governam os fenômenos de transporte associados com estas reações (KERMANI e MORSHED, 2003). Quando o limite de solubilidade do FeCO₃ é alcançado ou excedido, ele se precipita na superfície do metal, formando um filme protetor (NESIC 2014).



A taxa de corrosão aumenta com a adição de CO₂, porque a solução tem seu pH reduzido. Este efeito é mais acentuado para valores menores que 3,8 (MISHRA *et al.*, 1997).

O mecanismo de corrosão do aço carbono em meio de CO₂ tem sido estudado e discutido a décadas. Métodos eletroquímicos são geralmente aplicados para estimar o produto de corrosão formado. No entanto, os estudos realizados até o momento tratam somente da formação de produtos de corrosão em ambientes de pH neutro ou básico, nos quais a formação de filmes é termodinamicamente favorecido. Este estudo tem como objetivo a verificação da formação de filme(s) sob o aço carbono em meio saturado com CO₂ em um ambiente termodinamicamente não favorável, os quais representam as condições *in situ* de exploração e produção de petróleo.

Metodologia

Montou-se um sistema eletroquímico composto por um eletrodo de trabalho cilíndrico confeccionado em aço carbono AISI 1020, o eletrólito utilizado foi uma solução de cloreto de sódio 3,5%, saturada com CO₂, o pH da solução foi ajustado em 3,5 ou 7,0 pela adição de HCl ou NaHCO₃ respectivamente e conforme a necessidade. Utilizou-se um eletrodo de platina em formato espiral como eletrodo auxiliar e como eletrodo de referência utilizou-se um eletrodo de calomelano saturado (ECS). A célula eletroquímica utilizada tinha capacidade para 100 mL de solução e as medidas eletroquímicas foram realizadas potenciostato da *Gamry Instruments (Gamry Reference 600)*.

Inicialmente foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto – OCP visando determinar o potencial de corrosão – E_{corr} do aço carbono no sistema de estudo. Depois empregou-se o método da resistência à polarização linear (RPL), em intervalo suficiente para identificação do comportamento linear em torno do E_{corr}, de -20 mV a 20 mV em relação ao E_{corr}. Realizou-se medida de RPL a cada 12 horas (em um total de 72 horas de experimento) com o objetivo de verificar taxa de corrosão do aço carbono. Durante toda a realização do experimento manteve-se o borbulhamento de CO₂ dentro da célula eletroquímica, para garantir a saturação e evitar contaminação com oxigênio. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em triplicata para posterior tratamento estatístico.

Os principais parâmetros experimentais empregados durante o monitoramento da corrosão podem ser visualizados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros experimentais

Parâmetro	Condição
pCO ₂	10 bar
Temperatura	25°C
pH	3,5 ± 0,10
Solução Aquosa	NaCl 3,5%
Concentração inicial Fe ²⁺	0,1 mg/L

Com o objetivo de verificar/comprovar o efeito do meio ácido sob o aço carbono, repetiu-se a medida eletroquímica mantendo os mesmos parâmetros termodinâmicos, somente alterando o pH da solução de 3,5 para 7,0 ± 0,10.

Para comprovar a dissolução do aço carbono e a precipitação do filme de carbonato de ferro, coletou-se após cada medida eletroquímica 2 mL da solução contida na célula. Com esta alíquota determinou-se através de análise espectrofotométrica a concentração de íons ferro [Fe²⁺] em solução.

Resultados e discussão

Medidas eletroquímicas

Realizou-se medida eletroquímica de OCP e de RPL para o sistema aço carbono em meio de cloreto de sódio saturado com CO₂ para posterior cálculo da taxa de corrosão. Os resultados são apresentados na Figura 1.

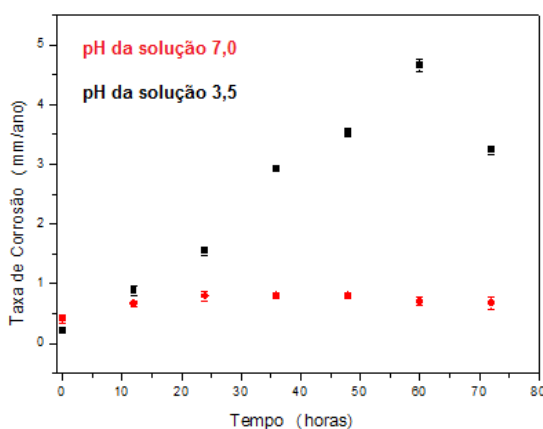
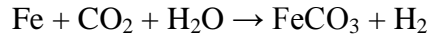


Figura 1 – Curvas de taxa de corrosão do aço carbono em diferentes condições de pH.

A corrosão do aço carbono por CO_2 em meio aquoso é um processo eletroquímico envolvendo a dissolução anódica do ferro:



Em ambas as condições de pH pode-se afirmar que durante a fase inicial ocorre mais acentuadamente a dissolução eletroquímica do ferro no aço, aumentando a oferta inicial de espécies Fe^{2+} para a solução. Neste processo expõe-se um filme de carbetto de ferro (Fe_3C) também chamada de cementita, que é a parte não corroída do aço e atua como catodo. Isto aumenta a supersaturação local dos íons ferro e pode facilitar a formação do filme de carbonato de ferro ancorando seus cristais precipitados na superfície metálica, cuja reação completa é:



Em relação à taxa de corrosão do aço carbono em meio de cloreto de sódio saturado com CO_2 em diferentes condições de pH, observa-se que o processo corrosivo é mais severo na solução com pH ácido, cujo pico de corrosão é de 4,66 mm/ano, calculando por perda de massa NORMA ASTM G1-03 o resultado é 6,65 mm/ano, em comparação com a mesma solução com pH neutro, cuja maior taxa verificada foi de 0,73 mm/ano, calculando por perda de massa NORMA ASTM G1-03 o resultado foi de 0,620 mm/ano.

Quando ocorre a dissolução anódica do aço levando à formação do carbetto de ferro em meio ácido, a reação de dissolução continua ocorrendo no interior da rede de carbetto, pois é termodinamicamente favorável devido a acidificação local, dificultando a precipitação do filme de carbonato de ferro. Forma-se assim um filme irregular, com regiões não preenchidas resultando na exposição da superfície metálica e no aumento da taxa de corrosão. São evidenciados ataque localizado como apresentado na Figura 2.

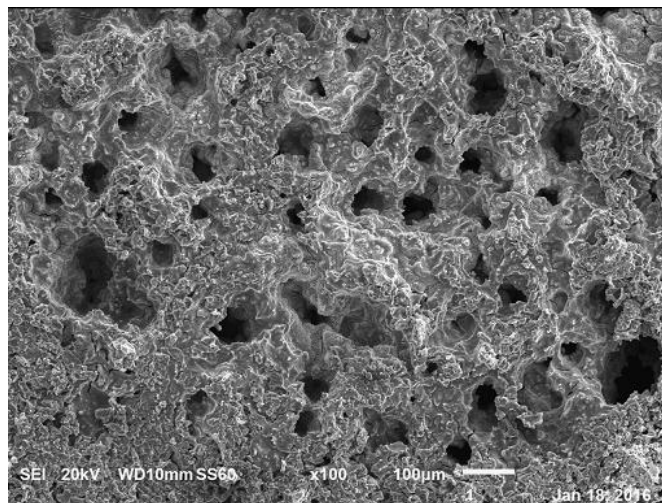


Figura 2 – Formação de pites na superfície do aço carbono exposta à meio ácido.

A superfície do aço carbono após removido o produto de corrosão formado em meio ácido, utilizando solução Clarke conforme ASTM G1-03 é mostrada na Figura 3, onde evidencia-se um processo corrosivo severo com predomínio do mecanismo de corrosão por frestas e a formação de pites, comprovando a ausência da camada protetora.

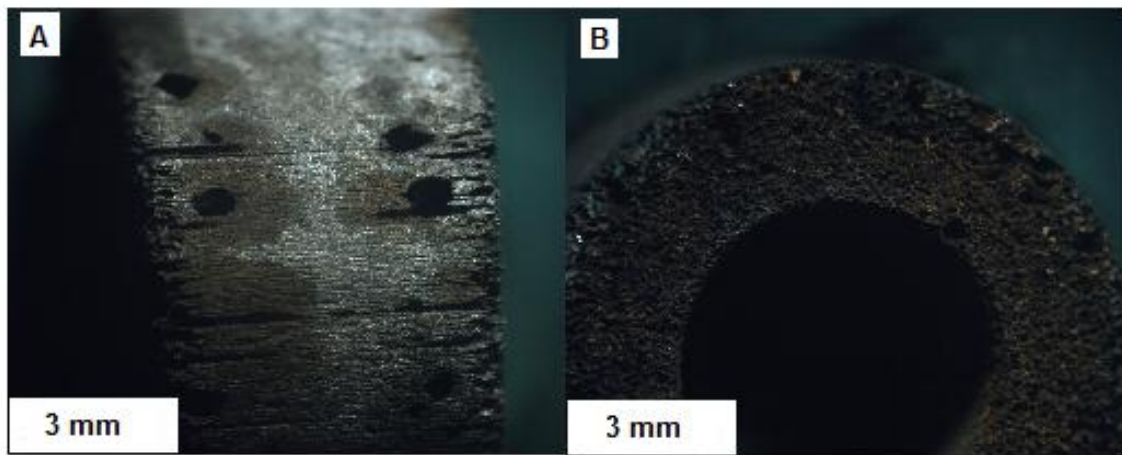
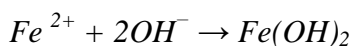
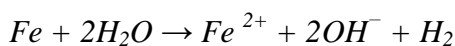


Figura 3 – Superfície do aço carbono após a retirada do produto de corrosão formado em meio ácido. A: vista lateral do eletrodo de trabalho cilíndrico B: vista de topo

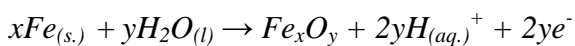
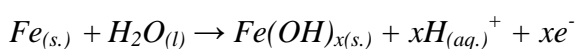
Na corrosão por pite a perda de massa na superfície do aço é pouco significativa, por envolver pequenas áreas do metal ou liga metálica. Isso explica a pequena taxa de corrosão mensurada na primeira hora de experimento em solução ácida. Ao passar do tempo o processo se intensifica e taxas maiores são registradas.

A diminuição da taxa de corrosão observada na Figura 1 ao final do experimento, deve-se possivelmente a supersaturação dos íons ferro no seio da solução, ele se precipita na superfície do metal, formando um filme pouco protetor, que restringe parcialmente o fluxo de íons $[Fe^{2+}]$. Pode-se verificar que a dissolução do aço em soluções com pH neutro ocorre de modo mais intenso, isso pode ser evidenciado pelas taxas de corrosão mais elevadas nas primeiras horas de acompanhamento em comparação com a mesma solução com pH ácido. Logo espere-se uma mudança no mecanismo de corrosão, pois áreas maiores estão envolvidas no processo. Deste modo a supersaturação é alcançada mais rapidamente e ocorre o início da precipitação do filme de carbonato de ferro. O $FeCO_3$ reduz a taxa de corrosão pela redução e selamento da porosidade do filme de Fe_3C . Isto restringe os fluxos de difusão das espécies envolvidas nas reações eletroquímicas diminuindo a taxa de corrosão e mantendo-a aproximadamente constante em relação ao tempo.

O principal filme que pode crescer sob o aço carbono em meios saturados com CO_2 é o carbonato de ferro. Contudo para ambiente neutro ou básico a concentração de OH^- favorece a reação:



As reações de oxidação do ferro formam hidróxido de ferro ou de óxidos de ferro (NESIC, *et al.* 2011).



Então a ação protetora do filme de carbonato de ferro é reforçada pela característica passivante dos óxidos. Logo baixas taxas de corrosão são mensuradas se comparados ao meio ácido. Esta redução em parte deve-se a mudança de mecanismo que era por pite em pH ácido, e torna-se por placas em $\text{pH} = 7,0$ conforme pode ser evidenciado na Figura 4.

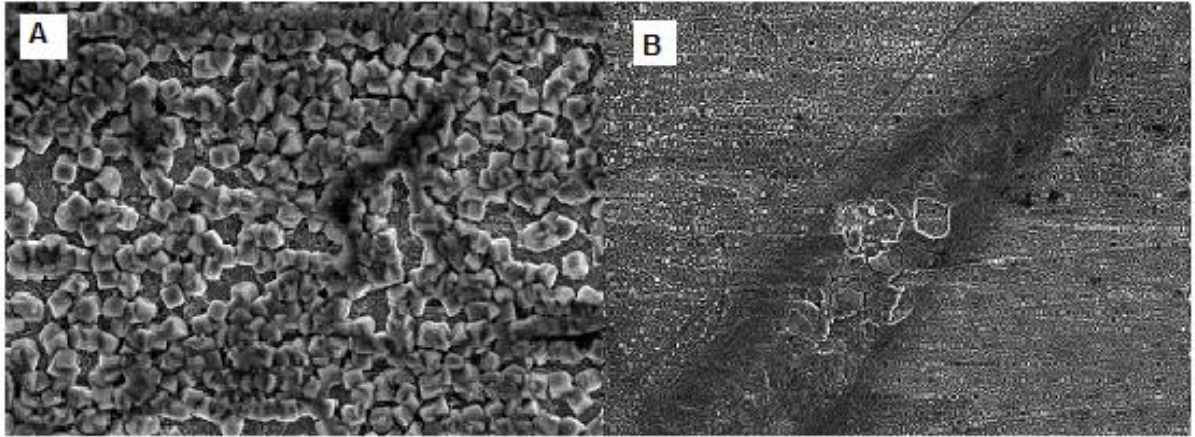


Figura 4 – A: Formação do filme de carbonato de ferro na superfície do aço carbono; B: efeito de deslocamento da película protetora de carbonato de ferro.

A superfície do aço carbono após removido o produto de corrosão formado em meio neutro utilizando solução Clarke conforme ASTM G1-03 é mostrado na Figura 5. Onde evidencia – se uma superfície pouco atacada, comprovando o caráter protetor da película de carbonato de ferro que havia se formado sob a superfície metálica.

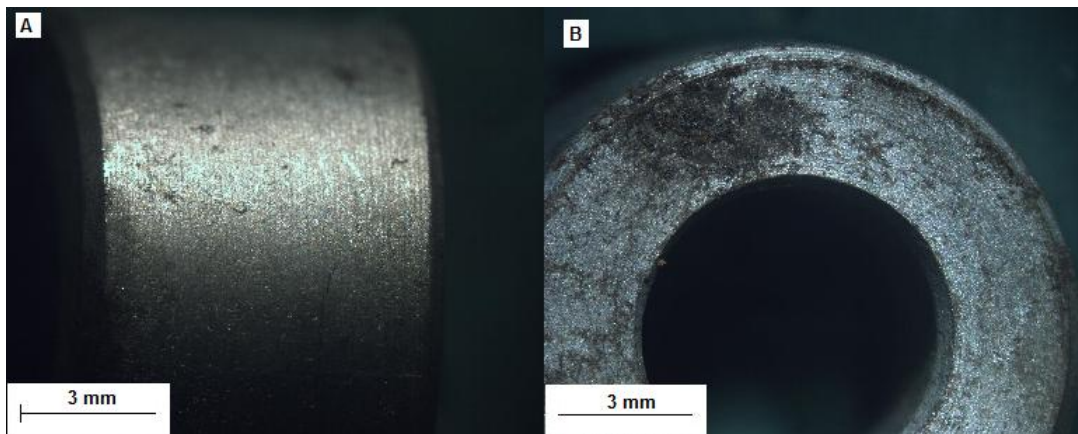


Figura 5 – Superfície do aço carbono após a retirada do produto de corrosão formado em meio neutro. A: vista lateral do eletrodo de trabalho cilíndrico B: vista de topo

Pode-se verificar também que em tempos mais longos de exposição do aço ao meio corrosivo o filme formado tende a oferecer maior proteção ao aço carbono.

Análise espectrofotométrica

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro FEMTO 600 Plus. Utilizou-se 2mL de amostra de solução coletada da célula eletroquímica imediatamente após a realização das medidas eletroquímicas. Os resultados estão apresentados na Figura 6.

Através da taxa de perda de massa de ferro para a solução de cloreto de sódio saturado com CO₂, pode-se comprovar o mecanismo de dissolução - precipitação do aço carbono.

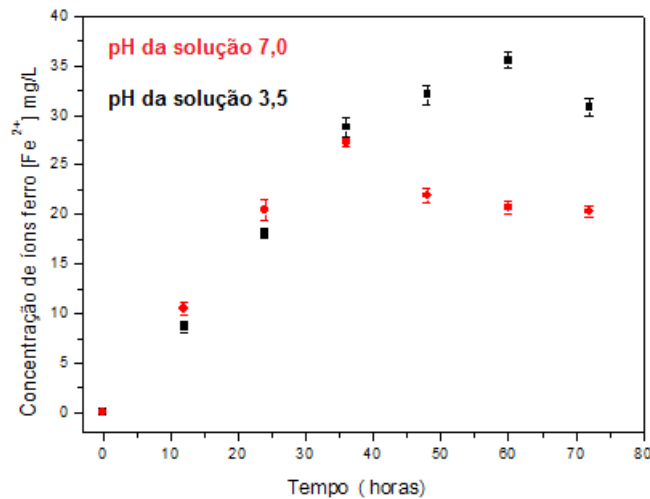


Figura 6 - Curva de concentração de íons ferro [Fe²⁺] (mg/L) em diferentes condições de pH, obtidas por análise espectrofotométrica.

A análise espectrofotométrica mostrou-se um método auxiliar eficiente para acompanhamento de íons [Fe²⁺]. Os resultados obtidos são coerentes e complementares às taxas de corrosão obtidas pela aplicação de técnicas eletroquímicas. De forma comparativa existem algumas diferenças entre os resultados, isso deve-se ao fato de que análise espectrofotométrica determina somente os íons ferro em solução, e não o ferro que se encontra na forma de óxidos, de carbonatos ou em forma de precipitados em solução conforme podem ser visualizados na Figura 7 após algumas horas de experimento, sobretudo após 48 horas de acompanhamento.

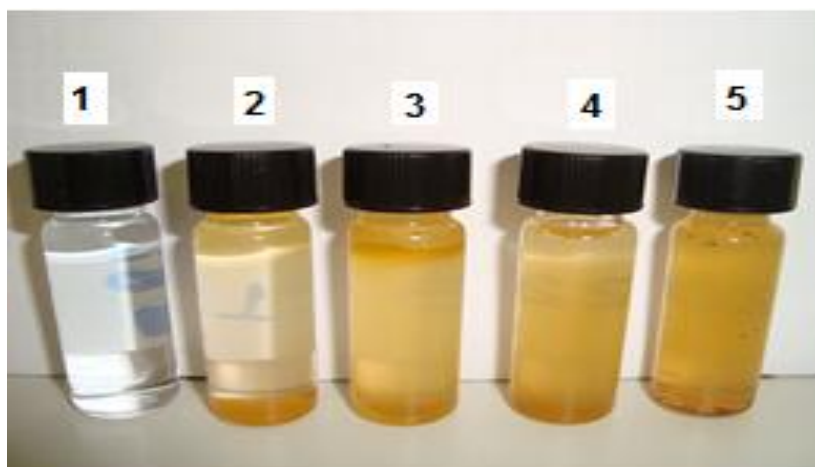


Figura 7 - Solução de NaCl 3,5 % saturada com CO₂ pH 3,5 com íons ferro. 1: 0 hora; 2: 12 horas; 3: 24 horas; 4: 36 horas; 5: 48 horas.

A análise espectrofotométrica é eficiente na comprovação do aumento da disponibilidade dos íons $[\text{Fe}^{2+}]$ em solução ao longo do experimento, assim como na determinação inicial da concentração de ferro na solução.

Conclusões

O mecanismo de corrosão por CO_2 é fortemente dependente do pH do meio, sendo que para as duas condições avaliadas, observou-se em meios neutros (pH 7,0), o estabelecimento de uma camada protetora de FeCO_3 e o controle da corrosão. Em meios ácidos (pH 3,5), as taxas de corrosão foram elevadas devido ao mecanismo de corrosão por frestas e consequente evolução para pites, caracterizando um ataque localizado com severos danos à superfície metálica. Entretanto, também se verifica a formação de camada de FeCO_3 na superfície do aço carbono em meio com pH 3,5 evidenciando o efeito da supersaturação na estabilização do filme.

Referências bibliográficas

BELTÃO, R.L.C, *et al.* Challenges and new technologies for the development of the Pre-Salt cluster, Santos Basin, Brazil. **Offshore Technology Conference**, p. 1-11, 2009.

JEVREMOVIC, I. *et al.* Inhibition properties of self-assembled corrosion inhibitor talloil diethylenetriamine imidazoline for mild steel corrosion in chloride solution saturated with carbon dioxide. **Corrosion Science**. v. 77, p. 265–272, 2013.

KERMANI, M. B.; MORSHED, A. Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production – A Compendium, **Corrosion**, v. 59, n. 8, 2003.

METZ, Bert, *et al.* IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. New York : **Cambridge University Press**, p. 443, 2005.

NESIC, S. CO_2 and H_2S corrosion in multiphase flow theoretical aspects and application. **Nace International**. 2011.

NESIC, S., *et al.* Investigation of pseudo-passivation of mild steel in CO_2 corrosion. **Corrosion, Nace International**. p. 294 – 301, 2014.

NESIC, S.; LUNDE, L. Carbon Dioxide Corrosion of Carbon Steel in Two-Phase Flow, **Corrosion**, v. 50, n. 9, p. 717-727, 1994.