

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).

## **Análise da corrosão do Aço API 5LX60 exposto a óleo cru e água do mar**

Felipe A. C. de Melo<sup>a</sup>, Magda R. S. Vieira<sup>b</sup>, Marcy V. C. Mârquez<sup>c</sup>, Tiago V. C. Silva<sup>d</sup>, Sara H. de Oliveira<sup>e</sup>; Severino L. Urtiga Filho<sup>f</sup>.

### **Abstract**

The industry is heavily affected by corrosive processes, with an emphasis on the oil sector, which has losses in the areas of extraction, transportation, storage and oil processing. This studied aims to evaluate the corrosion process of the API 5LX60 steel exposed to crude oil/sea water mixtures in static conditions for the simulation of storage conditions. Steel immersion tests were conducted in four different conditions: crude oil, sea water, oil and sea water mixtures in the proportions of 20 to 50 % over 45 days, where results obtained biweekly. To evaluate the corrosion process were performed mass loss tests; optic microscopy and scanning electron microscopy, to evaluate the morphology, the fortnightly periods. The results showed a higher corrosion rate for the system containing only water from the sea, there was no significant difference between the systems containing mixtures of oil and sea water in the proportions of 20 and 50 % and a small corrosion rate was also identified for the system containing only oil

**Keywords:** corrosion, API 5LX60 steel, oil industry.

### **Resumo**

O setor industrial é intensamente afetado por processos corrosivos, com destaque para a indústria de petróleo, que tem perdas nas áreas de extração, transporte, armazenamento e processamento. Este trabalho teve como objetivo avaliar o processo de corrosão do aço API 5LX60 exposto a misturas de óleo cru/água do mar em condições estáticas, simulando tanques de armazenamento. Foram realizados testes de imersão do aço em 4 diferentes condições: óleo cru, água do mar, misturas de óleo e água do mar nas proporções de 20 e 50 % em volume de água do mar, ao longo de 45 dias. Para avaliar o processo corrosivo foram realizados testes de perda de massa, análises de microscopias óptica e eletrônica de varredura, para avaliação da morfologia, nos períodos quinzenais. Os resultados mostraram uma maior taxa de corrosão para o sistema contendo apenas água do mar, não houve uma diferença significativa entre os sistemas contendo misturas de óleo e água do mar nas proporções de 20 e 50 %, e o sistema contendo apenas óleo apresentou a menor taxa de corrosão.

**Palavras-chave:** corrosão, aço API 5LX60, indústria petrolífera.

<sup>a</sup> Graduando em Engenharia de Materiais - UFPE

<sup>b</sup> Doutora-Professora/Pesquisador do Departamento de Engenharia Mecânica- UFPE

<sup>c</sup> Mestranda em Engenharia Mecânica - UFPE

<sup>d</sup> Graduando em Engenharia de Materiais - UFPE

<sup>e</sup> Doutora-Professora/Pesquisadora do Departamento de Engenharia Química- UFPE

<sup>f</sup> Doutor-Professor/Pesquisador do Departamento de Engenharia Mecânica - UFPE

---

## **Introdução**

---

A corrosão é um processo de deterioração de materiais, geralmente metálicos, que afeta suas propriedades pela ação química ou eletroquímica do meio. A redução da vida útil desses materiais pode ocasionar elevados custos e graves acidentes, tornando esse assunto de fundamental importância para os setores industriais (1).

De acordo com a WCO (World Corrosion Organization) os gastos mundiais com a corrosão, no ano de 2012, superaram a marca de 2,2 trilhões de dólares, o que representou cerca de 3 % do PIB mundial para aquele ano. Já no Brasil, segundo Viana (2), os gastos anuais com a corrosão foram estimados em cerca de 10 bilhões de dólares, valor equivalente a 3,5 % do PIB nacional. Tais valores apenas consideram gastos diretos com a corrosão, como materiais, equipamentos e serviços envolvidos nos reparos, não levando em conta danos ambientais, perdas de produção e acidentes relacionados aos problemas da corrosão. Ao mesmo tempo, especialistas concluíram que de 20 a 25 % de tais gastos poderiam ser evitados anualmente, desde que fossem utilizados materiais resistentes à corrosão e aplicadas medidas de proteção desde a fase de projeto até a manutenção.

Na indústria petrolífera durante a etapa de extração do petróleo, recuperação de poços e processos de separação podem-se encontrar produtos tais como água que é geralmente utilizada como fluido de injeção, podendo essa ser doce, água do mar ou mesmo água produzida, que corresponde à água extraída junto com o óleo, gases e sedimentos, os quais podem contribuir diretamente para intensificação do processo corrosivo (3). Tais produtos devem ser removidos, mediante os processos de separação para isolar o óleo e água, feitos através da decantação das fases, na qual se estabelecem três regiões distintas: fase oleosa, fase aquosa e interface óleo/água. Apresentando na região de interface um efeito sinérgico entre a fase óleo e água, que pode ocasionar um aumento nos processos corrosivo e biocorrosivo (4).

O aço API 5LX60 é um material muito usado em dutos e tanques de armazenamento na indústria petrolífera pelas suas boas propriedades mecânicas suportando uma tensão com o valor de 60ksi. TOFOLLO (5). Devido aos graves problemas de corrosão e os elevados custos acarretados, e frente ao intenso uso do aço API 5LX60 para armazenamento e transporte de fluido, o presente trabalho tem como foco avaliar o processo de corrosão desse material quando exposto a óleo, água do mar, e misturas óleo/água do mar em diferentes concentrações.

---

## **Metodologia**

---

### ***Preparação dos corpos-de-prova***

Foram confeccionados corpos-de-prova com dimensões de 30,0 mm x 10,0 mm x 5,5 mm e com furo de 3 mm de diâmetro de aço carbono API 5L X60 com a composição química apresentada na Tabela 1. A superfície dos corpos-de-prova foi tratada por meio de jateamento abrasivo com micro-esfera de vidro; seguindo-se uma limpeza em ultrassom com álcool isopropílico, e posteriormente em acetona por 5 segundos. As amostras foram finalmente submetidas à secagem ao ar quente e pesadas, antes de serem expostas aos meios corrosivos (6).

### Sistemas estáticos para estudo de corrosão

Foram montados sistemas estáticos em vidro com volume útil de 1 L, nos quais os corpos-de-prova foram suspensos com nylon. Óleo e água do mar isolados, e em misturas nas proporções de 20 e 50 % de água do mar foram inseridos nos sistemas conforme descrito na Tabela 2. Os corpos-de-prova foram fixados ao sistema na região interfacial óleo/água, ao longo de 45 dias, sendo monitorados quinzenalmente. Os sistemas após montagem são apresentados na Figura 1.

**Tabela 1 - Composição do Aço API 5LX60**

Elemento	C	Si	P	S	Ni	Mo	Cu	Ti	Nb	Al	Fe
Composição (%)	0,21	0,23	0,46	0,022	0,005	0,01	0,02	0,002	0,001	0,024	Balanco



(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 1 - Sistemas estáticos para monitoramento do processo de corrosão em diferentes fluidos: (a) Sistema S1; (b) Sistema S2; (c) Sistema S3; e (d) Sistema S4.**

**Tabela 2 -Condições de fluidos investigadas**

<b>Sistema</b>	<b>Condição de fluido</b>
S1	Água do mar
S2	Óleo
S3	Óleo + água do mar (20% v/v)
S4	Óleo + água do mar (50% v/v)

### **Perda de massa**

Os corpos-de-prova foram pesados em balança analítica, antes e após processo de decapagem, quando removidos dos sistemas corrosivos nos períodos de 15, 30 e 45 dias.

Os corpos-de-prova imersos no sistema S1 foram previamente lavados com água destilada, em seguida foram submetidos à lavagem em acetona, utilizando um aparelho de ultrassom, durante 1 min. Posteriormente, seguiu-se a decapagem ácida em solução de ácido clorídrico 26 % (p/v) durante 15 s; seguindo-se a lavagem com água corrente; neutralização através da imersão em solução de NaOH a 10 % (p/v) durante 15 s e lavagem em água corrente.

Para os corpos-de-prova presentes nos sistemas S2, S3 e S4 foi realizada inicialmente uma limpeza com papel toalha para a remoção do excesso de óleo. Em seguida, os corpos-de-prova foram lavados com detergente e água corrente. Logo após, foram submetidos à limpeza em banho ultrassônico com acetona, por 10 min para o S2, e 5 min para os sistemas S3 e S4. A decapagem em ácido clorídrico 26 % (p/v) foi realizada durante 40 s para o sistema S2, e 20 s para os sistemas S3 e S4; seguindo-se a lavagem com água corrente; neutralização através da imersão em solução de NaOH a 10 % (p/v) durante 15 s e lavagem em água corrente, após a lavagem em água os corpos de prova.

Após essas etapas, todos os corpos-de-prova foram imersos em álcool isopropílico, e depois, em acetona por 10 s, respectivamente (6-8). Finalmente, foi realizada uma nova limpeza em banho ultrassônico contendo acetona, por 3 min e em seguida, os corpos-de-prova foram submetidos à secagem com ar quente durante 3 min. Após secagem, foi efetuada a pesagem dos corpos-de-prova ao décimo de miligrama a fim de averiguar a variação da massa e calcular a taxa de corrosão em mm/ano. Os testes foram realizados em triplicata, visando-se obter os valores de perda de massa e de taxa de corrosão médios.

### **Caracterização da Superfície por Microscopia**

Para avaliação superficial das amostras após exposição ao fluido corrosivo, foi utilizado um Microscópio Óptico da marca Olympus Bx51M, obtendo-se imagens com magnificação de 200 X. Foi realizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no equipamento do modelo TM3000 da marca HITACHI TM3000, utilizando uma magnificação de 500x.

### **Resultados e discussão**

A Figura 2 apresenta gráficos de perda de massa e taxa de corrosão em função do tempo para os sistemas investigados. Maiores valores de perda de massa foram observados para os corpos-de-prova do sistema S1 devido ao meio agressivo ao que foi exposto, água do mar, apresentar elevado teor de cloretos. O sistema S2 apresentou a menor perda de massa, como o óleo é um meio com baixo teor de água, e caracterizado por sua elevada resistividade, nele

ocorre uma baixa troca iônica entre o meio e a superfície do metal. A corrosão eletroquímica ocorre através de um fluxo ordenado de elétrons, como o óleo é um meio altamente resistivo, tal fluxo é prejudicado, diminuindo assim o processo corrosivo em tal meio (9, 10)

Nos sistemas S3 e S4 foi observada uma menor perda de massa quando comparados ao sistema S1. Em relação ao sistema S2, os sistemas S3 e S4 apresentaram maior perda de massa, devido à presença de água do mar no meio. Também pode ser observado um aumento da perda de massa ao longo do tempo para os 4 sistemas (Figura 2a).

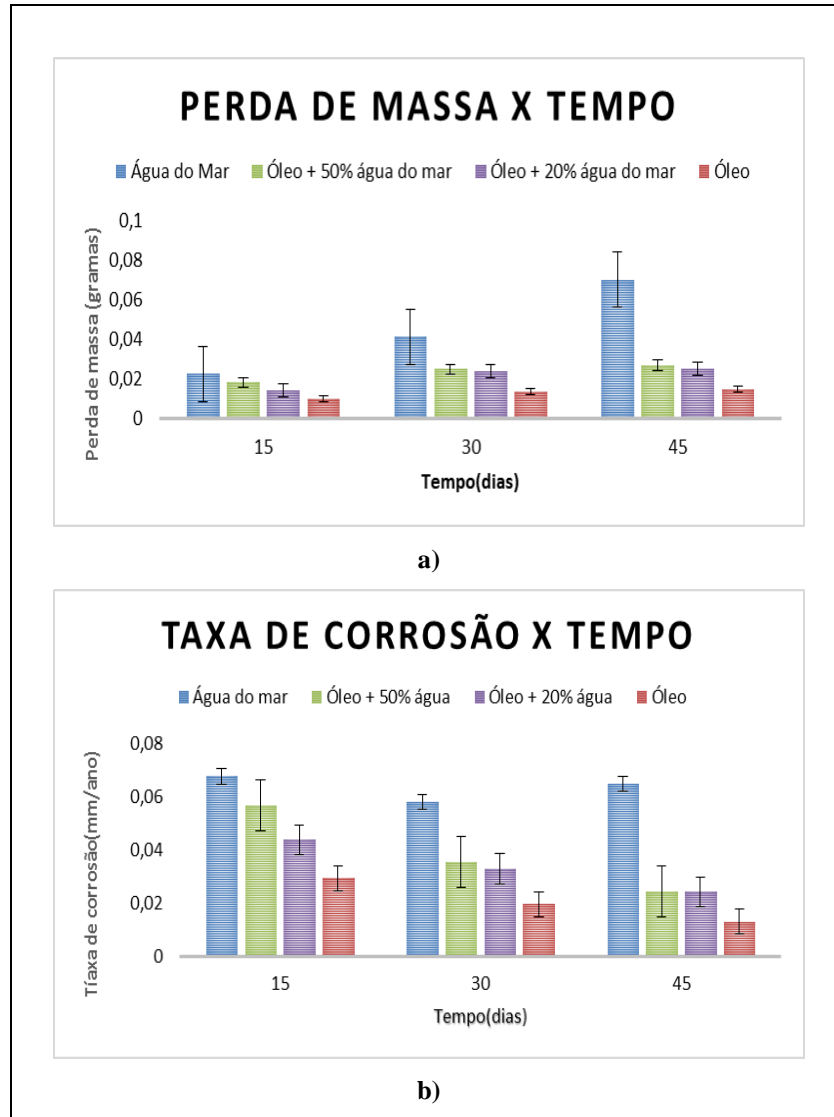
Quando um material sofre exposição continuada ao meio corrosivo, produtos de corrosão e biofilme se aderem à superfície do mesmo, o que cria uma barreira física, dificultando assim o contato com o eletrólito, reduzindo desse modo, a velocidade reacional (12).

Analisando a taxa de corrosão (Figura 2b) observa-se uma redução nos 4 sistemas, essa diminuição pode estar associada à redução na cinética reacional do processo corrosivo, pois nos primeiros 15 dias a superfície dos corpo de prova está isenta de camadas protetoras, sofrendo assim corrosão acelerada devido à exposição direta da superfície metálica ao meio agressivo.

A concentração de água não se tornou um fator determinante para uma modificação acentuada da perda de massa e da taxa de corrosão entre os sistemas contendo mistura de óleo e água do mar. Esse comportamento, provavelmente, ocorre devido ao sistema se encontrar em regime estático, o que não proporciona a formação de emulsões e nem a troca nutricional entre o óleo e a água de forma acentuada. A presença de agitação no sistema, provavelmente intensificaria o processo de corrosivo, elevando as taxas de corrosão observadas, pois a ação erosiva também estaria associada à deterioração do material através do processo de corrosão-erosão (12).

**Tabela 3 - Taxa de Corrosão (mm/ano) e classificação da corrosividade para as condições de ensaio de imersão.**

Sistemas	Taxa de Corrosão (mm/ano) e Classificação da Corrosividade com base na norma NACE-RP-07-75.		
	15 dias	30 dias	45 dias
Água do mar	0,0621 Moderada	0,0524 Moderada	0,0586 Moderada
Óleo	0,0261 Baixa	0,0177 Baixa	0,0119 Baixa
Óleo + 50% água do mar	0,0504 Moderada	0,0318 Moderada	0,0225 Baixa
Óleo + 20% água do mar	0,0394 Moderada	0,0300 Moderada	0,0215 Baixa



**Figura2 - Ensaio de imersão em diferentes fluidos- (a) Evolução da perda de massa; (b) Evolução da taxa de corrosão.**

Na Tabela 3, é apresentada a classificação da corrosividade dos meios em função da taxa de corrosão média obtida ao longo do tempo para o aço API 5L X60, de acordo com a norma NACE-RP-07-75. Nos primeiros 15 e 30 dias do ensaio de imersão observou-se uma corrosividade moderada para todos os sistemas S1, S3 e S4, mas pode se observar que o sistema S2 apresentou corrosividade baixa ao longo de todo o ensaio.

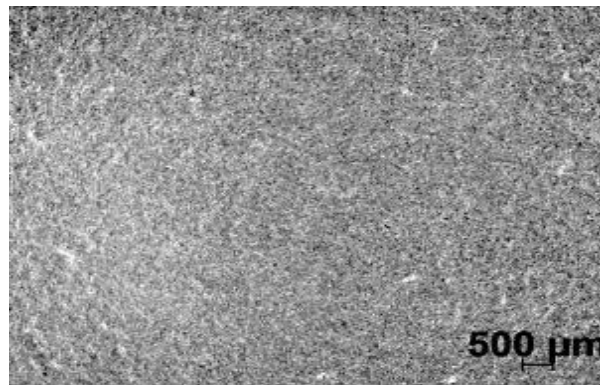
Após de 45 dias do ensaio de imersão o sistema S1 permaneceu com classificação moderada, enquanto os sistemas S2, S3 e S4 foram classificados com corrosividade baixa, cabe ressaltar que todos os sistemas têm uma redução no valor da taxa de corrosão ao longo do tempo e que os sistemas S3 e S4 mostraram uma taxa de corrosão muito próxima, tal efeito pode ser explicado, pois no início do experimento os corpos-de-prova estão com suas superfícies isentas de camadas de depósitos, deixando-os assim totalmente expostos ao meio corrosivo, tornando o processo corrosivo mais acentuado e acelerado; com o passar do tempo ocorre a formação de biofilmes e deposição de produtos de corrosão sobre a superfície do material, que



atuam como barreiras física para a ação do eletrólito. Contudo, vale ressaltar que essa camada formada não se trata de uma camada de passivação, já que uma vez que os produtos de corrosão formados geram uma película porosa. Segundo Gemelli (12), a camada passivadora é um filme composto por produto de corrosão que gera uma camada fina, compacta e aderente, e tais requisitos não foram observados nessa pesquisa, o que não configura a formação de uma camada de passivação.

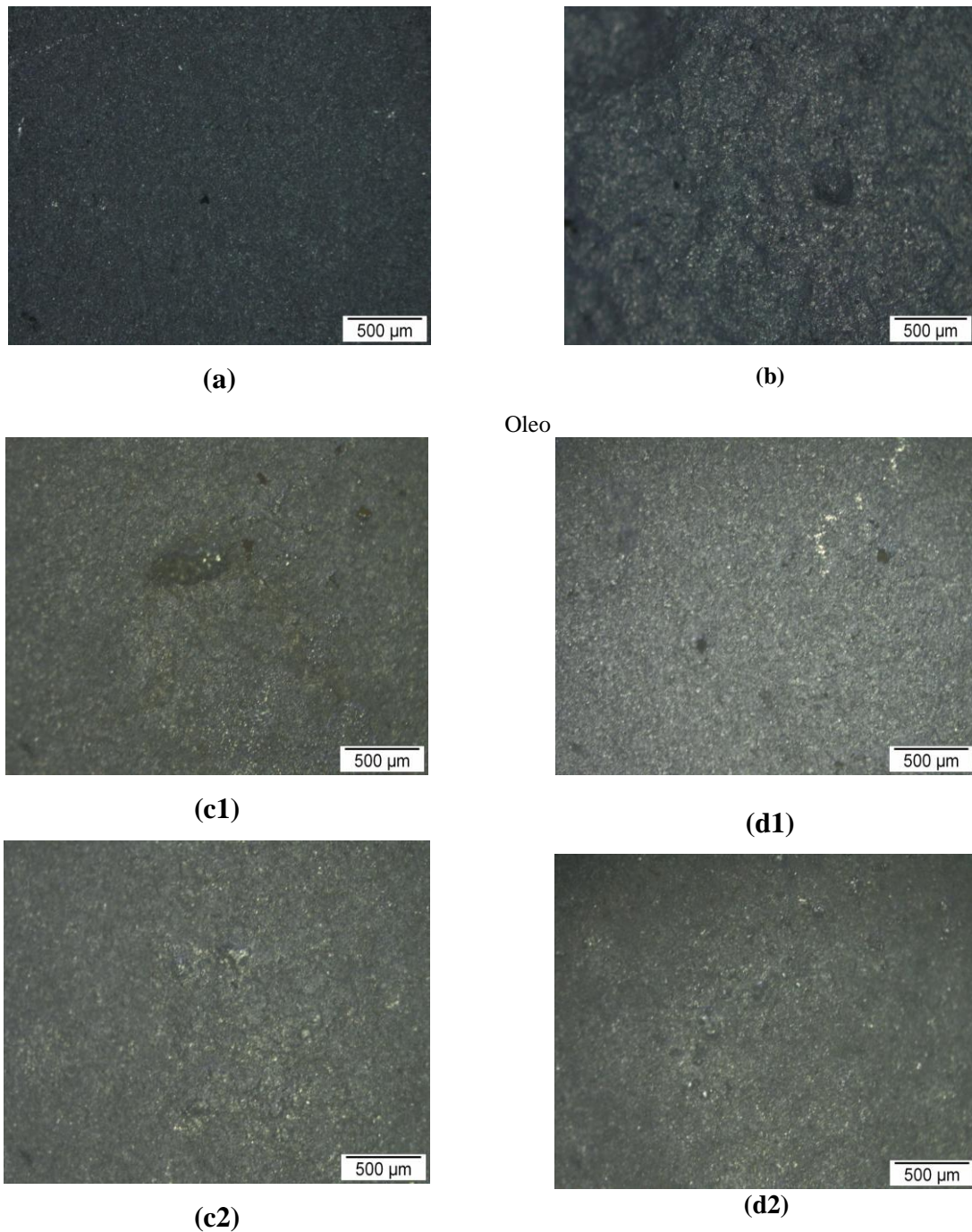
### **Caracterização da Superfície**

Para análise da morfologia do processo corrosivo nos corpos-de-prova foram realizadas imagens obtidas por microscopia óptica após processo de decapagem ácida para remoção dos produtos de corrosão. A Figura 3 mostra a microscopia óptica do corpo-de-prova após jateamento, sem ser exposto aos meios corrosivos para servir de padrão comparativo.



**Figura 3- Microscopia óptica do corpo-de-prova após jateamento abrasivo.**

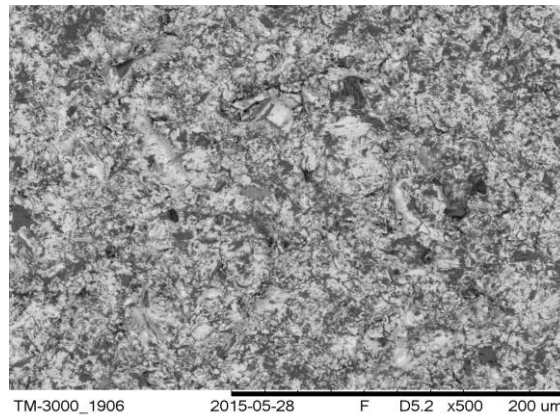
A Figura 4 mostra as imagens obtidas por microscopia óptica após exposição dos corpos-de-prova aos meios corrosivos ao longo de 45 dias. Comparando-se a Figura 4 com a Figura 3 pode-se observar que ocorre a presença de corrosão localizada em todas as amostras analisadas. Esse tipo de corrosão é caracterizado pela formação de furos ou sulcos na superfície do metal, em pontos específicos, e pode ser classificada como sendo por placas, alveolar ou por pites, a depender do diâmetro e profundidade da cavidade (1). Não foi possível classificar o tipo de corrosão, pois não se tinha os dados de área e profundidade das cavidades, porém ressalta-se que a corrosão localizada pode ter relação com a presença de micro-organismos que produzem metabólitos ácidos de ação corrosiva. (14).



**Figura 4 - Microscopia óptica dos Corpos-de-prova de Aço API 5LX60 após 45 dias de imersão – (a) Sistema S1; (b) Sistema -S2; (c) Sistema S3 : (c1) óleo e (c2) água; (d) Sistema S4: (d1) óleo e (d2) água.**

A Figura 5 mostra a microscopia eletrônica de varredura (MEV) do corpo-de-prova após jateamento, o qual não foi exposto aos meios corrosivos e pode ser considerado como um padrão comparativo.

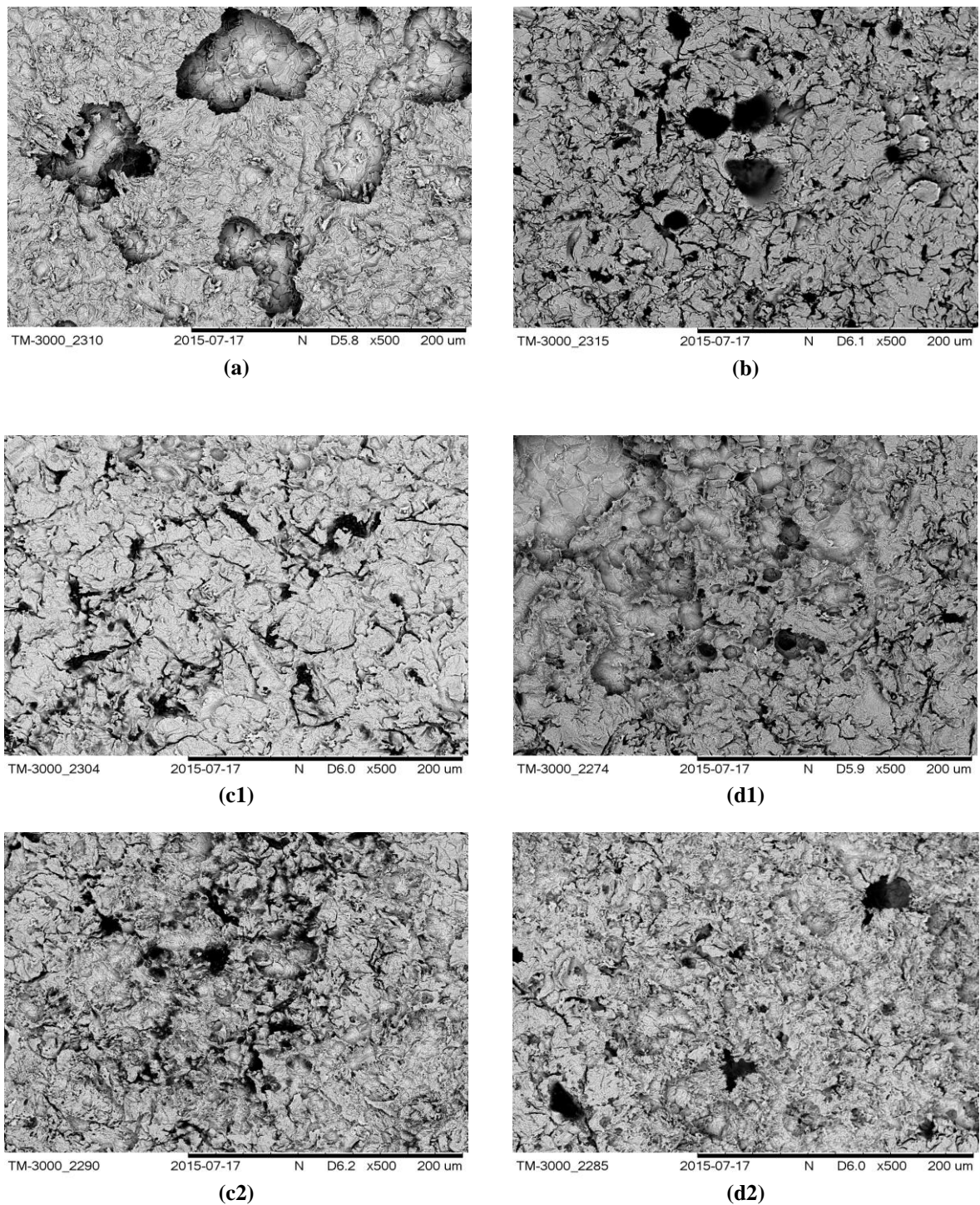




**Figura 5 - Análise superficial do através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Corpo-de-prova de Aço API 5LX60 jateado antes do ensaio de imersão.**

Nas Figuras 6 (a-d) são apresentadas as imagens obtidas MEV de corpos-de-prova expostos aos diferentes meios corrosivos. Comparando-se as Figuras 6(a-d) com a Figura 6, nota-se a modificação da superfície analisada, confirmando-se a presença da corrosão localizada para todos os sistemas num tempo de imersão de 45 dias. Apesar da corrosividade dos sistemas serem moderadas ou baixas a corrosão localizada se faz presente. Os sistemas investigados simulam sistema de armazenamento típicos da indústria de petróleo, composto por duas fases de fluido. A água do mar por ser rica em cloretos justifica a presença de corrosão localizada, contudo, é interessante identificar esse mecanismo de corrosão em corpos-de-prova expostos apenas ao meio oleoso. Possivelmente a presença e atuação de micro-organismos, por meio de metabólitos ácidos, podem ter promovido corrosão por pite, devido ao ataque ácido por esses compostos ácidos (11, 13,14).

A presença de corrosão localizada em todos os sistemas ressalta a agressividade dos fluidos da indústria de petróleo (óleo, água do mar e misturas óleo/água do mar) frente ao processo de corrosão, reforçando que práticas de proteção, manutenção e monitoramento devem ser continuamente inseridas nesse setor industrial visando-se evitar a falha precoce do material e acidentes.



**Figura 6 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos Corpo de prova de Aço API 5LX60 após 45 dias de imersão – (a) Sistema S1; (b) Sistema S2; (c) Sistema S3 : (c1) óleo e (c2) água; (d) Sistema S4: (d1) óleo e (d2) água.**

## Conclusões

---

Os maiores valores de perda de massa foram obtidos para os corpos de-prova expostos apenas à água do mar. Foi observado um aumento da perda de massa ao longo do tempo para os 4 sistemas analisados;

A taxa de corrosão sofreu uma redução ao longo do tempo de imersão para os 4 sistemas, o que pode estar associado à diminuição da cinética reacional do processo corrosivo, proveniente da formação de depósitos sobre a superfície do metal. Valores de taxa de corrosão muito próximos foram obtidos para os sistemas os sistemas contendo misturas de óleo em diferentes proporções óleo/água do mar. Menor taxa de corrosão foi observada para o sistema contendo apenas óleo.

Em todos os sistemas foi possível identificar a presença de corrosão localizada através das técnicas do MO e MEV. Apesar de terem sido encontrados valores de taxa de corrosão medianos a baixos nesse estudo, ressalta-se que atenção deve ser dada aos sistemas de transporte e de armazenamento de fluidos na indústria de petróleo, visto que tanto para meios resistivos como o óleo, quanto para meios de alta condutividade, como a água do mar, foi identificada a presença de corrosão localizada, que é difícil detecção e pode promover ruptura do material, levando a vazamentos e conseqüentemente, a graves acidentes.



---

**Referências bibliográficas**

---

- (1) GENTIL, VICENTE. (2012). **Corrosão**. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC.
- (2) VIANA, M. G. **Avaliação de produtos naturais sobre biofilmes formados em sistemas dinâmicos**. 2009. 72f. Dissertação de Mestrado (Ciência e Engenharia do Petróleo), Universidade Federal do Rio do Norte, Natal, 2009.
- (3) THOMAS, J. E. (organizador) (2004). **Fundamentos de Engenharia de Petróleo** – Rio de Janeiro, RJ: Interciência: PETROBRAS.
- (4) VIEIRA, M.R.S. (2013). **Estudo dos processos de corrosão e biocorrosão causados por fluidos da indústria de petróleo**. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Pernambuco, 129 páginas.
- (5) TOFFOLO, R. V. B. (2008) **Estudo Comparativo dos aços microligados API 5L X60 e API 5L X70, usados para a confecção de tubos, quanto à tenacidade à fratura**. Dissertação (Mestrado) -. UFOP/CETEC/UEMG Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT. Ouro Preto.
- (6) DANTAS, E. (1988). **Geração de vapor e água de refrigeração**. Rio de Janeiro: Ecolab. 305 p.
- (7) OLIVEIRA, S. H. (2010). **Estudo da utilização da xantana e hipoclorito de sódio como estratégia para controle da biocorrosão**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Recife.
- (8) VIEIRA, M. R. S. **Avaliação de ensaios simulativos de corrosão e biocorrosão em sistemas estático e dinâmico de revestimentos aplicados em aço carbono**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Recife, 2008.
- (9) STACK, M. M.; ABDULRAHMAN. (2012). Mapping erosion-corrosion of carbon steel in oil-water solution: Effects of velocity and applied potential. **Wear**. 274-275. p. 401 – 413.
- (10) ZHANG, G.A. e CHENG, Y.F. (2009). Electrochemical corrosion X65 pipe in oil/water emulsion. **Corrosion Science**. 51. p. 901-907.
- (11) GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. Rio de Janeiro: **Livros Técnicos e Científicos**. Editora S.A., 2001. 183 p.
- (12) NACE RP 07 75:1999 (R2005). Preparation, Installation, Analysis and Interpretation Of Corrosion Coupons in Oilfield Operations
- (13) GENTIL, V. **Corrosão**. 6.ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, 2011.
- (14) VIDELA, H.A. **Biocorrosão, biofouling e biodeterioração de materiais**. 1. ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda., 2003. 160 p.