

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA RUGOSIDADE NA TAXA DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO AISI 1020 EM SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO SATURADA COM DIÓXIDO DE CARBONO EM CONDIÇÕES DE FLUXO

AUTORES:

SIMONE MARIA KLOK, HAROLDO DE ARAÚJO PONTE

INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - UFPR

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA RUGOSIDADE NA TAXA DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO AISI 1020 EM SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO SATURADA COM DIÓXIDO DE CARBONO EM CONDIÇÕES DE FLUXO

Abstract

The Brazilian oil industry is characterized by the large offshore exploratory efforts, as the country's largest oil and gas reserves are offshore. One of the major problems encountered in offshore oil production is control of deterioration in steel structures of the units that make up the system of exploration and production of oil pipelines. Carbon dioxide is naturally present in the geological layers of oil fields, in addition to their natural occurrence in the local geology, the CO₂ can be injected as advanced recovery method in the production of oil and gas. In the offshore production facilities is used as seawater injection water. The seawater combined with CO₂ form carbonic acid (H₂CO₃), which is extremely aggressive to the carbon steel. The aim of this study is to measure the rate of corrosion caused by CO₂ in different flow regimes: laminar, transitional and turbulent and correlate with the roughness of the metal surface. The previous results show that in the transition region kinds of Fe²⁺ and CO₃²⁻ begin to experience a rotational movement (micro vortices), which hinders the formation of the protective layer of FeCO₃, and results in a peak in the corrosion rate.

Introdução

A indústria brasileira de petróleo tem como característica o grande esforço exploratório offshore, já que os maiores reservatórios de óleo e gás do país encontram-se no mar. Um dos grandes problemas encontrados na produção de petróleo offshore é o controle da deterioração nas estruturas de aço das unidades, que compõe o sistema de dutos de prospecção e produção de petróleo. Esta deterioração está relacionada a mecanismos de dissolução-precipitação envolvidos na corrosão do aço carbono em meios contendo gás carbônico. 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).

Na produção de petróleo, o aço carbono é frequentemente utilizado para a construção de dutos de transporte de gás e de petróleo por causa de sua relação baixo custo, disponibilidade. A produção de petróleo é geralmente associada com a produção de dióxido de carbono (CO₂) gás e água (NESIC, 2013). O CO₂ dissolvido em água forma o ácido carbônico (H₂CO₃), é altamente corrosivo para as tubulações de aço carbono e todos os equipamentos utilizados no processo. Desta forma, a grande preocupação com a corrosão por CO₂ na indústria de petróleo e gás é que as falhas ocasionadas possam comprometer a produção de óleo e gás ou causar sérios danos ambientais (REVISTA PETROBRÁS, 2009).

Eletroquímica da corrosão por CO₂

Nos sistemas de salmoura saturados com dióxido de carbono os equilíbrios físico-químicos incluem dissolução, hidratação e dissociação de CO₂, a dissociação de água, e a formação de carbonato de ferro. Na superfície de aço carbono o processo eletroquímico pode ser descrito por reações anódicas e reações catódicas. Sendo as reações catódicas mais significativas. (NESIC, et al 2011):



A reação anódica de oxidação de dissolução do ferro:



A corrosão do aço carbono em soluções aquosas saturadas com CO_2 é um processo eletroquímico que envolve a precipitação-dissolução de ferro e a evolução catódica de hidrogênio (NESIC, 2007). A reação global é a seguinte:



Filme de carbonato de ferro – $FeCO_3$

O carbonato de ferro ($FeCO_3$) ou também chamada de siderita é produto de corrosão mais comum a ser encontrado em superfícies de aço carbono e de liga leve em ambiente saturado com dióxido de carbono (NESIC 2014).

A formação do filme é fortemente dependente da termodinâmica e da cinética de precipitação do $FeCO_3$. A supersaturação é o principal fator para o crescimento do filme de $FeCO_3$ e para a determinação de sua morfologia. Uma alta supersaturação de $FeCO_3$ é necessária para formar um filme protetor, particularmente em baixas temperaturas. A princípio, o processo de precipitação possui duas etapas: a nucleação e o crescimento. A morfologia do filme dependerá da etapa que for determinante. Uma vez que o filme é formado, entretanto, ele irá permanecer protetor mesmo em supersaturações menores. A formação do filme protetor é acelerada por medidas que restringem o transporte dos produtos de reação da superfície (KERMANI e MORSHED, 2003).

Corrosão do aço carbono

A taxa de corrosão do aço carbono (TC) em mm/ano pode ser determinada a partir da Equação 1, onde Eq é o equivalente eletroquímico da espécie corroída, em gramas, e ρ é a densidade do material corroído, em g/cm^3 (ASTM G 59-97, 2008).

$$TC = 3,27 * 10^{-3} \frac{i_{corr} Eq}{\rho} \quad \text{Equação 1}$$

Onde i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão, R_p a resistência de polarização, β_a e β_c coeficientes de Tafel anódico e catódico respectivamente (ASTM G 59-97, 2008).

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad \text{Equação 2}$$

A Equação 2 é conhecida como equação de STERN-GEARY e R_p é designado como resistência de polarização (ASTM G 59-97, 2008).

Onde B é o coeficiente de STERN-GEARY:

$$B = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2,3003 (\beta_a + |\beta_c|)}$$

Equação 3

Esta equação é à base do método de polarização linear para a medida da taxa de corrosão. Neste método requer-se o conhecimento prévio dos declives de Tafel (β_a e β_c).

Rugosidade

Rugosidade é uma medida das variações de irregularidades de uma superfície, as medidas de rugosidade são expressa em μm . A medida da rugosidade no Brasil é normalizada pela ABNT, que define como padrão o sistema da linha média. Assim todas as grandezas de medição da rugosidade são definidas a partir do conceito de linha média. A linha média é definida como a linha paralela à forma do perfil, de tal modo que a soma das áreas superiores, compreendidas entre ela e o perfil efetivo, seja igual à soma das áreas inferiores. A rugosidade média R_a é a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento dos pontos do perfil de rugosidade, em relação à linha média, dentro do percurso de medição. A rugosidade média R_z é a média aritmética dos 5 valores de rugosidade parcial Z_i , definida como a soma dos valores absolutos das ordenadas dos pontos de maior afastamento acima e abaixo da linha média dentro de um comprimento de amostragem. A rugosidade total R_t representa a mais profunda de um comprimento de onda vertical (do pico ao vale), e R_p é a altura máxima do perfil acima da linha média (MARQUES, 2003).

Condições de fluxo

A corrosão é um fenômeno de superfície, ocorrendo na interface do fluido corrosivo e a superfície do material metálico. Consequentemente, a influência do fluxo no processo corrosivo é resultado de uma inter-relação complexa do momento hidrodinâmico perto da parede e da transferência de massa (LOPEZ, 2009). Os regimes de escoamento de um fluido no interior de um duto podem ser classificados como laminar ou turbulento, tendo por base a sua estrutura. No regime laminar, a estrutura do escoamento é caracterizada pelo movimento suave e em camadas do fluido. A estrutura do escoamento no regime turbulento é caracterizada por movimentos tridimensionais aleatórios de partículas fluidas, em adição ao movimento médio (BRUNETTI, 2009). A natureza laminar ou turbulenta do escoamento de um fluido é determinada pelo valor de um parâmetro adimensional, o número de Reynolds (Re).

$$Re = \frac{Du}{\nu}$$

Equação 4

Onde D é o diâmetro do duto (m); u é a velocidade média do fluxo (m/s) e ν é a viscosidade cinemática do fluido (m^2/s).

pH

Segundo o diagrama de POURBAIX do equilíbrio termodinâmico potencial *versus* pH para o sistema ferro em meio aquoso, a 25°C, delimitando os domínios de corrosão, imunidade e passivação para o sistema ferro – água. Em potenciais altos e pH ácido, o ferro se apresenta ativo e com dissolução constante. Em potenciais altos e pH alcalino, o ferro forma uma película de óxido que pode protegê-lo do meio, tornando-o passivo. Para potenciais baixos o ferro permanece imune ao ataque corrosivo.

Metodologia

Preparação dos eletrodos de trabalho

Os eletrodos de trabalho consistem em cilindros confeccionados em aço carbono AISI 1020, com as seguintes dimensões: diâmetro externo (d) = 12,30 mm, altura (h) = 8,00 mm e área superficial exposta ao eletrólito (A) = $\pi \cdot d \cdot h$ = 309 mm². Os eletrodos foram lixados com lixa d'água (marca Norton) de granulometria 120, 200, 320, 400, 600 e 800. Iniciando sempre o lixamento com a lixa de maior granulometria diminuindo gradativamente até se atingir a granulometria desejada para a realização dos testes eletroquímicos.

Com o objetivo de verificar a influência da rugosidade do aço carbono na taxa de corrosão do sistema aço carbono em meio de solução de cloreto de sódio saturado com CO₂, os testes eletroquímicos foram realizados nos eletrodos de trabalho com lixamento final com lixa final de 200, 400 e 800, na sequência a limpeza foi feita com algodão embebido em acetona e para finalizar um jato de água deionizada removia os resíduos dos procedimentos anteriores. Para secar os eletrodos foi utilizado papel toalha.

A análise de rugosidade superficial dos eletrodos de trabalho foi realizada em um rugosímetro de bancada marca Mitutoyo modelo SJ- 201 P/M.

Eletrólito

O eletrólito utilizado foi uma solução de cloreto de sódio (NaCl) 3,5%, ou seja, uma salmoura com concentração de $3,5 \times 10^4$ mg.L⁻¹, saturada com CO₂. Essa solução foi feita com água destilada e com o uso de reagente analítico de pureza mínima de 99,7%. O CO₂ utilizado possuía 99,9% de pureza. Para realização dos testes eletroquímicos com solução com pH = 7, utilizou-se solução de bicarbonato de sódio 1 mol/L para ajuste de pH. Para realização dos testes eletroquímicos com solução de pH=3,5, utilizou-se ácido clorídrico 1 mol/L para ajuste de pH.

Com o objetivo de verificar a influência da rugosidade superficial em diferentes condições de escoamento do fluido: laminar, transição e turbulento utilizou-se um controlador de rotação e um eletrodo de cilindro rotatório, para gerar diferentes condições de fluxo.

Resultados e Discussão

Medidas de rugosidade

Na Tabela 1 são apresentados os resultados de rugosidade média – Ra para os diferentes lixamentos.

Tabela 1: Resultados de rugosidade dos diferentes lixamentos

Rugosidade (μm)	Lixamento 800	Lixamento 400	Lixamento 200
Ra	0,41	0,70	1,36

Medidas eletroquímicas

Foram realizadas medidas de curvas de polarização onde se empregou uma polarização de -1000 mV a 1000 mV em relação ao eletrodo de referência. Este é um intervalo suficiente para detectar o comportamento do aço carbono, com relação à transferência de massa no sistema em estudo. A velocidade de varredura utilizada foi de 0,1 mV/s, para garantir o equilíbrio das reações. Para calcular a taxa de corrosão do sistema em estudo nos diferentes regimes de escoamento, empregou-se o método da extrapolação da reta de Tafel. Os ensaios foram realizados no aparelho Gamry e tratados em um software comercial. Na Tabela 2 são apresentados os resultados de taxa de corrosão para o sistema em diferentes condições de fluxo, solução com pH=7,0.

Tabela 2: Correlação da rugosidade e taxa de corrosão em diferentes regimes de escoamento.

Rugosidade (μm)	Taxa de Corrosão (mm/ano) Sistema Estático	Taxa de Corrosão (mm/ano) Sistema Laminar	Taxa de Corrosão (mm/ano) Sistema Transição	Taxa de Corrosão (mm/ano) Sistema Turbulento
1,36	0,6	1,3	2,1	2,5
0,70	0,3	0,7	1,1	1,6
0,40	0,1	0,4	0,9	1,3

Repetiu-se todas as medidas eletroquímicas para uma solução com pH de 3,5. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Correlação da rugosidade e taxa de corrosão em diferentes regimes de escoamento.

Rugosidade (μm)	Taxa de Corrosão (mm/ano) Sistema Estático	Taxa de Corrosão (mm/ano) Sistema Laminar	Taxa de Corrosão (mm/ano) Sistema Transição	Taxa de Corrosão (mm/ano) Sistema Turbulento
1,36	0,6	1,3	2,1	2,9
0,70	0,4	0,7	1,3	2,0
0,40	0,3	0,5	1,1	1,6

Conclusões

Observa-se claramente que existe uma tendência do aumento da taxa de corrosão com o incremento do fluxo. Considerando o mecanismo de dissolução – precipitação entende-se que para o sistema aço carbono em meio de cloreto de sódio a dissolução está sendo favorecida. O aumento da corrosividade do sistema com o incremento do fluxo se deve possivelmente ao aumento da transferência de massa ocasionado pelo aumento da velocidade na superfície do metal. Quando maior a transferência de massa, maior é a homogeneização do meio e menor é a concentração de íons na interface metal/solução. Com relação ao efeito da rugosidade da superfície do eletrodo de aço AISI 1020 observou-se que quanto maior a rugosidade superficial maior taxa de corrosão o sistema apresentou. Isso se deve ao aumento de área efetiva do eletrodo, favorecendo o mecanismo de dissolução. A maior taxa de corrosão mensurada foi para o eletrodo com rugosidade superficial de 1,36 μm , pH do sistema de 3,5 e exposto em regime de fluxo turbulento. A maior taxa de corrosão mensurada se deve ao fato que para superfícies mais rugosas há a formação de micro vórtices na superfície modificando o perfil hidrodinâmico na superfície (fluido/eletrodo) e dificultando a precipitação do filme protetor de carbonato de ferro.

Agradecimentos

LESC – Laboratório de Eletroquímica Superfícies e Corrosão

UFPR - Universidade Federal do Paraná

PRH – 24

Referências Bibliográficas

ASTM G 59-97, 2008.

BRUNETTI, F. **Mecânica dos fluidos**. 2 ed. São Paulo. Pearson Prentice Hall, 2009.

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

LOPEZ, D. FALLEIROS, N.A. TSCHIPTSCHIN, A.P. Efeito do fluxo de eletrólito sobre a resistência à corrosão de um aço inoxidável austenítico AISI 304L. **Tecnol.Metal.Mater.**, São Paulo, v.5, n.4, p.198-203, abril-junho, 2009.

MARQUES, Paulo; Apostila do Infosolda, 2003.

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

NESIC, S. CO₂ and H₂S corrosion in multiphase flow theoretical aspects and applicationa. **Nace International**. 2011.

NESIC, S., et al. Investigation of pseudo-passivation of mild steel in CO₂ corrosion. **Corrosion, Nace International**. p. 294 – 301, 2014.

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

NESIC, S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review. **Corrosion Science**, v.49, p. 4308–4338, 2007.

NESIC, S., et al. Spontaneous passivation observations during scale formation on mild steel in CO₂ brines. *Electrochimica Acta* 56. p. 5396-5404, 2011.

REVISTA PETROBRAS. Pré-Sal: A Riqueza Brasileira. Rio de Janeiro: Edição Especial, n.147, 2009.