

CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM MEIOS CONTENDO CO₂: QUANDO É POSSÍVEL ESTIMAR TAXA DE CORROSÃO*

Bryan de Barros Soares¹
Tatiana das Chagas Almeida²
Merlin Cristina Elaine Bandeira³
Oscar Rosa Mattos⁴

Resumo

O aço carbono é um material amplamente empregado na indústria petrolífera devido sua elevada resistência mecânica e baixo custo. Entretanto, este material não possui boa resistência à corrosão. Neste contexto a predição da taxa de corrosão é de extrema importância para estimar a durabilidade desses materiais. Atualmente isto é feito com base em dados de ensaios de perda de massa em um único tempo de imersão, estimando-se a taxa de corrosão. Contudo, para converter os dados de perda de massa em taxas de corrosão é imprescindível que os ensaios sejam conduzidos em diferentes tempos de imersão e que haja linearidade entre perda de massa e tempo. Neste trabalho a corrosão do aço carbono em meios saturados com CO₂ foi investigada através de ensaios de perda de massa em três tempos de imersão diferentes, com o objetivo de avaliar essa linearidade. Dos quatro meios corrosivos estudados, um não apresentou linearidade entre PM e tempo de imersão, sendo portanto incorreto extrapolar os dados para taxa de corrosão. Os resultados comprovaram que a extrapolação de dados de PM para taxas de corrosão não pode ser aplicada sem uma prévia verificação da linearidade entre perda de massa e tempo de imersão.

Palavras-chave: Corrosão; CO₂; Perda de massa; Taxa de corrosão.

CORROSION OF CARBON STEEL IN ENVIRONMENTS CONTAINING CO₂: WHEN IT IS POSSIBLE TO ESTIMATE CORROSION RATE

Abstract

Corrosion problems are common in oil and gas industry, mainly due to the presence of CO₂ gas. Carbon steel is a material widely used due to their good mechanical properties and low cost. However, this material corrodes easily, and accordingly, the corrosion rate prediction is very important to estimate its durability. Currently this is done on the basis of weight loss in only one immersion time. However, to convert the weight loss data in corrosion rate is necessary to perform experiments in different immersion times to assure that there is linearity between weight loss and time. The present work addresses the CO₂ corrosion of carbon steel by weight loss in three different immersion times in order to evaluate this linearity. Four different solutions were investigated. One of them did not show linearity. The results showed that it is necessary to check the linearity before extrapolating to the corrosion rate.

Keywords: Corrosion; CO₂; Weight loss; Corrosion rate.

¹ Graduando em Engenharia de Materiais, LNDC, DEMM, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Doutoranda em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, LNDC, PEMM, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

³ Químico Bacharel, DSc., Pesquisadora Sênior, LNDC, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁴ Engenheiro Metalurgista, DSc., Professor titular, LNDC, DEMM, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A indústria do petróleo no Brasil possui inúmeros desafios no que diz respeito à exploração, transporte e produção de petróleo. A maior parte das suas reservas está em campos marítimos, suscetível às condições agressivas tais como alta pressão, 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_2S e o CO_2 . Especificamente nos campos do pré-sal, o teor do dióxido de carbono está entre os mais elevados, variando entre 10 e 15%. [1]

A corrosão pelo CO_2 na indústria do petróleo e gás representa uma das principais formas de deterioração dos materiais metálicos. Também conhecida como “sweet corrosion”, este tipo de corrosão pode produzir tanto corrosão uniforme quanto corrosão localizada na superfície metálica. A forma de corrosão dependerá de vários fatores como pressão parcial de CO_2 , características do material, pH, meio corrosivo, concentração de cloreto e temperatura. [2]

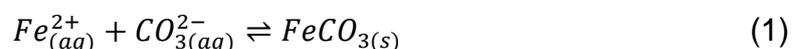
O ácido carbônico é um ácido diprótico que pode gerar até dois íons H^+ em solução e é considerado um ácido fraco porque ioniza parcialmente em água para produzir H^+ e HCO_3^- , logo, a dissolução de CO_2 provoca uma redução no pH da solução. A corrosão do aço em ambientes contendo dióxido de carbono ocorre frequentemente em meios aquosos e as principais reações envolvidas no sistema $CO_2 - H_2O$ são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Reações químicas envolvidas no sistema $CO_2 - H_2O$

Dissolução do dióxido de carbono	$CO_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(aq)}$
Hidratação do dióxido de carbono	$CO_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2CO_{3(aq)}$
Ionização do ácido carbono	$H_2CO_{3(aq)} \rightleftharpoons HCO_{3(aq)}^- + H_{(aq)}^+$
Ionização do bicarbonato	$HCO_{3(aq)}^- \rightleftharpoons CO_{3(aq)}^{2-} + H_{(aq)}^+$

A concentração dessas espécies carbônicas em meio aquoso varia com o pH e de maneira geral quando um equilíbrio é estabelecido em um determinado pH uma das espécies está presente em quantidade negligenciável. Para meios mais ácidos a concentração de íons carbonato é próxima de zero. Para água saturada com dióxido de carbono em pH 4, a concentração de CO_2 é 1412 mg/L enquanto a concentração de bicarbonato é 7,4 mg/L e a de carbonato 0,00000295 mg/L.

Em meios contendo CO_2 , a formação de siderita ($FeCO_3$) na forma de filme protetor sobre a superfície do aço é relatada principalmente em temperaturas acima de 60°C. A formação de siderita é afetada por outros fatores além da temperatura como pH, pressão, concentração de Fe^{2+} (formado durante o processo de dissolução do aço) e concentração de CO_3^{2-} . A elevada concentração dessas espécies faz com que o limite de solubilidade dos sais seja excedido, conduzindo à precipitação de $FeCO_3$ na superfície do metal de acordo com a Equação 1 [3].



O aço carbono é um material amplamente empregado em poços, sistemas de processamento e em dutos devido a elevada resistência mecânica e ao baixo custo. Entretanto, de maneira geral, este material não possui boa resistência à corrosão. Isso conduz a uma maior preocupação em relação à sua utilização na indústria petrolífera onde a predição da taxa de corrosão é uma demanda recorrente realizada com finalidade de estimar a durabilidade dos materiais em operação. Atualmente isto é feito com base em dados empíricos através da extrapolação de resultados obtidos de ensaios realizados em apenas um tempo de imersão, estimando-se a taxa de corrosão para longos períodos. Dessa forma, para corrosão generalizada, quando a perda de massa do material é linear em relação ao tempo, é sim possível extrapolar os dados obtidos para taxa de corrosão em milímetros/ano ou polegadas/ano [4]. Todavia, é imprescindível saber se o sistema em estudo apresenta essa relação linear de perda de massa x tempo, pois caso contrário não será possível fazer estimativas de taxas de corrosão. A única maneira de comprovar essa linearidade é realizar ensaios em diferentes tempos de imersão no meio corrosivo em questão. Neste trabalho a corrosão do aço carbono foi investigada através de ensaios de perda em três tempos de imersão e em quatro meios corrosivos diferentes, com o objetivo de avaliar a linearidade entre perda de massa e tempo de imersão, verificando em quais condições é correto fazer a extrapolação dos dados de perda de massa para taxas de corrosão em, por exemplo, mm/ano.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Ensaio de perda de massa foram conduzidos de acordo com o procedimento ASTM G1 [5] em autoclave de 2,2 litros equipada com um sistema de controle de nível usado para renovar a solução (Figura 1). Através deste sistema, em média cinquenta litros de solução foram usados para manter o pH dentro da faixa de 3,89 a 4,25. Os tempos de ensaio foram 20, 42 e 64 horas.

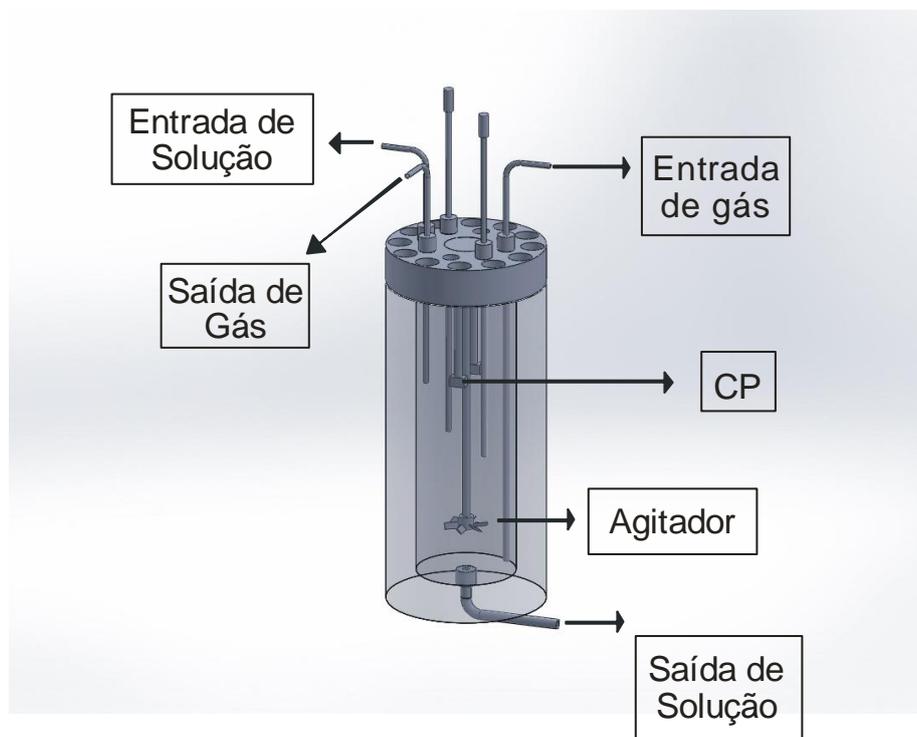


Figura 1 – Disposição dos elementos da autoclave.

As amostras utilizadas foram usinadas a partir do aço carbono X65 com dimensões de (20 x 12,7 x 12,7) mm. A Tabela 2 apresenta a composição química deste aço.

Tabela 2: Composição química do aço X65 usado nos experimentos (% em massa)

C	Mn	Si	P	S	Cr	Cu	Ni	Mo	Al	V	Co	Ti	Nb
0,148	1,57	0,33	0,02	0,01	0,07	0,015	0,003	0,03	0,023	<0,001	0,012	0,027	0,032

Os corpos de prova foram preparados antes do ensaio de perda de massa através de polimento mecânico utilizando lixas d'água, na sequência, variando de 100 a 1500 (tamanho de grão). Em seguida as amostras foram lavadas com água destilada, secadas com acetona grau analítico (100%) e mantidas sobre vácuo e temperatura ambiente até o momento de iniciar o ensaio.

Os experimentos foram conduzidos em quatro soluções diferentes e para uma melhor organização os estudos da corrosão foram divididos em dois grupos:

- *Soluções saturadas com CO₂*
 - a) 19% NaCl (pH ajustado com NaHCO₃)
 - b) Água destilada pura
- *Soluções sem CO₂ (purgadas com N₂)*
 - a) 19% NaCl (pH ajustado com HCl)
 - b) Água destilada (pH ajustado com HCl)

Todos os ensaios foram conduzidos na ausência de oxigênio com borbulhamento contínuo de CO₂ e N₂ de acordo com o ensaio, à temperatura ambiente e pressão de 1 atm (1,01 x 10⁵ Pa).

Depois de realizar o ensaio de perda de massa os corpos de prova foram submetidos a análises de imagem em Estereoscópio (aumentos de 0,65x, 1,00x e 1,6x) e Microscópio Confocal (aumentos de 100x) para avaliar o tipo de corrosão, uma vez que, a presença de corrosão localizada invalida o cálculo da taxa de corrosão.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 apresenta os dados experimentais de perda de massa para os diferentes tempos de imersão. A fim de simplificar a interpretação, os resultados foram separados em dois grupos: Soluções saturadas com CO₂ e soluções sem CO₂. Em cada grupo, dois experimentos foram realizados, um em água destilada e outro em solução NaCl 19%.

Tabela 3: Dados experimentais determinados por perda de massa

Tempo de imersão (h)	Perda de massa (g/cm ²)			
	Solução saturada com CO ₂		Solução sem CO ₂	
	Água destilada	NaCl 19%	Água destilada	NaCl 19%
20	0.00238	0.00124	0.00073	0.00018
42	0.00556	0.00190	0.00205	0.00058
64	0.00951	0.00321	0.00310	0.00065

3.1 Soluções Saturadas com CO₂

Os resultados de perda de massa para as soluções saturadas com CO₂ são apresentados na Figura 2. A perda de massa do aço X65 para as duas soluções apresentou um comportamento linear com R² de 0,997 para água destilada e 0,971 para a solução salina. Como o comportamento das duas curvas é linear é possível extrapolar os resultados para mm/ano. Esses resultados são mostrados na Tabela 4. A taxa de corrosão do aço imerso em água destilada foi mais acentuada do que para a solução com elevada concentração de cloreto. Esse comportamento corrobora resultados apresentados previamente na literatura [6,7]. As causas para maior taxa de corrosão em água destilada comparado aos meios com elevada concentração de cloreto estão sendo investigadas no nosso laboratório, entretanto uma possível hipótese seria a maior atividade dos íons H⁺ em água favorecendo a reação de redução destes íons gerando H₂.

Tabela 4: Extrapolação dos dados de perda de massa para taxa de corrosão

Meio corrosivo	Saturado com CO ₂		Sem CO ₂
	Água destilada	NaCl 19%	Água destilada
Taxa de corrosão mm/ano	1,49	0,56	0,32

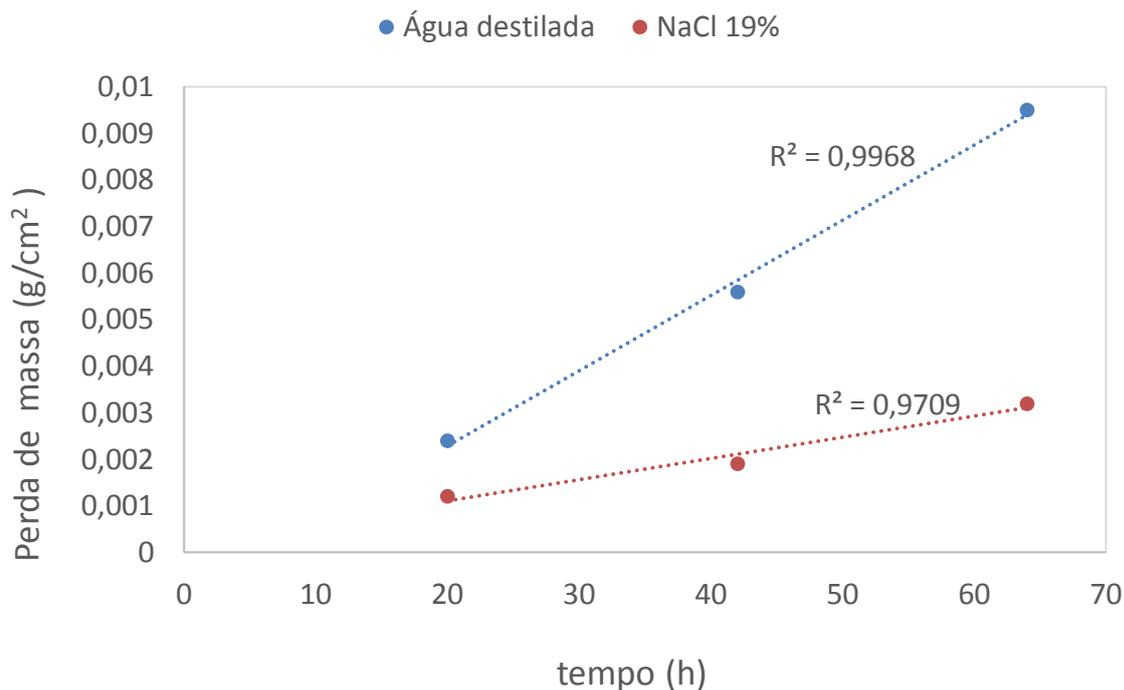


Figura 2 – Resultados dos ensaios de perda de massa para soluções saturadas com CO_2 .

Após os ensaios de perda de massa foram realizadas imagens em microscópio confocal e estereoscópio, conforme ilustram as Figuras 3 e 4. A imagem apresentada na Figura 3-A2 mostra que a corrosão foi uniforme. Comparando as imagens das Figuras 3-A2 e 4 observa-se que a corrosão foi mais acentuada na amostra ensaiada em água destilada saturada com CO_2 do que em solução de NaCl 19%, concordando com os dados de perda de massa apresentados na tabela 3.

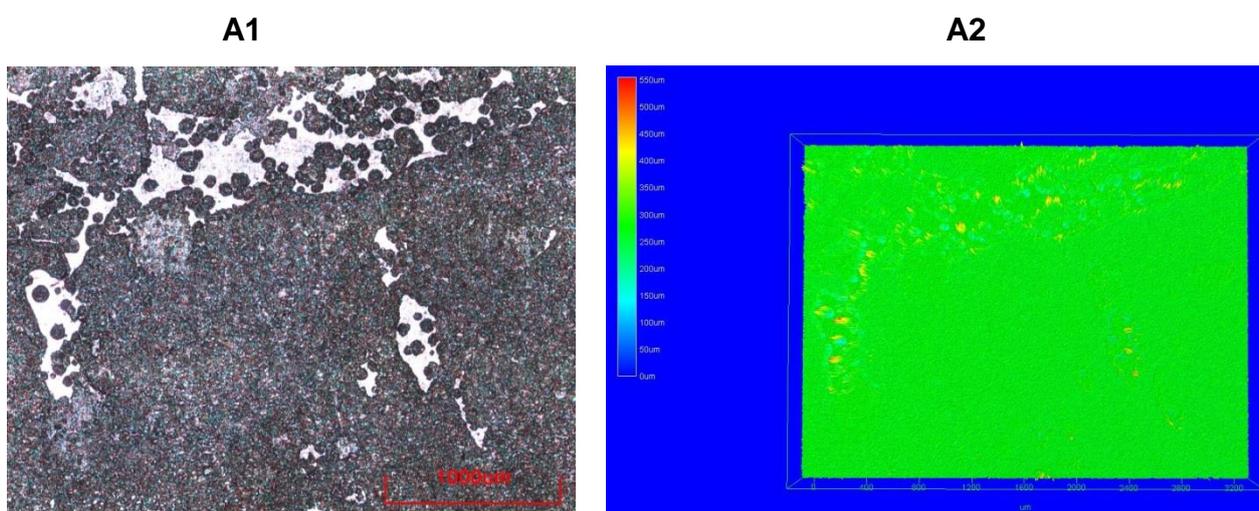


Figura 3 – Imagens em microscópio confocal após os ensaios de perda de massa para testes realizados em água destilada saturada com CO_2 e 64h de imersão.

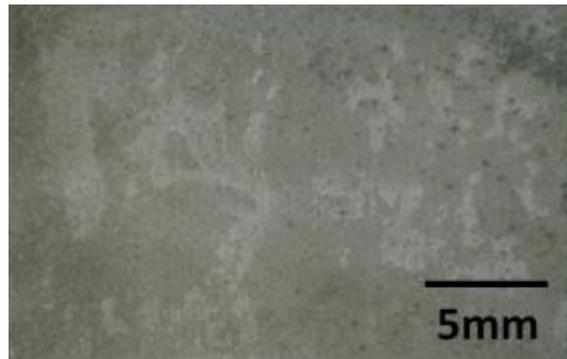


Figura 4 – Imagem representativa das amostras ensaiadas em meios contendo 19%NaCl e saturadas com CO_2 , após os ensaios de perda de massa.

3.2 Soluções Saturadas sem CO_2

Os resultados de perda de massa para as soluções sem CO_2 são mostrados na Figura 5. A perda de massa do aço X65 apresentou um comportamento linear, com o coeficiente de correlação linear (R^2) de 0,996 apenas para os ensaios conduzidos em água destilada. Para os ensaios em NaCl 19% a perda de massa não apresentou um comportamento linear em relação ao tempo de imersão. Pode-se observar que após 42h de ensaio a perda de massa parece ser constante (Figura 5 e Tabela 3), entretanto ensaios de perda de massa com maiores tempos de imersão são necessários para poder fazer tal afirmação. Este comportamento caracteriza um caso em que os dados de perda de massa não podem ser convertidos em taxa de corrosão.

Assim como nos ensaios conduzidos em presença de CO_2 , a corrosão do aço carbono foi mais intensa em água destilada do que em solução salina (ver Tabela 3). Comparando a perda de massa dos ensaios realizados em presença e ausência de CO_2 , pode-se observar através da Tabela 3 que a corrosão é mais intensa nos meios saturados com este gás, o que corrobora os resultados apresentados na literatura [7,8].

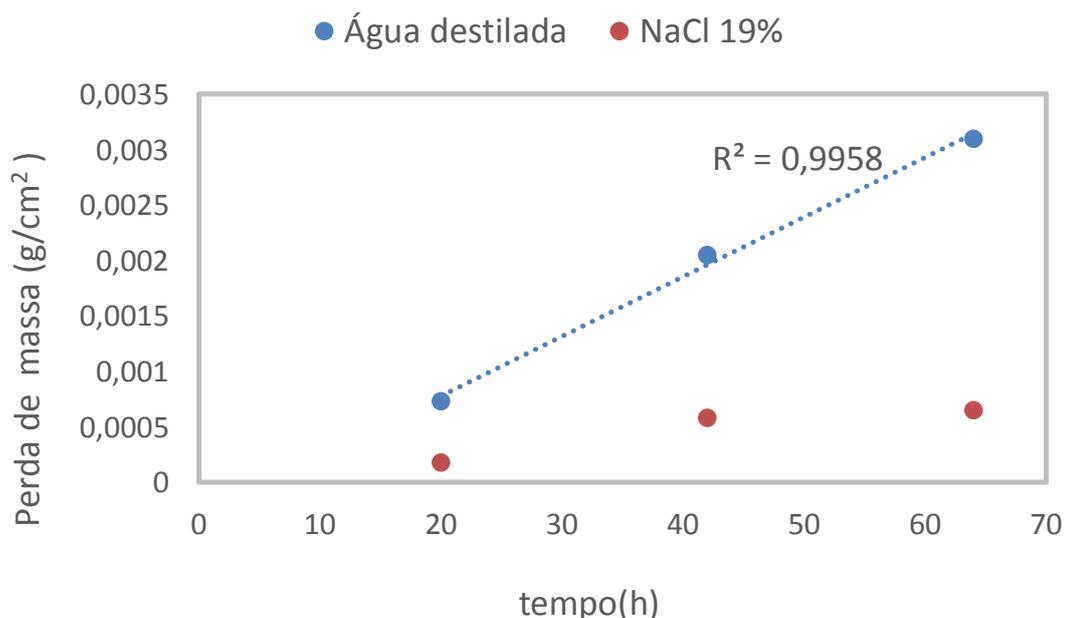
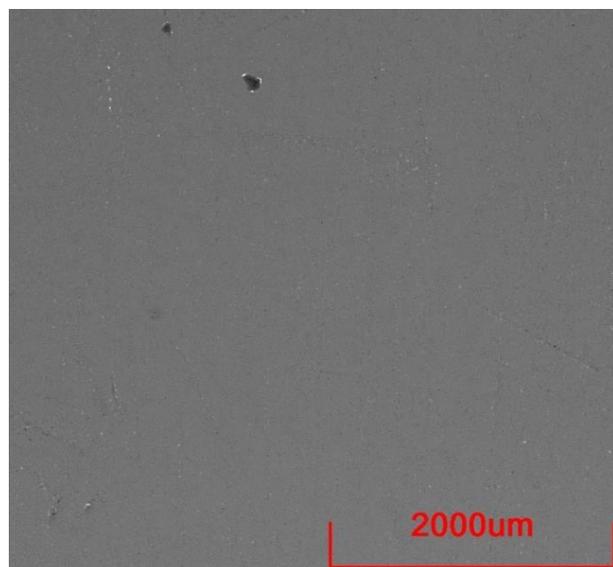
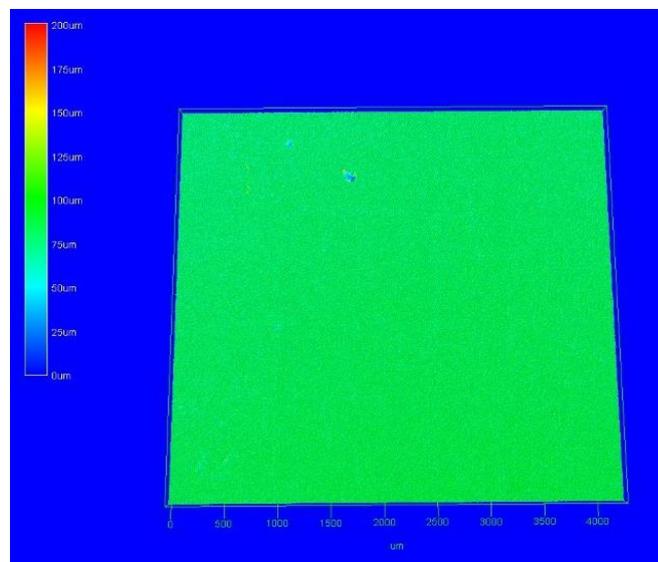


Figura 5 – Resultados dos ensaios de perda de massa para soluções sem CO_2 .

As imagens apresentadas na Figura 6 mostram que a corrosão foi uniforme tanto para os ensaios realizados em presença como em ausência de NaCl. Apesar da imagem apresentada na Figura 6-B1 parecer corrosão localizada, a avaliação por microscopia confocal, Figura 6-B2, não evidenciou esse tipo de corrosão.



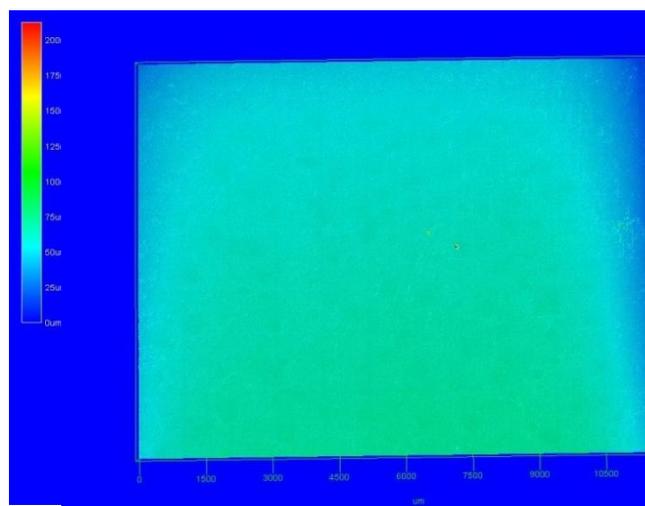
A1



A2



B1



B2

Figura 6 – Análise de imagem após os ensaios de perda de massa para soluções sem CO₂ A1 e A2) Água destilada em 42h de imersão e B1 e B2) NaCl 19% em 42h de imersão.

4 CONCLUSÃO

Os resultados demonstraram que não existe linearidade entre perda de massa e tempo de imersão para os testes realizados em meio contendo 19% de NaCl sem CO₂. Sendo portanto incorreto usar esses dados para estimar a taxa de corrosão. Todavia, nos demais meios estudados os resultados indicaram comportamento linear entre perda de massa e tempo de imersão, possibilitando a previsão de taxas de corrosão.

Os resultados comprovaram que a extrapolação de dados de perda de massa para taxas de corrosão não pode ser aplicada para qualquer sistema sem uma prévia verificação da linearidade entre perda de massa e tempo de imersão.

Agradecimentos

Bryan de Barros agradece ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, Tatiana Almeida agradece ao CNPq pelo apoio financeiro. Os autores são gratos à equipe técnica do LNDC (Laboratório de Ensaio Não-Destrutivo, Corrosão e Soldagem) e ao estagiário Victor pelo desenho apresentado no procedimento experimental.

REFERÊNCIAS

- 1 Soares P. Petrobrás estuda sumir com o CO₂ da camada pré-sal, Folha de São Paulo/Ciência, 2009. Acesso em: 07 out. 2014. Disponível em: <http://www1.folha.uol.com.br/fsp/ciencia/fe3105200901.htm>.
- 2 Schmitt G. Fundamental Aspects of CO₂ Metal Loss Corrosion. Part II: Influence of Different Parameters on CO₂ Corrosion Mechanism. CORROSION/2015, paper no. 6033 (Houston, TX: NACE International, 2015).
- 3 Netic S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines - A review, Corrosion Science. 2007; 49: 4308–4338.
- 4 Carvalho DS, Joia CJB, Mattos OR. Corrosion rate of iron and iron-chromium alloys in CO₂ medium. Corrosion Science. 2005; 47: 2974-2986.
- 5 ASTM G1, Standard Practice for preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens (West Conshohocken, PA: ASTM)
- 6 Fang H, Netic S, Brown B, Wang S. General Corrosion in high salinity brines. Corrosion/2006, paper no. 06372, (Houston, TX: NACE International, 2006)
- 7 Almeida TC, Bandeira MCE, Moreira RM, Mattos OR. The Role of CO₂ on Carbon Steel Corrosion. CORROSION/2015, paper no. 5807, (Houston, TX: NACE International, 2015).
- 8 Remita E, Tribollet B, Sutter E, Vivier V, Ropital F, Kittel J, Hydrogen evolution in aqueous solutions containing dissolved CO₂: Quantitative contribution of the buffering effect. Corrosion Science. 2008; 50:1433-1440.