

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).

LEGENDA:

Caracterização eletroquímica da corrosão influenciada pelos micro-organismos no aço API 5L X80 em água produzida

Edkarlla S. D. de Oliveira^a, Roseana F. da C. Pereira^b, Diogo L. A. e Silva^c, Alesson I. R. D. da Silva^d, Maria A. G. de A. Lima^e, Severino L. U. Filho^f

Abstract

This study aimed to investigate the corrosion behavior of API 5L X80 steel in the produced water medium (non-sterile and sterile) through electrochemical techniques. In order to evaluate the corrosion behavior of API 5L X80 steel coupons in the produced water medium were used electrochemical techniques Open Circuit Potential (OCP), Polarization Curves (PC) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The coupons had their surfaces revealed by metallographic analysis. Microbiological and physicochemical properties of produced water were determined. Biofilms and corrosion products built on the surface of the coupons were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled with Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). The results of the electrochemical tests have shown that micro-organisms present in the produced water influenced electrochemical reactions due the formation of biofilm. The coupons had a microstructure consisting of acicular ferrite and pearlite. The analyzes made by SEM confirmed the presence of microorganisms and extracellular polymeric substances adhered to the metal surface, as well as, the analyses made by EDS detected the presence of corrosion products.

Keywords: produced water, API 5L X80, biocorrosion, biofilm.

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo investigar o comportamento da corrosão do aço API 5L X80 em meio de água produzida (não esterilizada e esterilizada) através de técnicas eletroquímicas. Para avaliar o comportamento da corrosão nos cupons de aço API 5L X80 em meio de água produzida foram utilizadas as técnicas eletroquímicas de Potencial de Circuito Aberto (PCA), Curvas de Polarização (CP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Os cupons tiveram suas superfícies reveladas por análise metalográfica. Características

^a Mestra, Biomédica - UFPE

^b Mestra, Química Industrial - UFPE

^c Mestre, Químico – UFPE

^d Graduando, Engenharia Mecânica - UFPE

^e PHD, Química Industrial – UFPE

^f PHD, Engenheiro Mecânico - UFPE

microbiológicas e físico-químicas da água produzida foram determinadas. Os biofilmes e os produtos de corrosão formados na superfície dos cupons foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Os resultados dos ensaios eletroquímicos mostraram que os micro-organismos presentes na água produzida influenciaram as reações eletroquímicas devido à formação do biofilme. Os cupons apresentaram uma microestrutura constituída por ferrita acicular e perlita. As análises por MEV confirmaram a presença de micro-organismos e substâncias poliméricas extracelulares aderidos na superfície do metal, bem como a presença de produtos de corrosão foi detectada por EDS.

Palavras-chave: água produzida, API 5L X80, biocorrosão, biofilme.

Introdução

A injeção de água (doce ou salgada) em poços visando aumentar a taxa de recuperação de petróleo é um método usual na indústria petrolífera. O resíduo gerado (água produzida) durante as fases de produção, recuperação e transporte de petróleo bruto abriga micro-organismos (anaeróbios, facultativos ou aeróbios) que compromete a integridade de diversos setores na indústria do petróleo (1-2). As bactérias redutoras de sulfato são as bactérias mais estudadas na indústria do óleo e gás, mas também podem ser encontradas bactérias precipitantes do ferro, bactérias oxidantes do enxofre, bactérias produtoras de ácido, *Bacillus spp.* e *Archaea* (3). A adesão dos micro-organismos na estrutura interna de tubulações de petróleo favorece a formação dos biofilmes. Dentro dos biofilmes são produzidos metabólitos microbianos (enzimas, exopolissacarídeos, ácidos orgânicos e inorgânicos) que afetam as reações químicas na superfície do metal (4-5). Consequentemente, ocorre a dissolução do metal e a formação de produtos de corrosão (6). Outros constituintes presentes na água produzida são compostos inorgânicos existindo como ânions (cloreto, sulfato, sulfeto, carbonato, bicarbonato, nitrato e nitrito) e cátions (sódio, cálcio, potássio, magnésio, ferro, alumínio, boro, bário, cobre, lítio, zinco, titânio, manganês e outros tóxicos como cádmio, cromo, chumbo, mercúrio, arsênio, estrôncio e berílio) dissolvidos (7). O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento da corrosão do aço de baixa liga e alta resistência (API 5L X80) em sistemas com água produzida contendo ou não micro-organismos por testes eletroquímicos. As reações eletroquímicas nos cupons de aço carbono API 5L X80 foram caracterizadas por Potencial de Circuito Aberto (PCA), Curvas de Polarização (CP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). A superfície dos cupons foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado a Espectroscopia de Energia Dispersiva.

Metodologia

Material

Foram utilizados cupons de aço carbono API 5L X80 com dimensões de 10 mm x 10 mm x 5 mm. Os mesmos foram soldados com fio de cobre e embutidos em resina acrílica, apresentando uma área exposta de 100 mm², conforme a Figura 1. Em seguida, os cupons foram lixados (#220, #400, #600 e #800) e polidos com pasta de diamante de 3 µm e 1 µm. Posteriormente, os mesmos foram lavados com água destilada, álcool isopropílico e acetona.

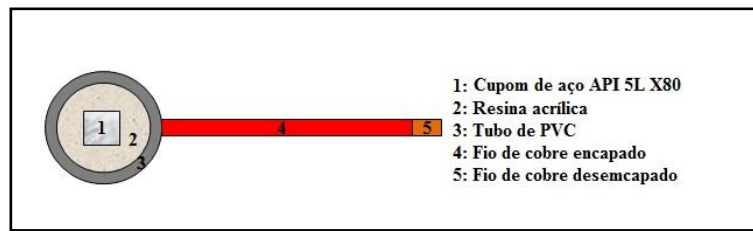


Figura 1 - Esquema representativo dos cupons de aço API 5L X80

Composição química e análise metalográfica

Os cupons de aço API 5L X80 apresentaram a seguinte composição em percentual de massa: **C** 0,08%, **Si** 0,30%, **Mn** 1,82%, **P** 0,009%, **S** 0,001%, **Cr** 0,17%, **Ni** 0,01%, **Mo** 0,20%, **Cu** 0,01%, **Al** 0,037%, **V** 0,024%, **W** 0,003%, **Ti** 0,021%, **Nb** 0,081% e balanço de **Fe**. Após o lixamento e polimento do cupom, o mesmo teve sua microestrutura revelada com solução nital a 3% por 10 s. Em seguida, o cupom foi analisado por microscopia óptica.

Fluido do teste

O meio de teste foi a água produzida da extração de petróleo nas condições: não esterilizada (como recebida da refinaria) e esterilizada. Para o sistema de água produzida não esterilizada foram realizadas análises físico-químicas e microbiológicas na amostra de água produzida como recebida da refinaria. Foram avaliados os seguintes parâmetros físico-químicos: pH, salinidade, cloretos, sulfatos, sulfetos e ferro dissolvido. Os principais grupos de microorganismos plancetônicos foram quantificados pelas técnicas Unidade Formadores de Colônia (UFC) (bactérias aeróbias totais e precipitantes do ferro) e Número Mais Provável (NMP) (bactérias anaeróbias totais, aeróbias e anaeróbias produtoras de ácidos e redutoras de sulfato (BRS)). Para o sistema de água produzida esterilizada, uma amostra de água produzida não esterilizada foi filtrada em membranas de 0,2 μm e adicionado 1 mg/L de hipoclorito de sódio, sendo posteriormente inserida no sistema estéril.

Ensaio eletroquímicos

O Potencial de Circuito Aberto (PCA), a Curva de Polarização (CP) e a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram medidos ao longo de 24 horas, após 24 horas e após 30 dias, respectivamente, em água produzida esterilizada e não esterilizada. As medidas foram efetuadas em uma célula eletroquímica contendo três eletrodos acoplados ao potenciostato AUTOLAB PGSTAT 100N. A célula eletroquímica foi composta pelo eletrodo de trabalho (cupom de aço API 5L X80), eletrodo de referência de Ag/AgCl, KCl (sat) e o contra-eletrodo de platina. As curvas de polarização foram obtidas através da variação do potencial na faixa entre -0,4 V e +0,4 V vs Ag/AgCl, em relação ao potencial de corrosão, com uma velocidade de varredura de 0,3330 mV/s. Para obtenção dos dados de impedância foi utilizada uma faixa de frequência entre 0,01 Hz e 100,000 Hz, com amplitude de 10 mV.

Análise da superfície dos cupons

A superfície dos cupons de aço API 5L X80 após os ensaios eletroquímicos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura acoplado a espectroscopia de energia dispersiva. Em seguida, os cupons foram analisados por MEV/EDS HITACHI TM 3000.

Resultados e discussão

Análise metalográfica

A Figura 2 apresenta a microestrutura dos cupons de aço API 5L X80 consistindo de ferrita acicular e perlita.

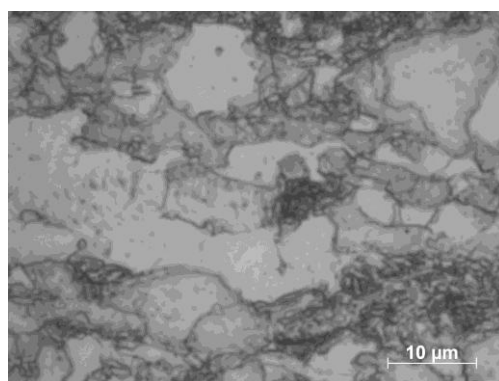


Figura 2 – Micrografia do aço API 5L X80 com aumento de 1000x

Análises físico-químicas e microbiológicas

A Tabela 1 apresenta os resultados das análises físico-químicas realizadas na água produzida não esterilizada. A Tabela 2 apresenta a concentração celular dos principais grupos de microorganismos planctônicos na água produzida não esterilizada.

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos analisados na água produzida

Parâmetros	Resultados
pH	6,82
Salinidade	88,7 mg/L
Cloretos	56,28 mg/L
Sulfatos	230 mg/L
Sulfeto total	0,6 mg/L
Ferro dissolvido	5,78 mg/L

Tabela 2 – Micro-organismos planctônicos na água produzida

Grupo de micro-organismos	Concentração celular
Aeróbias totais	$1,27 \times 10^4$ UFC/mL
Anaeróbias totais	$1,10 \times 10^3$ NMP/mL
Aeróbias produtoras de ácidos	$7,00 \times 10^0$ NMP/mL
Anaeróbias produtoras de ácidos	$2,5 \times 10^2$ NMP/mL
Precipitantes do ferro	*
BRS	$4,5 \times 10^3$ NMP/mL

*Não detectado

As bactérias aeróbias totais foi o grupo microbiológico planctônico que estava em maior concentração celular na água produzida ($1,27 \times 10^4$ UFC/mL), seguido das BRS e bactérias anaeróbias totais ($4,5 \times 10^3$ NMP/mL e $1,10 \times 10^3$ NMP/mL, respectivamente). O teor de sulfato (230 mg/L) provavelmente contribuiu para a sobrevivência das BRS planctônicas nesse meio. Foi observado um baixo teor de ferro (5,8 mg/L) na água produzida, provavelmente isso cooperou para a não detecção das bactérias precipitantes do ferro planctônicas.

Análise da superfície dos cupons

As micrografias e os gráficos da análise por EDS da superfície dos cupons de aço API 5L X80 expostos à água produzida não esterilizada e água produzida esterilizada com hipoclorito de sódio estão apresentadas nas Figuras 3 e 4.

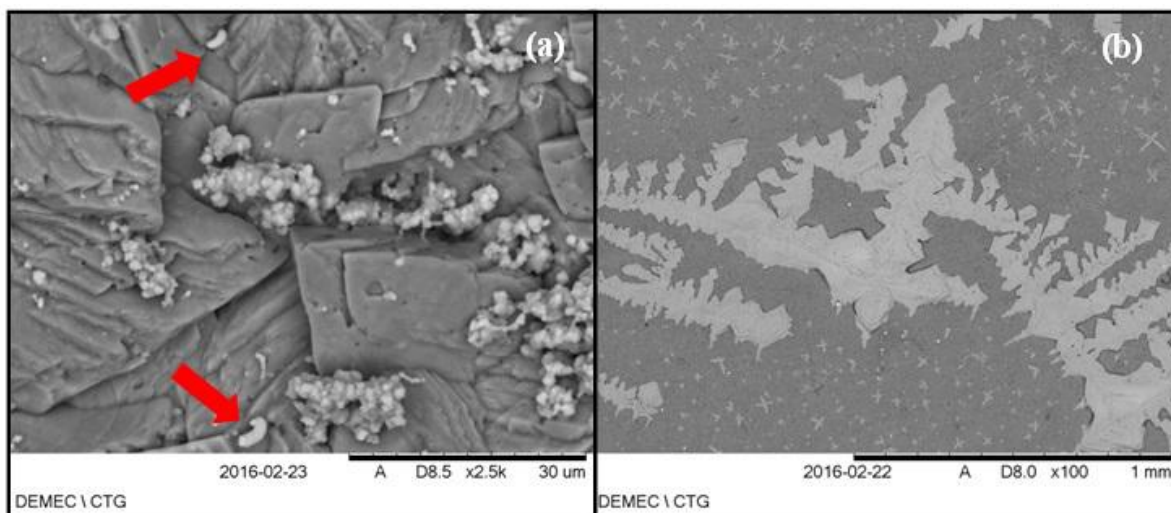


Figura 3 – Micrografias da superfície dos corpos de prova após exposição aos sistemas de água produzida (a) não esterilizada e (b) esterilizada

A Figura 3 (a) mostra bactérias (setas vermelhas), substâncias poliméricas extracelulares produzidas pelos micro-organismos e produtos de corrosão aderidos na superfície dos cupons em contato com a água produzida não esterilizada. A Figura 3 (b) mostra cristais de sais aderidos não homogeneamente na superfície dos cupons expostos ao sistema de água

produzida esterilizada com hipoclorito de sódio. Liu e colaboradores (8) analisando por MEV cupons de aço carbono Q235 em água produzida contendo CO_2 e bactérias oxidantes do ferro identificaram bactérias sésseis aderidas na superfície.

A Figura 4 (a) apresenta a análise por EDS da superfície exposta ao sistema de água produzida composto por Fe, Ca, Cl, Mn e Na. O Fe é provavelmente oriundo dos produtos de corrosão de óxidos e hidróxidos de ferro, o Ca, o Cl e o Na são provenientes dos sais dissolvidos e o Mn da composição química do aço API 5L X80. A análise por EDS da superfície exposta ao sistema de água produzida esterilizada com hipoclorito de sódio está apresentada na Figura 4 (b), que é composta por Ca, Cl, O, Mg, Na e Si. As reações de oxidação na superfície do metal é confirmada pela presença de O, o Mg e os outros sais citados acima são provenientes da água produzida e o Si é o oriundo da composição química do aço API 5L X80.

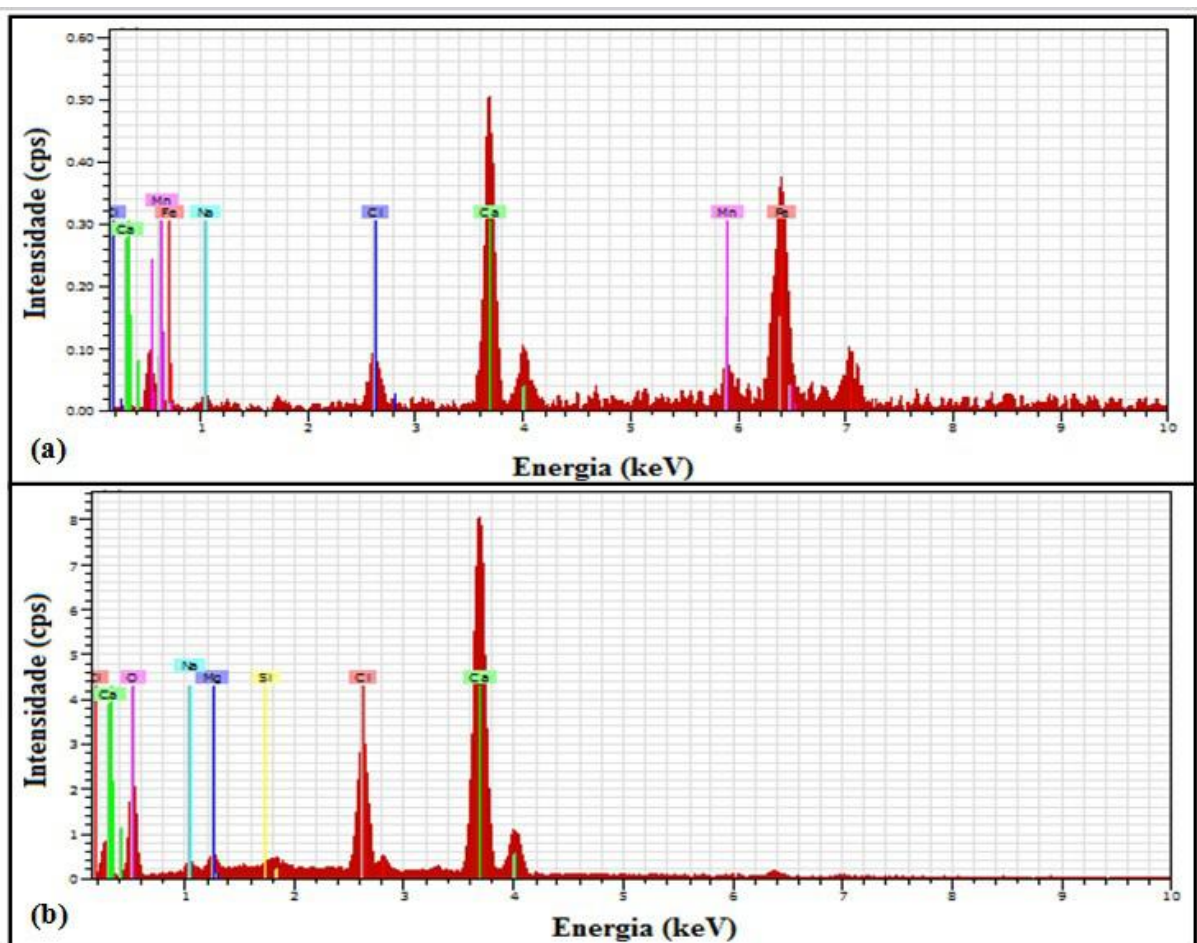


Figura 4 – Gráficos da análise por EDS dos corpos de prova após exposição aos sistemas de água produzida (a) não esterilizada e (b) esterilizada com hipoclorito de sódio.

Ensaio eletroquímico

O gráfico de potencial (E) versus o tempo, nos sistemas de água produzida não esterilizada (com micro-organismos) e água produzida esterilizada adicionada de hipoclorito de sódio (sem micro-organismos) é apresentado na Figura 5 (a). As curvas de PCA foram diferentes. Os resultados mostraram que no sistema de água produzida não esterilizada o potencial

estabilizou em um menor tempo quando comparado com o sistema de água produzida esterilizada com hipoclorito de sódio. Este comportamento foi observado nos primeiros 10.000 s, indicando que a presença dos micro-organismos possivelmente formou um filme na superfície do metal que estabilizou a dupla camada elétrica. No sistema de água produzida esterilizada com hipoclorito de sódio houve uma maior variação no valor do potencial devido à ausência de biofilme. Este comportamento sugere que a falta do biofilme permite uma maior difusão dos íons na solução, conseqüentemente esta dupla camada elétrica não ficará estável se comparada à dupla camada elétrica do sistema com a presença do biofilme.

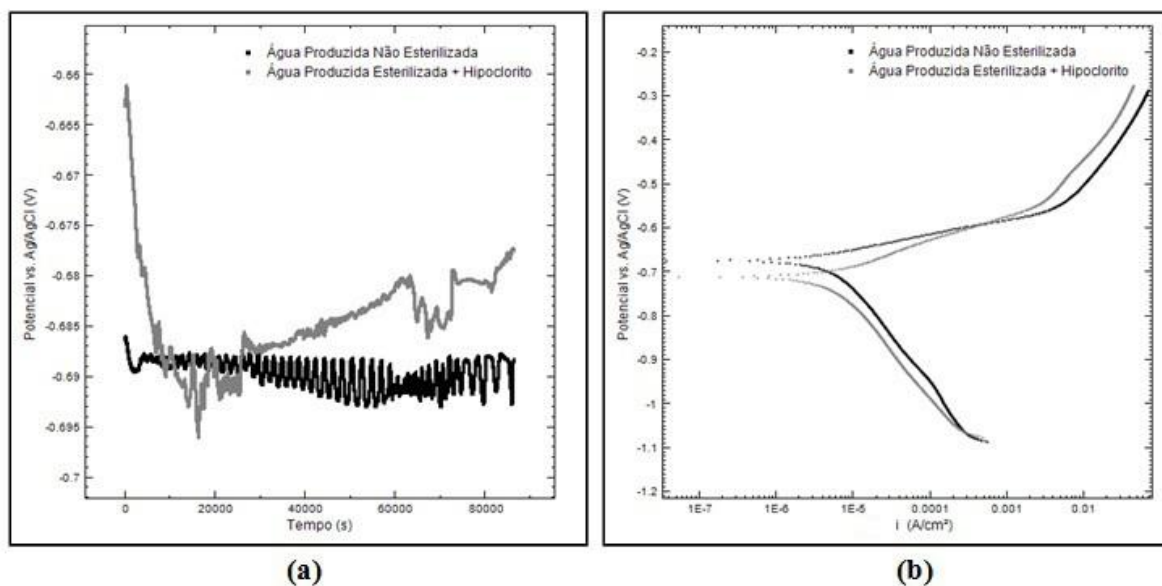


Figura 5 – Gráficos: (a) Potencial de Circuito Aberto e (b) Curvas de Polarização, nos sistemas de água produzida não esterilizada e água produzida esterilizada + hipoclorito de sódio

As curvas de polarização após 24 horas de exposição aos sistemas de água produzida não esterilizada e água produzida esterilizada adicionada de hipoclorito de sódio estão apresentadas na Figura 5 (b). O sistema de água produzida não esterilizada apresentou um maior crescimento na corrente anódica em relação ao sistema de água produzida esterilizada com hipoclorito de sódio.

Este resultado sugere que ocorreu a formação de uma possível camada protetora (biofilme) na superfície do metal exposta à água produzida não esterilizada. A formação deste biofilme dificultou a passagem da corrente anódica devido aos constituintes que oferecem ao eletrodo maior resistência à passagem da corrente elétrica.

Na Figura 6 estão apresentados os gráficos de Nyquist e Bode Fase da EIE após 30 dias de exposição aos sistemas de água produzida não esterilizada e água produzida esterilizada adicionada de hipoclorito de sódio.

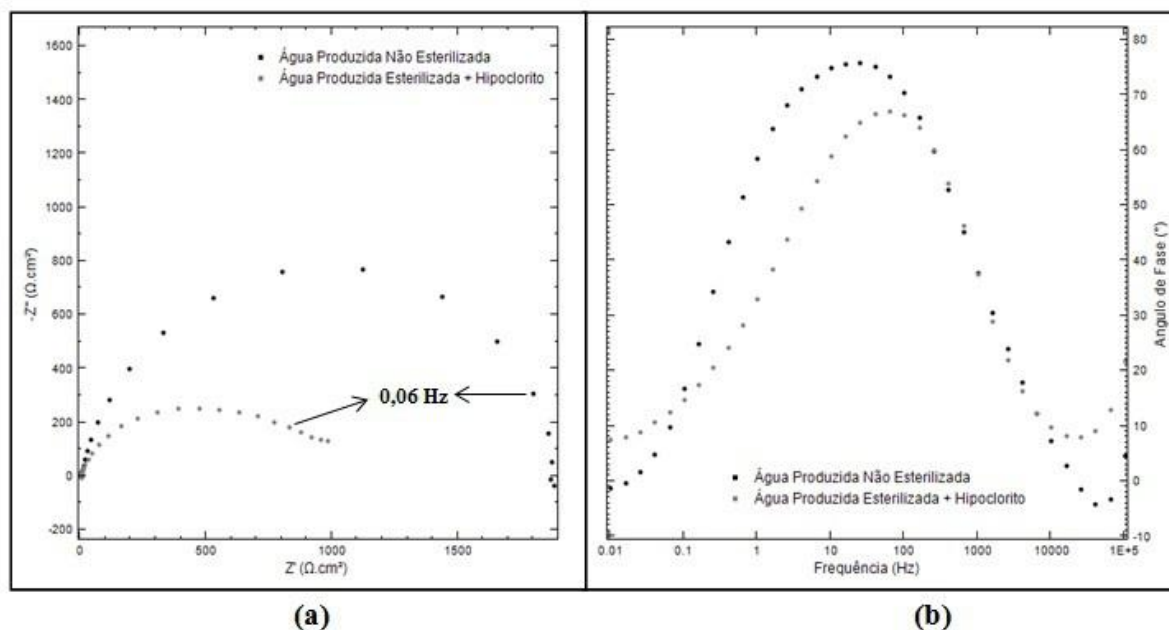


Figura 6 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica nos sistemas de água produzida não esterilizada e água produzida esterilizada + hipoclorito de sódio. Gráficos: (a) Nyquist e (b) Bode Fase

Os resultados do gráfico de Nyquist mostram que o diâmetro do semicírculo do sistema com micro-organismos foi maior em relação ao sistema sem micro-organismos indicando provavelmente proteção do metal ocasionada pela formação do biofilme e produtos de corrosão após os 30 dias de exposição. Os micro-organismos produzem substâncias poliméricas extracelulares dentro dos biofilmes que atuam como barreira química contra a difusão de substâncias na superfície metálica (9).

No sistema sem micro-organismos houve uma menor resistência à transferência de carga, provavelmente pela não formação do biofilme na superfície do eletrodo, tornando-a mais exposta aos sais dissolvidos presentes na água produzida esterilizada. A presença destes sais é confirmada pela análise de EDS da superfície do cupom que mostra Ca, Cl, O, Mg e Na (Figura 4 (b)). Este resultado também está de acordo com o gráfico Bode Fase apresentado na Figura 6 (b).

AlAbbas e colaboradores (4) investigaram através das técnicas eletroquímicas de PCA e EIE, o comportamento do aço API 5L X80 com e sem bactérias redutoras de sulfato provenientes da água produzida da extração de petróleo. O gráfico do potencial de circuito aberto mostrou que o crescimento das bactérias aumentou o potencial para valores positivos e aumentou a dissolução do ferro no sistema biótico, enquanto no sistema abiótico o potencial variou pouco permanecendo mais estável devido ao acúmulo de constituintes do meio na superfície do metal. Os ensaios de EIE mostraram que tanto no sistema biótico quanto no abiótico houve uma diminuição na magnitude do circuito capacitivo à medida que aumenta o tempo de exposição. No sistema biótico aumentou a corrosão devido à formação de biofilme, sulfeto de ferro e. No sistema abiótico ocorreu devido à formação de uma fina camada constituída por cloreto de sódio, sulfeto, potássio e compostos a base de carbono.

Conclusões

Neste estudo foi investigada, por ensaios eletroquímicos, a influência dos micro-organismos presentes na água produzida da extração de petróleo na corrosão do aço API 5L X80. As

bactérias aeróbias e anaeróbias (totais e produtoras de ácidos) planctônicas e redutoras de sulfato (BRS) planctônicas foram isoladas da água produzida não esterilizada. As bactérias precipitantes do ferro planctônicas não foram detectadas pelo método de contagem utilizado. As análises por MEV revelaram a presença de bactérias, EPS e produtos de corrosão no sistema de água produzida não esterilizada, e sais no sistema de água produzida esterilizada com hipoclorito de sódio. As análises por EDS confirmaram a presença de elementos constituintes dos sais dissolvidos e de produtos de corrosão. A formação do biofilme modificou as reações eletroquímicas na superfície metálica confirmada através das técnicas eletroquímicas.

Referências bibliográficas

- (1) Kaur, G., Mandal, A. K., Nihlani, M. C., Lal, B. Control of sulfidogenic bacteria in produced water from the Kathloni oilfield in northeast India. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 63, p. 151-155, Oct. 2008.
- (2) Rodrigues, T., de Oliveira, A., Coutinho, D., Guerreiro, L., Galvão, M., Souza, P., Charret, S., de Oliveira, V., Lutterbach, M. Diversidade de microrganismos relacionados com a biocorrosão no sistema óleo e gás. **Corrosão Proteção de Materiais**. Portugal, v. 32, n. 4, p. 100-104, Outubro 2013.
- (3) Albuquerque, A. C., Andrade, C., Neves, B. Biocorrosão – Da integridade do biofilme à integridade do material. **Corrosão e Proteção dos Materiais**. Portugal, v. 33, n. 1-2, p. 18-23, julho 2013.
- (4) AlAbbas, F. M., Williamson, C., Bholá, S. M., Spear, J. R., Olson, D. L., Mishra, B., Kakpovbia, A. E. Influence of sulfate reducing bacterial biofilm on corrosion behavior of low-alloy, high-strength steel (API-5L X80). **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 78, p. 34-42, Oct. 2012.
- (5) Beech, I. B., Gaylarde, C. C. Recent advances in the study of biocorrosion – An overview. **Revista de Microbiologia**. São Paulo, v. 30, p. 177-190, July/Sept. 1999.
- (6) Videla, H.A. **Biocorrosão, biofouling e biodeterioração de materiais**, 1. ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 2003. 148 p.
- (7) Munirasu, S., Haija, M. A., Banat, F. Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment – A review. **Process Safety and Environmental Protection**. v. 100, p. 183-202, Jan. 2016.
- (8) Liu, H., Gu, T., Zhang, G., Wang, W., Dong, S., Cheng, Y., Liu, H. Corrosion inhibition of carbon steel in CO₂-containing oilfield produced water in the presence of iron-oxidizing bacteria and inhibitors. **Corrosion Science**. v. 105, p. 149-160, Jan, 2016.
- (9) Dall’Agnol, L. T., Cordas, C. M., Moura, J. J. G. Influence of respiratory substrate in carbon steel corrosion by a Sulphate Reducing Prokaryote model organism. **Bioelectrochemistry**. v. 97, p. 43-51, Oct, 2013.