

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).

## O efeito da alta concentração de cloreto na corrosão pelo CO<sub>2</sub>

Tatiana C. Almeida<sup>a</sup>, Paulo M. P. Cysne<sup>b</sup>, Pedro V. G. Silva<sup>b</sup>,  
Rafael F. Garcia<sup>b</sup>, Merlin C. E. Bandeira<sup>c</sup>, Oscar R. Mattos<sup>d</sup>

### Abstract

The effect of salt concentration was investigated on general CO<sub>2</sub> corrosion of X65 carbon steel. The corrosion process was monitored by weight loss and potentiodynamic sweeps for NaCl (0,1;3 and 10)wt% at pH 4, 22°C keeping dissolved CO<sub>2</sub> concentration constant. Experiments were performed in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions maintaining the same ionic strength as brine in order to evaluate the chloride or sulfate influence on corrosion. Experimental results showed different behaviors for carbon steel corrosion in chloride and sulfate environments. The weight loss in NaCl slowed down in concentrations  $\geq 3$  wt%. The weight loss in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enhanced with increasing salt concentration. That result was supported by an increase in cathodic current density when sodium sulfate concentration was increased.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> corrosion, carbon steel, salt concentration, weight loss, electrochemical tests

### Resumo

O efeito da concentração salina foi investigado na corrosão uniforme do aço carbono X65 em meios contendo CO<sub>2</sub>. O processo de corrosão foi monitorado através de ensaios de perda de massa e de polarização linear conduzidos em concentrações de NaCl 0,1%, 3% e 10% m/v em pH 4, à 22°C mantendo constante a concentração de CO<sub>2</sub> dissolvido. Ensaios em soluções de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com mesma força iônica que as soluções de cloreto também foram realizados a fim de avaliar a influência dos ânions cloreto e sulfato nessa corrosão. Resultados experimentais mostraram comportamentos distintos para a corrosão do aço carbono em meio de cloreto e sulfato. Em NaCl, a perda de massa diminuiu em concentrações  $\geq 3\%$  m/v. Em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a perda de massa aumentou com o aumento da concentração salina. Esse resultado foi corroborado por um aumento na densidade de corrente catódica à medida que se aumentava a concentração de sulfato de sódio.

**Palavras-chave:** corrosão pelo CO<sub>2</sub>, aço carbono, concentração salina, perda de massa, técnicas eletroquímicas.

<sup>a</sup>Aluna de Doutorado-LNDC/COPPE/UFRJ

<sup>b</sup>Aluno de Graduação- LNDC/Escola Politécnica/UFRJ

<sup>c</sup>Dra., Pesquisadora -LNDC/COPPE/UFRJ

<sup>d</sup>Dr., Professor Titular -LNDC/COPPE/UFRJ

---

## Introdução

---

A corrosão pelo CO<sub>2</sub> é um problema real na indústria petrolífera e atua degradando os materiais metálicos empregados na exploração, transporte e produção de petróleo. No Brasil, a maior parte das reservas de petróleo e gás está em campos marítimos, em condições que incluem elevada concentração de cloreto de sódio podendo alcançar até 25% m/v nos campos pré-sal e alto teor de gases corrosivos como o H<sub>2</sub>S e o CO<sub>2</sub>. A chamada corrosão pelo CO<sub>2</sub>, também conhecida como “sweetcorrosion”, é um processo complexo e que é afetado por diversos parâmetros como pressão total, pH, temperatura, concentração salina e pressão parcial de CO<sub>2</sub>, (1) o que torna ainda mais difícil a construção de modelos mais precisos utilizados na predição da corrosão.

O efeito dos íons cloreto na corrosão do aço carbono em meios contendo CO<sub>2</sub> é abordado mais comumente na literatura em função da sua influência na corrosão localizada. (2-4) Neste caso a corrosão está associada com a formação seguida de uma deterioração localizada da camada de carbonato de ferro (FeCO<sub>3</sub>) na superfície do aço. Essa camada é um subproduto do processo de corrosão que ocorre quando a concentração de íons Fe<sup>2+</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> excede o limite de solubilidade e precipita na forma de FeCO<sub>3</sub>. Essa reação ocorre preferencialmente em meios alcalinos, onde a concentração de carbonato é maior e a solubilidade do carbonato de ferro (II) é menor, e em condições experimentais que incluem elevada pressão parcial de CO<sub>2</sub> e elevada temperatura. (1,5) A influência da concentração de cloreto na corrosão do aço em meios contendo CO<sub>2</sub> também foi tema de estudos com foco na corrosão localizada. (2, 6)

O efeito da concentração de NaCl na corrosão generalizada em soluções saturadas com CO<sub>2</sub> em baixa temperatura foi investigado pela primeira vez por Fang *et al.* (7) Variando a concentração de NaCl de 3% m/v a 25% m/v em pH 4 e à 5°C, os autores observaram através de medidas potenciodinâmicas e RPL uma diminuição não linear na taxa de corrosão com o aumento da concentração de sal. Em trabalho posterior, Fang *et al.* (8) apresentaram novos resultados à 20°C, dessa vez incluindo ensaios de perda de massa onde a mesma tendência foi observada.

Neste trabalho, o efeito da concentração salina na corrosão uniforme do aço carbono é investigado nas soluções de NaCl (0,1% m/v - 10% m/v) fixando a concentração de CO<sub>2</sub> dissolvido através da variação da pressão parcial desse gás à 22°C. Ensaios em soluções de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com mesma força iônica das soluções de cloreto de sódio citadas anteriormente também foram realizados a fim de avaliar a existência de alguma influência dos ânions cloreto e sulfato nessa corrosão.

---

## Metodologia

---

### *Ensaios de perda de massa*

Os ensaios de perda de massa foram conduzidos de acordo com o procedimento ASTM G1 (9) em autoclave de 2,2 L equipada com um sistema de controle de nível usado para renovar a solução. Através deste sistema, em média 50 L de solução foram usados para manter o pH dentro da faixa de 3,91 a 4,25. O tempo de ensaio foi de 64 horas. Os ensaios foram realizados na ausência de oxigênio e à 22°C. As amostras utilizadas foram usinadas a partir do aço carbono API 5L X65 com dimensões de (20 x 13 x 13) mm. Os corpos de prova foram preparados antes do ensaio de perda de massa através de acabamento mecânico utilizando

lixas de SiC, na sequência, variando de 400 a 1200 (tamanho de grão). Em seguida os corpos de prova foram lavados com água destilada, secados com acetona grau analítico e mantidos sob vácuo e temperatura ambiente até o momento de iniciar o ensaio.

### *Polarização linear*

Os ensaios de polarização foram conduzidos à temperatura de 22°C, em uma célula de teste com capacidade de 0,5 L usando um sistema de três eletrodos com contra eletrodo de platina, eletrodo de trabalho de disco rotatório feito de aço carbono API 5L X65 e eletrodo de referência de sulfato mercurioso (-0,64 vs EPH). Os ensaios foram realizados na ausência de oxigênio. Antes da imersão na solução de teste, os corpos de prova passaram por acabamento com SiC com tamanhos de grão variando de 400 a 600. Em seguida os corpos de prova foram lavados com água destilada, secados com acetona grau analítico e mantidos sob vácuo e temperatura ambiente até o momento de iniciar o ensaio. A medida de polarização foi iniciada após a medida de potencial de circuito aberto (OCP) para se determinar o potencial de corrosão. As curvas depolarização foram realizadas com velocidade de varredura de 0,125mV/s para se obter uma curva de polarização quase-estacionária. A velocidade de rotação do eletrodo foi de 1000 rpm. A queda ôhmica foi corrigida, com base em medidas de impedância eletroquímica realizadas previamente.

### *Solução de ensaio*

As soluções de ensaio foram NaCl 0,1%, 3% e 10% m/v e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,08%, 3,12% e 12% m/v. A concentração de CO<sub>2</sub> foi mantida constante em 675 mg/L para todos os ensaios. Isso foi feito variando a pressão parcial de CO<sub>2</sub> e mantendo a temperatura constante em 22°C e pH 4. Os dados das soluções de testes são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1 - Parâmetros das soluções de teste**

Força iônica (mmol/mol)	Concentração NaCl (% m/v)	Concentração Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% m/v)	Condutividade (mS/cm)
0,31	0,1	0,08	2
9,09	3	3,18	25
29	10	12	33

## **Resultados e discussão**

A constante de solubilidade do CO<sub>2</sub> é uma função da temperatura (T) e da força iônica (I) conforme equação proposta por Oddo e Tomson: (10)

$$pK_H = 2,27 + 5,65 \cdot 10^{-3}T_f - 8,06 \cdot 10^{-6}T_f^2 + 0,075I \quad (1)$$

Em que K<sub>H</sub> é a constante de Henry, T<sub>f</sub> é a temperatura em graus Fahrenheit e I é a força iônica ( $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$ ) para z<sub>i</sub>= carga das espécies e c= concentração molar.

Baseado na Equação 1 e no conceito de força iônica, sais dissolvidos reduzem a solubilidade dos gases. Essa relação conduz a um pensamento natural de que soluções com maiores concentrações de NaCl devem ser menos corrosivas, já que, a solubilidade do dióxido de carbono diminui com o aumento da concentração salina. Essa relação foi confirmada por Fang et al. (7,8), que em seus resultados mostraram que a taxa de corrosão do aço carbono em soluções saturadas com CO<sub>2</sub> diminui à medida que a concentração de NaCl aumenta de 3% para 20% m/v. Entretanto para se avaliar um possível efeito do sal, é fundamental manter fixa a concentração de CO<sub>2</sub> para eliminar os efeitos desta variável, o que até este trabalho, não havia sido considerado em nenhum material da literatura disponível.

Os resultados dos ensaios de perda de massa em soluções de NaCl com concentrações 0,1%, 3% e 10% m/v e em água destilada mantendo para todos os meios a concentração de CO<sub>2</sub> dissolvido constante em 675 mg/L são apresentados na Figura 1. A perda de massa em água destilada apresentou um valor muito próximo da perda de massa em NaCl 0,1% m/v, sendo levemente maior em solução salina devido a um aumento na condutividade da solução (Tabela 1), o que favoreceu a mobilidade dos íons e consequentemente o transporte iônico. Os resultados de perda de massa para o aço imerso em solução com força iônica 0,31 mmol/mol, foram próximos para as soluções de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (5 mg/cm<sup>2</sup>) e NaCl (4,25 mg/cm<sup>2</sup>). Esse comportamento parece razoável, já que, mantendo constantes a concentração de CO<sub>2</sub> dissolvido e a temperatura, ao utilizar como parâmetro de comparação a força iônica das soluções, foi possível eliminar o efeito da identidade dos íons. Além de todas essas considerações, Barcia e Mattos (11) mostraram que em pH 4 os ânions não desempenham um papel relevante no mecanismo de dissolução do ferro em meio ácido.

A resposta do sistema em relação ao aumento da força iônica, lembrando que a concentração de CO<sub>2</sub> foi mantida em 675 mg/L, foi no sentido de diminuir a corrosão do aço carbono em soluções de NaCl mais concentradas. A perda de massa do aço carbono reduziu praticamente à metade com o aumento da força iônica nessas soluções. A perda de massa passou de 4,25 mg/cm<sup>2</sup> em solução 0,1% m/v para 2 mg/cm<sup>2</sup> e 2,34 mg/cm<sup>2</sup> em soluções 3% e 10% m/v respectivamente. Esses resultados podem indicar que há uma quantidade crítica de NaCl em que a corrosão do aço em meios contendo CO<sub>2</sub> será mais intensa, no caso das concentrações estudadas, 0,1% m/v. Em concentrações de cloreto de sódio  $\geq 3\%$  m/v é possível que as interações coulômbicas comecem a afetar o processo corrosivo.

A Figura 2 apresenta os resultados de perda de massa do aço carbono X65 imerso em água destilada e em soluções de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com concentrações 0,08%, 3,18% e 12% m/v, com mesma força iônica que as soluções de NaCl 0,1%, 3% e 10% m/v nesta ordem, mantendo para todos os meios a concentração de CO<sub>2</sub> dissolvido constante em 675 mg/L e a temperatura em 22°C. A perda de massa do aço nas soluções de sulfato de sódio apresentou um comportamento linear, no qual a perda de massa aumentou com o aumento da força iônica (Fig.3). Esse comportamento é bastante distinto daquele em solução de NaCl, entretanto coerente, já que, a curva catódica também aumenta com o aumento da concentração de sulfato de sódio como pode ser visto na Figura 4. As razões para isso ainda não são claras, mas indica que em meio de sulfato de sódio, de alguma forma, a reação de evolução de hidrogênio é acelerada à medida que a concentração deste sal aumenta. As curvas de polarização linear do aço carbono X65 em NaCl não apresentaram essa variação no ramo catódico. É necessário buscar um melhor entendimento para este comportamento, através de estudo complementar envolvendo conceitos de hidratação do ânion sulfato em relação ao ânion cloreto. Há indícios de que existe uma maior facilidade do H<sup>+</sup> se desprender do eletrodo em soluções de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Isso fica

claro com os resultados de perda de massa e, sobretudo com os valores de densidade de corrente catódica mais elevados. Vale ressaltar que o efeito do sal na solubilidade da camada de carbonato de ferro (II) e na corrosão localizada não foi abordado neste trabalho, já que, as condições experimentais utilizadas não favorecem a formação dessa camada.

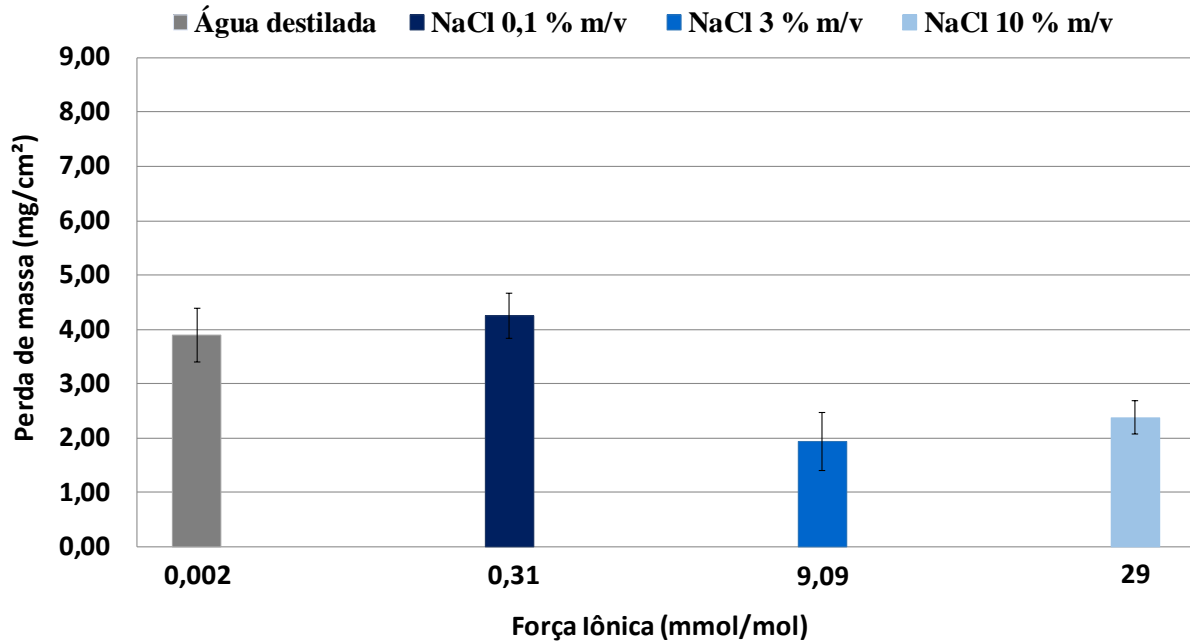


Figura 1- Resultados dos ensaios de perda de massa para o aço carbono X65 em água e em soluções de NaCl com diferentes forças iônicas mantendo constante a concentração de CO<sub>2</sub> dissolvido.

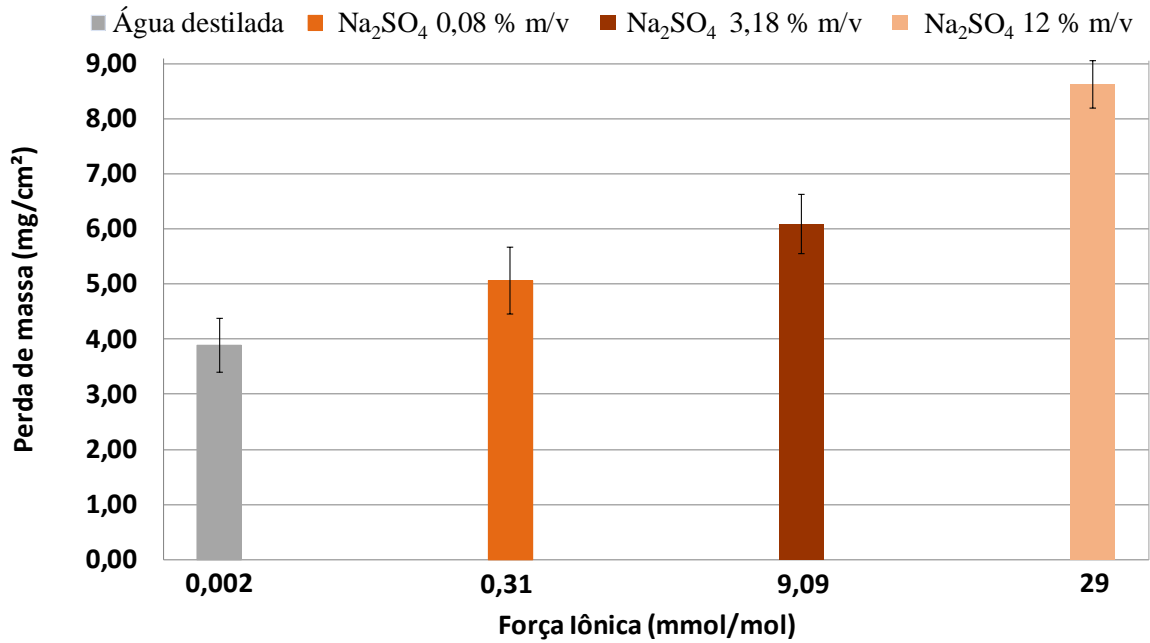


Figura 2 - Resultados dos ensaios de perda de massa para o aço carbono X65 em água e em soluções de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com diferentes forças iônicas mantendo constante a concentração de CO<sub>2</sub> dissolvido.

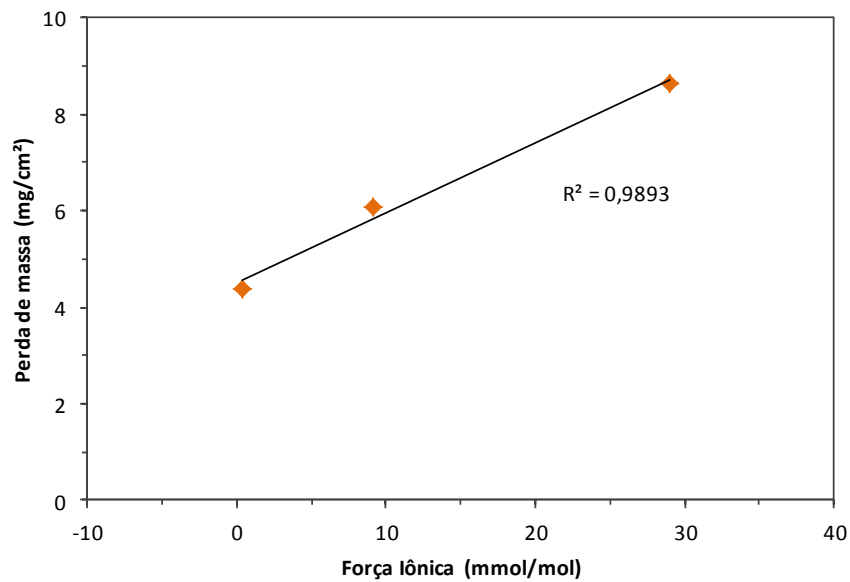


Figura 3 - Resultados de perda de massa para o aço carbono X65 em soluções de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com diferentes forças iônicas.

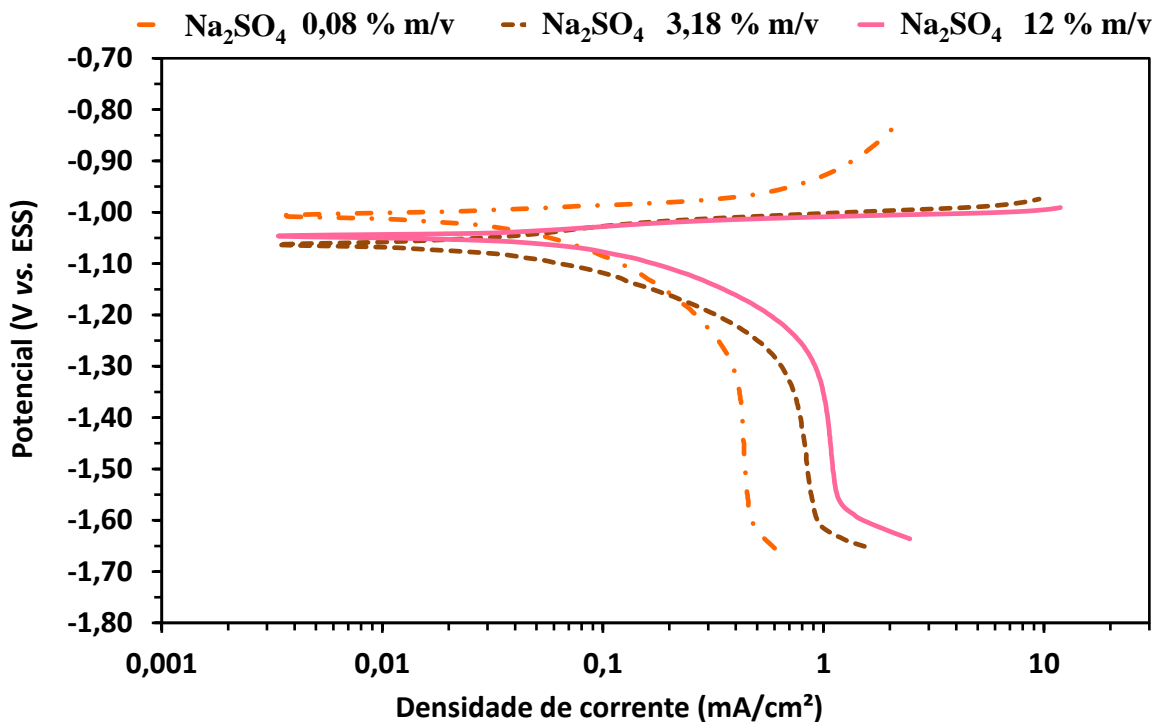


Figura 4 - Curva de polarização linear para o aço carbono X65 em diferentes concentrações de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  em pH 4.

## Conclusões

A corrosão generalizada do aço carbono X65 em meios contendo  $\text{CO}_2$  apresentou comportamentos distintos em soluções de cloreto e sulfato. Em  $\text{NaCl}$ , a perda de massa reduziu à metade em concentrações  $\geq 3\%$  m/v em comparação com soluções menos concentradas. Em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a perda de massa aumentou com o aumento da concentração salina. Esse resultado foi bastante coerente com as curvas de polarização linear, que apresentaram densidades de corrente catódica mais elevadas para concentrações de sulfato de sódio maiores. As razões para isso ainda não são claras, mas indica que em meio de sulfato de sódio, de alguma forma, a reação de evolução de hidrogênio é favorecida à medida que a concentração deste sal aumenta. Não foi detectada corrosão localizada nessas condições estudadas.

## Referências bibliográficas

- (1) NESIC, S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines - A review, **CORROSION Science**, v. 49, p. 4308–4338, July 2007.
- (2) SUN, Y.; GEORGE, K.; NESIC, S. The effect of  $\text{Cl}^-$  and acetic acid on localized  $\text{CO}_2$  corrosion in wet gas flow. **CORROSION/2003**, paper no. 3327, (Houston, TX: NACE International, 2003).
- (3) GAO, X.; BROWN, B.; NESIC, S. Effect of chloride on localized corrosion initiation of carbon steel in a  $\text{CO}_2$  aqueous environment. **CORROSION/2014**, paper no. 3880, (Houston, TX: NACE International, 2014).

- 
- (4) PESSU, F.; BARKER, R.; NEVILLE, A. The influence of pH on localized corrosion behavior of X65 (UNS K03014) carbon steel in CO<sub>2</sub>-saturated brines. **CORROSION/2015**, paper no. 5584, (Houston, TX: NACE International, 2015).
  - (5) NESIC, S.; NORDSVEEN, M.; STANGELAND, A. A Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Films - Part 2: A Numerical Experiment. **Corrosion Science**, v. 59, n. 6, p. 489-497, June 2003.
  - (6) JIANG, X.; NESIC, S.; KINSELLA, B.; BROWN, B.; YOUNG, D. Electrochemical investigation of the role of Cl<sup>-</sup> on localized carbon dioxide corrosion behavior of mild steel. **Corrosion Science**, v. 69, n. 1, p. 15-24, Jan 2013.
  - (7) FANG, H.; NESIC, S.; BROWN, B. General CO<sub>2</sub> corrosion in high salinity brines. **CORROSION/2006**, paper no. 6372, (Houston, TX: NACE International, 2006).
  - (8) FANG, H.; NESIC, S.; BROWN, B. High salt concentration effects on CO<sub>2</sub> corrosion and H<sub>2</sub>S corrosion. **CORROSION/2010**, paper no. 10276, (Houston, TX: NACE International, 2010).
  - (9) ASTM G1, Standard Practice for preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens (West Conshohocken, PA: ASTM).
  - (10) ODDO, J. E., TOMSON, M. B., Simplified Calculation of CaCO<sub>3</sub> Saturation at High Temperatures and Pressures in Brine Solutions, **Society of Petroleum Engineers**, v. 34, p. 1538-1590, 1982.
  - (11) BARCIA, O. E., MATTOS, O.R., The role of chloride and sulfate anions in the iron dissolution mechanism studied by impedance measurements, **Electrochimica Acta**, v.41, p.1003-1009, 1990.