



AVALIAÇÃO DA CORROSÃO DOS AÇOS AISI 1020 E API 5L GRAU B EM ÁGUA DE FORMAÇÃO

Vitor Pereira de Carvalho

Projeto Final em Engenharia Química

Orientadores

Leila Yone Reznik, D. Sc.

Ladimir José de Carvalho, D. Sc.

Julho de 2012

**AVALIAÇÃO DA CORROSÃO DOS AÇOS AISI 1020 E
API 5L GRAU B EM ÁGUA DE FORMAÇÃO**

Vitor Pereira de Carvalho

Projeto final em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção de grau de engenheiro químico.

Aprovado por:

Simone Louise Delaure C. Brasil, D. Sc.

Milene Lagoas de Almeida Desmarais, Eng. Química

Carlos Alberto Martins Ferreira, D.Sc.

Orientado por:

Leila Yone Reznik, D.Sc.

Ladimir José de Carvalho, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Julho de 2012

De Carvalho, Vitor Pereira

Avaliação da corrosividade da mistura Água de formação/petróleo em
Diferentes Materiais/ Vitor Pereira de Carvalho

Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2012

v, 47 p;

Projeto final – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2012.

Orientadores: Leila Yone Reznik, D.Sc. e Ladimir José de Carvalho, D.Sc.

1. Corrosão interna 2. Água de formação 3. Taxa de corrosão 4. Projeto
final (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Leila Yone Reznik, D.Sc. e Ladimir José de
Carvalho, D.Sc.

“Porque as pessoas que são loucas o suficiente para achar que podem mudar o mundo geralmente são as que acabam fazendo isso.”

Steve Jobs

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pelo carinho e apoio durante o tempo de estudo.

À minha querida vó Lindomar da Silva Pereira que sempre me enche de carinho e motivação quando me encontra.

Aos meus amigos Carlos Augusto Cardozo e Milene Lagoas que me ajudaram e incentivaram na contextualização do trabalho e me deram muitos conhecimentos específicos no que diz respeito à corrosão interna de dutos.

Aos professores e orientadores Leila e Ladimir que se mostraram grandes pessoas e contribuíram bastante na elaboração do trabalho.

Aos amigos Tiago Sales, Rodrigo Andrade de Souza, Vinícius da Silva Ferreira e toda a galera da “Virgindade e Lisaria” que me acompanharam nos últimos anos de graduação.

Aos companheiros Eduardo, Hélio e Daniel do laboratório de corrosão que sempre me ajudaram quando precisei deles.

Ao meu cachorro Lordy (*in memoriam*) que sempre me divertiu e irritou quando eu precisava dele.

Resumo do Projeto final apresentado à Escola de Química como parte dos pré-requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

AVALIAÇÃO DA CORROSÃO DOS AÇOS AISI 1020 E API 5L GRAU B EM ÁGUA DE FORMAÇÃO

Vitor Pereira de Carvalho

Orientadores: Leila Yone Reznik, D.Sc.

Ladimir José de Carvalho, D.Sc.

A água produzida misturada com petróleo é um agente corrosivo em oleodutos. O ensaio de perda de massa com cupons de corrosão demonstra ser um método adequado para estimar a perda de massa metálica em tubulações e de acordo com a norma da NACE, ele é usado para a classificação do potencial de corrosividade de um fluido. O presente trabalho teve como objetivo comparar taxas de corrosão de dois materiais diferentes, aço carbono AISI 1020 e aço API 5L grau B, através de experimentos de perda de massa em laboratório e em campo, sob temperatura ambiente, condições de agitação e estagnação. Além disso, o monitoramento do potencial de corrosão com o tempo de imersão de ambos os materiais e de medição de pH das soluções de teste também foram realizados em laboratório, a fim de compreender os mecanismos prováveis de formação de filmes de produtos de corrosão sobre a superfície metálica dos cupons. E, finalmente, foi realizada a caracterização dos produtos formados sobre a superfície dos materiais estudados através das técnicas de Difração de Raios-X e Fluorescência de Raios-X. Os resultados de campo mostraram que todos os materiais apresentaram taxas de corrosão de mesma magnitude, o que sugere um comportamento similar frente a corrosividade do meio. Por outro lado, os testes de laboratório realizados em condições de agitação apresentaram taxas de corrosão mais elevadas, o que faz acreditar que o fluxo turbulento favorece a remoção de produtos de corrosão e acelera o processo corrosivo. As medidas de potencial eletroquímico e valores de pH poderiam induzir, através da avaliação dos respectivos Diagramas de Pourbaix, que o produto de corrosão formado é constituído basicamente por FeS_2 nos meios sob estagnação e FeS_2 e $\text{Fe}(\text{OH})_2$ nos meios sob agitação. Os resultados das análises de DRX e FRX mostraram que a agitação no meio favorece a formação apenas de goetita e lepidocrocita no resíduo aderido ao corpo-de-prova. Já nos meios estagnados observa-se a formação de vários produtos com diferentes estados de oxidação.

Índice

1 - Introdução.....	1
2 - Objetivos.....	3
3 – Revisão Bibliográfica	4
3.1 – Classificação da corrosão	4
3.2 – Análise da Composição química dos Materiais.....	9
3.3 – Meio corrosivo: Água de formação.....	12
3.4 – Avaliação da Integridade de Dutos	16
3.5 – Diagramas de Pourbaix	24
4 – Materiais e métodos	27
4.1 – Ensaio de perda de massa	27
4.2 – Levantamento das curvas potencial x tempo	29
4.3 - Imersão dos corpos-de-prova para geração de resíduos sólidos.....	30
4.4 - Análise Química por Fluorescência de Raios-X.....	30
4.5 – Análise Química por Difração de Raios- X	30
5 - Resultados.....	31
5.1 – Ensaio de perda de massa	31
5.2 – Levantamento das curvas potencial X tempo.....	35
5.3 – Resultados das análises químicas por FRX e DRX	38
6 - Conclusões.....	45
7 - Sugestão.....	45

Índice de Figuras

Figura 1 - Esquema simplificado da relação entre matéria prima e o metal obtido, a partir de processo metalúrgico.....	1
Figura 2 - Causa principal de falhas em dutos.....	2
Figura 3 - Interação de material metálico e meio corrosivo mostrando diferentes formas de ataque	5
Figura 4 - Pontos de monitoramento por perda de massa (à esquerda) e sonda de resistência elétrica (à direita)	18
Figura 5 - Cupom por Perda de Massa de aço-carbono	19
Figura 6 - Sonda Corrosimétrica de Resistência Elétrica	20
Figura 7 – Estação de aquisição de dados com cabo de conexão.....	21
Figura 8 - Resíduo sobre cupom por PM e sonda de RE respectivamente.....	21
Figura 9 - Resíduo no canhão recebedor de PIG.....	22
Figura 10 - Corpo-de-prova corroído e não corroído	23
Figura 11 - Diagrama de Pourbaix do sistema Fe-H ₂ O, 25°C e 1 atm.....	24
Figura 12 - Diagrama de Pourbaix do sistema Fe-H ₂ O-S, 25 ^o C e 1 atm.....	25
Figura 13 - Diagrama de Pourbaix do sistema Fe-H ₂ O-S-Cl, 25 ^o C e 1 atm.....	26
Figura 14 - Cupons de perda de massa e corpos-de-prova para acompanhamento de Potencial Eletroquímico anteriormente ao início dos experimentos.....	28
Figura 15 - Cupons de aço carbono AISI 1020 e API 5L grau B ao final do ensaio de imersão de laboratório (17 dias) em meio estagnado.....	33
Figura 16 - Meio com agitação ao término do experimento em laboratório.....	34
Figura 17 - Meio sem agitação ao término do experimento em laboratório.....	35
Figura 18 - Curva E (potencial) x t (tempo) para o aço carbono AISI 1020.....	36
Figura 19 - Curva E (potencial) x t (tempo) para o aço API 5L grau B.....	36
Figura 20 - Cupons de perda de massa após os ensaios agitados.....	43

Índice de Tabelas e Quadros

Tabela 1 - Influência de certos elementos de liga no comportamento metálico	11
Tabela 2- Composição química dos materiais.....	12
Tabela 3 – Exemplo de análise físico-química da mistura água de formação- petróleo.....	13
Tabela 4 - Avaliação das taxas de corrosão medidas em campo.....	15
Tabela 5 - Classificação do potencial de corrosividade.....	15
Tabela 6 - Atividades previstas pelo PID.....	17
Tabela 7 - Resultados da perda de massa em laboratório após 7 dias de imersão.....	31
Tabela 8 - Resultados de laboratório da perda de massa final (17 dias).....	32
Tabela 9 - Sulfetos de ferro e algumas de suas propriedades.....	38
Tabela 10 - Análises do resíduo de corrosão do ensaio sem agitação com aço carbono 1020	39
Tabela 11 - Análises do resíduo de corrosão do ensaio sem agitação com aço API 5L grau B	39
Tabela 12 - Análises do resíduo de corrosão do ensaio em meio agitado com aço carbono 1020	42
Tabela 13 - Análises do resíduo de corrosão do ensaio em meio agitado com aço API 5L grau B.....	42
Quadro 1 - Série de tendência à corrosão e proteção de metais e ligas aplicadas em tubulações e equipamentos.....	7

1. Introdução

A corrosão é definida como deterioração de um material devido às reações químicas e eletroquímicas que ocorrem entre o material e os compostos presentes no meio em que ele está exposto. A deterioração causada por este fenômeno provoca modificações estruturais indesejáveis que comprometem a aplicabilidade do material (GENTIL, 2007). Geralmente, pode-se definir a corrosão como processo inverso do processo metalúrgico, o que é esquematizado na Figura 1:

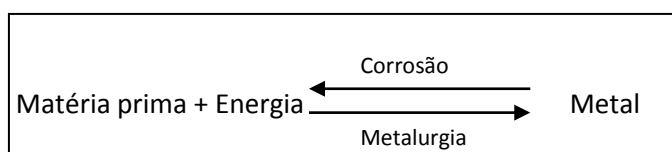


Figura 1 – Esquema simplificado da relação entre matéria-prima e o metal obtido, a partir de processo metalúrgico.

Enquanto o processo metalúrgico tem por finalidade a remoção do metal presente no minério, a corrosão leva o metal a um estado termodinamicamente mais estável. O conceito de corrosão pode ser estendido a outros materiais além dos metais, como os plásticos, o concreto, os itens cerâmicos e outros materiais sujeitos a degradação química.

São vários os problemas causados pela corrosão, no âmbito das indústrias. Dentre alguns deles, podemos citar:

- Custo com substituição/reparo e limpeza de peças e equipamentos corroídos;
- Vazamento de produtos como óleo, gás, soluções e água;
- Perda de eficiência em trocadores de calor devido às incrustações;
- Entupimento ou perda de carga em tubulações;
- Contaminação de produtos com resíduos provenientes da corrosão.

De acordo com uma avaliação realizada nos Estados Unidos pelo *CC Technologies Laboratories*, com o apoio da NACE (*National Association of Corrosion Engineers*), estima-se que os prejuízos causados pela corrosão metálica correspondem a 3,1% do Produto Interno Bruto (PIB) daquele país (KOCH, 2001). Por outro lado, sendo o Brasil uma potência em amplo desenvolvimento com taxa de crescimento de 7,5% em 2010 e com o PIB de 3,675 trilhões de reais (IBGE, 2011) aliado à criação de tecnologias voltadas para exploração e produção do petróleo na camada pré-sal, estima-se identicamente um alto

custo com a corrosão em suas indústrias. Com isso, estima-se o valor de custos com corrosão a um montante equivalente a R\$ 49,72 bilhões de reais no ano de 2010. Este valor pode ser aumentado futuramente, dado que o custo com a corrosão é proporcional ao grau de avanço tecnológico do país (GENTIL, 2007). Cabe ressaltar que para alguns especialistas (KANE *et al.*, 2003), a corrosão interna é responsável por 50% das falhas e vazamentos de dutos instalados nos Estados Unidos (Figura 2).

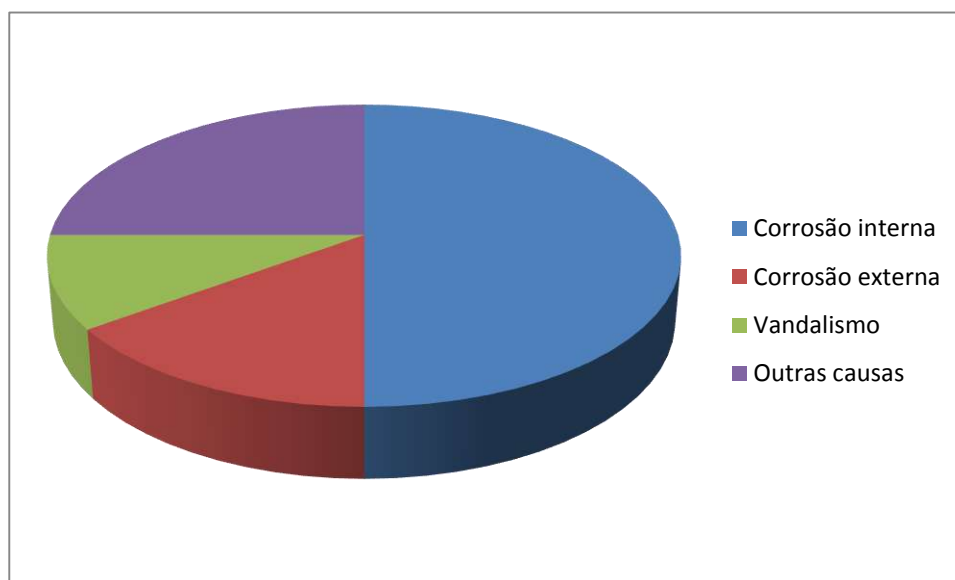
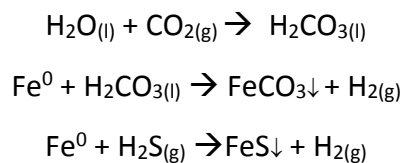


Figura 2 – Causa principal de falhas em dutos (KANE, 2003)

Um fator importante a ser considerado na corrosão é o meio no qual o material fica exposto, podendo ser ar, óleo, solo, água, etc. Dos meios citados, a água, por ser um eletrólito forte, possui maior capacidade de solvatação dos íons metálicos e sua ação corrosiva é geralmente intensificada com a presença de impurezas: sais dissolvidos (NaCl , FeCl_2 , MgCl_2 , Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ e $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$), gases dissolvidos (O_2 , N_2 , H_2S , SO_2 , SO_3 , NH_3 , Cl_2 e CO_2), matéria orgânica, sólidos suspensos e bactérias. É válido lembrar que a água é um dos componentes mais utilizados na indústria e por isso é relacionada à maioria das falhas por corrosão em equipamentos industriais.

O processo de produção de petróleo e gás em águas profundas traz à superfície uma mistura de petróleo, água e sedimentos. Essa água está na forma de água de formação, que é encontrada nos poros das formações rochosas dos reservatórios de petróleo e na forma de água de injeção, que é aquela introduzida no poço para aumentar a produção de petróleo (ROCHA SILVA, 2000). Após a extração e processamento primário, pode-se encontrar ainda uma parte dessa água livre no petróleo. A parte aquosa pode possuir alta salinidade, entre 2000 e 21000 mg/L de cloreto (Transpetro, 2011) devido ao uso de água do mar como água de injeção. Na fase gasosa, tem-se a presença de uma pequena concentração de sulfeto de hidrogênio (H_2S) que se dissolve na água, além de uma alta concentração de

CO₂ do gás natural que, ao se dissolver na água, forma ácido carbônico (H₂CO₃). Ambos os ácidos podem reagir com o ferro, acelerando o processo corrosivo. As principais reações que representam este processo são:



Segundo dados de acompanhamento de taxas de corrosão, os dutos de petróleo de uma empresa de transporte existentes num terminal marítimo têm apresentado taxas de corrosão na faixa entre moderado à severo. Os cupons de perda de massa introduzidos nos dutos são usualmente feitos de aço carbono AISI 1018 ou 1020, o que é recomendado pela norma NACE RP 0775. Porém, estes materiais são diferentes ao que é empregado no duto, e por isso, a validação dos resultados obtidos tem sido contestada. Alguns oleodutos são constituídos do aço API 5L grau B que apresenta uma composição diversificada, com elementos formadores de uma camada passiva mais resistente à corrosão por O₂, como cromo e cobre.

Ademais, a norma NACE especifica que em testes especiais o cupom deve ser fabricado com o mesmo material ao do sistema (no caso, o duto). No intuito de averiguar o real potencial do fluido, foram instalados cupons de aço API 5L grau B junto com cupons de aço carbono 1018 nos dutos de petróleo para medição de taxas de corrosão por perda de massa. Os resultados iniciais mostraram que as taxas de corrosão da água de formação eram diferentes das taxas medidas em cupons de aço 1018 ou 1020 nos oleodutos da empresa e em função disso, o procedimento recomendado em norma tem sido questionado. Dessa forma, a motivação para esse trabalho encontra-se na tentativa de validar através de experimentos de perda de massa em laboratório e avaliar a aplicabilidade do aço carbono 1018 ou 1020, que são mais baratos e de mais fácil usinagem, na determinação das taxas de corrosão de oleodutos.

2. Objetivo

Com base nas motivações apresentadas anteriormente, o presente trabalho descrito teve os seguintes objetivos:

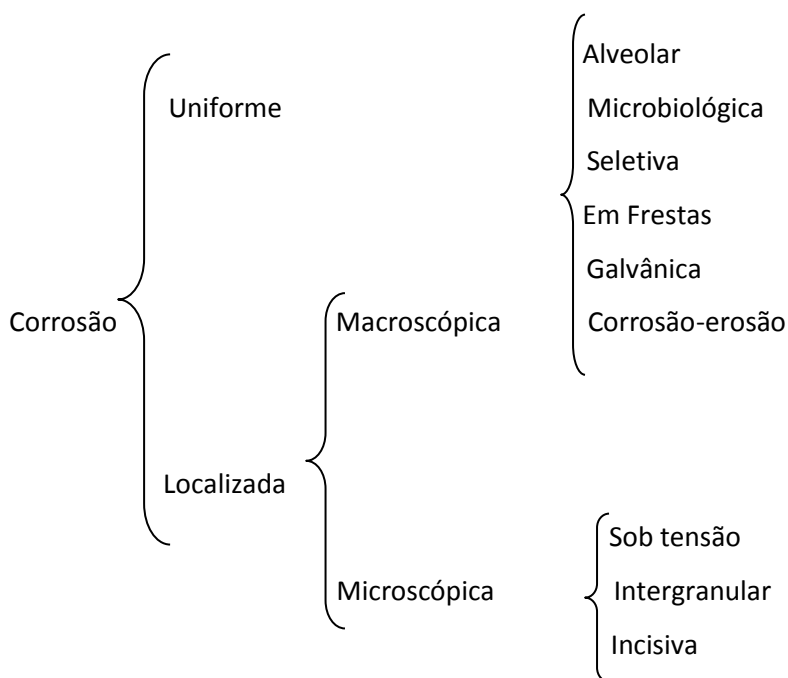
- Comparar as taxas de corrosão de dois materiais diferentes: aço carbono AISI 1020 e aço API 5L grau B através de experimentos de perda de massa em laboratório, sob condições de agitação e estagnação;

- Realizar estudos dos os mecanismos prováveis de formação de filmes de produtos de corrosão sobre a superfície metálica dos cupons através do monitoramento do potencial de corrosão com o tempo de imersão de ambos os materiais e de medição de pH;
- Caracterização dos produtos formados sobre a superfície dos materiais estudados através das técnicas de Difração de Raios-X (DRX) e Fluorescência de Raios-X (FRX).

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Classificação da Corrosão

A corrosão eletroquímica pode ocorrer sob diferentes formas, que podem ser classificadas de acordo com o esquema abaixo (PANNONI, 2004)



Essas diferentes formas podem acometer peças, tubulações e equipamentos na indústria, de modo isolado ou, mais comumente através de ação em conjunto. A Figura 3 exemplifica, a partir de esquemas, os principais tipos de corrosão quando da interação de um material metálico e um meio corrosivo:

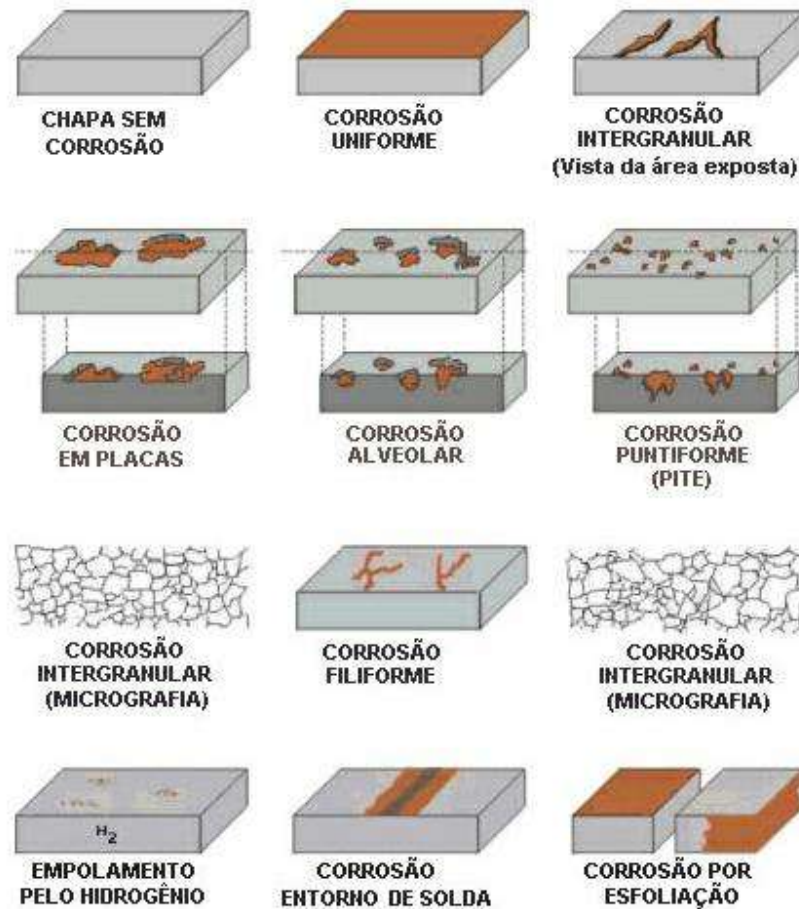


Figura 3: Interação de material metálico e meio corrosivo mostrando diferentes formas de ataque (www.icz.org.br/portaldagalvanização)

Com base no esquema de Pannoni (2004) e segundo Gentil (2007), as diversas formas de corrosão podem ser detalhadas da seguinte maneira:

a) Corrosão uniforme

É o tipo de corrosão que acontece de maneira uniforme na superfície da peça exposta ao meio corrosivo causando uma redução aproximadamente constante da espessura. Esse tipo de corrosão é a mais comum, porém pouco agressiva porque é facilmente visível e controlada. A principal característica da corrosão uniforme é a formação de uma camada porosa uniforme na superfície da liga metálica.

b) Corrosão alveolar e corrosão puntiforme

A corrosão alveolar se resume na formação de pequenas cavidades na liga metálica que são conhecidas por alvéolos ou pites. Essas regiões profundas ocorrem nas áreas anódicas em relação às áreas adjacentes formando “pilhas” locais na forma de cavidades. Essas cavidades podem alcançar grandes profundidades e, conseqüentemente, atravessar toda espessura do metal. Na maioria dos casos, a corrosão alveolar é favorecida com ação da gravidade e na presença de íons cloreto e hipoclorito. Além dessas duas causas, existem outros fatores que colaboram para o aumento deste tipo de corrosão, dentre elas: destruição da camada passiva devido ao acúmulo de cloreto e hipoclorito, defeitos locais no metal (inclusões, fases secundárias e regiões de composição heterogênea), defeitos em revestimentos protetores (trincas, falhas, arranhões e bolhas), acúmulo irregular de produtos da corrosão uniforme – o que favorece a formação de pilhas de aeração diferencial. Para minimizar a formação de pites deve-se levar em conta o estado de acabamento da superfície do metal, considerando que a resistência é diretamente proporcional ao polimento da peça.

c) Corrosão galvânica

Esta forma de corrosão acontece quando duas ligas metálicas diferentes estão em contato mútuo em um meio eletrolítico e na qual a liga menos nobre (anodo) sofre oxidação. A corrosão galvânica é mais intensa quanto mais distanciados entre si estiverem os dois metais (ou ligas metálicas) na série do potencial elétrico ou quanto mais condutor for o meio.

Nos casos em que se é inevitável o uso de metais distanciados entre si na série galvânica, deve-se utilizar juntas ou outro material dielétrico (borracha, plásticos) entre as peças metálicas. Outra ferramenta de controle a ser aplicada é o anodo de sacrifício que é constituído de um metal ou liga metálica extremamente anódica (Mg, Zn ou Al) e é preferencialmente oxidada no lugar do material que se quer proteger. O Quadro 1 ilustra as tendências à corrosão e à proteção de metais geralmente empregados em equipamentos e/ou tubulações na indústria. Identifica-se nesse Quadro 1 os materiais com maior tendência à oxidação (extremidade anódica) e os com maior tendência à redução (extremidade catódica):

Quadro 1 – Série de tendência à corrosão e proteção de metais e ligas aplicadas em tubulações e equipamentos (GENTIL, 2007).

Extremidade anódica (tendência à oxidação)
- Magnésio
- Zinco
- Alumínio
- Ligas de alumínio
- Aço-carbono
- Aço-carbono com cobre
- Ferro fundido
- Aços de liga Cr e Cr-Mo
- Aços inoxidáveis 12 Cr
- Aços inoxidáveis 17 Cr
- Aços inoxidáveis 27 Cr
- Aços-liga Ni
- Aços inoxidáveis 18 Cr-8Ni
- Aços inoxidáveis 25 Cr-20 Ni
- Chumbo
- Níquel
- Latões
- Cobre
- Bronze
- Metal Monel
- Níquel (passivo)
- Ligas de níquel (passivo)
- Aços inoxidáveis Cr (passivo)
- Aços inoxidáveis Cr- Ni (passivo)
- Titânio
- Prata
- Ouro
- Platina
Extremidade catódica (tendência à redução)

d) Corrosão em frestas (sob contato)

É o tipo de corrosão localizada que acontece quando pequenas quantidades de um líquido corrosivo ficam retidas ou estagnadas em depressões, cavidades ou espaços confinados também denominados frestas ou “crévice”. Nesses espaços confinados o fluxo do líquido corrosivo é praticamente nulo e a difusão de oxigênio é reduzida. Como consequência, a formação da camada passiva com óxidos não se faz ou é incompleta.

São exemplos de cavidades confinadas: folgas entre juntas e superfícies, folgas entre uma peça e um parafuso, folgas entre chapas superpostas, frestas entre duas peças soldadas e folgas por baixo de camadas de tinta, de ferrugem ou de qualquer revestimento protetor.

Geralmente, a corrosão em frestas está associada à corrosão alveolar, porque nos pontos onde não há a passivação do metal surgem os alvéolos que, por sua vez, facilitam o acúmulo de líquido corrosivo. Para que este tipo de corrosão ocorra, a cavidade deve ser larga suficiente para permitir a entrada de líquido, porém estreita suficiente para mantê-lo confinado. Estudos mostram que cavidades com abertura superior a 3 mm não apresentam risco dessa forma de corrosão.

e) Corrosão-erosão

A corrosão-erosão ocorre quando o metal está em contato direto com um fluido em escoamento turbulento, ou seja, em altas velocidades. Este tipo de corrosão forma sulcos na liga metálica na direção da incidência do fluido corrosivo, o que é comum em pontos de estrangulamento, em curvas e joelhos de tubulação. É válido especificar que na corrosão-erosão, o que importa é a velocidade relativa do fluido em relação à peça metálica, ou seja, pode haver corrosão tanto com o fluido em movimento e a peça parada ou vice-versa. Para evitar este tipo de corrosão é comum aplicar revestimentos internos anti-erosivos.

f) Corrosão seletiva

É o nome dado para definir diversas formas de corrosão preferencial na qual apenas um elemento da liga metálica é corroído. Como resultado, forma-se uma estrutura esponjosa sem resistência mecânica no interior da peça metálica. Isso ocorre freqüentemente em latões com mais de 20% de Zn quando estão em contato com água salgada ou ácidos. Esses fluidos atacam o zinco presente na liga causando um processo conhecido como dezincificação.

g) Corrosão sob tensão

A corrosão sob tensão é causada por tensões de tração existentes em determinados pontos da peça metálica. Algumas das causas dessas tensões são: cargas externas, tensões residuais geradas em soldagens, tensões devido a trabalhos a frio (calandragem, desempenho, estampagem, dobramento e mandrilagem), contrações ou dilatações desiguais, etc. A formação de trincas é um processo crescente, ou seja, uma vez iniciado se propaga rapidamente até a ruptura da peça. Desta forma, a maneira mais segura de evitar esta forma de corrosão é impedir que as trincas se iniciem através da seleção minuciosa do metal a ser empregado. Existem alguns fatores que podem acelerar a formação de trincas:

- valores do limite de escoamento e dureza do metal;
- nível das tensões de tração;
- concentração e temperatura do meio corrosivo.

Qualquer aumento de um desses fatores acelera a corrosão sob tensão. Tal fato motiva uma maior cautela na elaboração de projetos com materiais de alta resistência que levam ao surgimento de tensões mais elevadas e agravam a corrosão sob tensão. Cabe destacar que os fluidos com concentrações médias e baixas também provocam trincas devido a não homogeneidade das concentrações nas regiões em contato com a peça metálica. Isso é comum quando a peça apresenta cavidades onde o fluido corrosivo fique estagnado ou sujeito à concentração por ciclos de evaporação.

h) Corrosão intergranular

A corrosão intergranular é resumidamente a formação de trincas microscópicas ao longo do contorno dos grãos da estrutura metalúrgica do metal. Quando as trincas atingem uma determinada profundidade, partes do metal podem se destacar por ação de tensões mecânicas mínimas. Este tipo de corrosão é comum em aços inoxidáveis quando a periferia dos grãos fica deficiente de cromo livre em comparação com o interior dos grãos, tornando-se então regiões anódicas, nas quais se formam as “microtrincas”.

i) Corrosão microbiológica

A corrosão biológica ocorre devido à ação de microrganismos (bactérias, fungos e algas) que atacam os metais de forma direta e indireta:

- Produzindo ácidos minerais (H_2SO_4 , H_2S) ou orgânicos (fórmico, acético, cítrico, etc);
- Destruindo a camada passivadora ou revestimentos protetores;
- Despolarizando áreas catódicas pelo consumo de hidrogênio.

A forma de ataque mais comum no caso da corrosão induzida microbiologicamente é a localizada, do tipo alveolar ou por “pites”, que é difícil de se detectar antes que ocorra um dano significativo ao material. Os microrganismos que causam este tipo de corrosão são encontrados em todas as águas naturais e se proliferam principalmente em águas paradas e aquecidas. Para minimizar a corrosão microbiológica, evita-se o acúmulo de água nos equipamentos.

3.2. Análise da Composição Química dos Materiais

A composição química dos materiais é de fundamental importância na instalação de processos corrosivos. Atualmente existe uma enorme gama de materiais metálicos com elementos de liga diferenciados, conferindo ora melhor resistência mecânica, ora melhor resistência à corrosão. Essa resistência à corrosão pode ser associada à formação de uma camada passiva na superfície metálica, principalmente na presença de elementos de liga como Cromo e Titânio que favorecem à formação de uma película protetora fortemente aderida ao metal, isolando-o do ambiente corrosivo e desacelerando o processo de corrosão. A Tabela 1 a seguir mostra a influência de alguns elementos de liga no comportamento dos materiais metálicos:

Tabela 1 – Influência de certos elementos de liga no comportamento metálico

(www.guiadasiderurgia.com.br)

Elementos de liga	Efeitos previstos
Níquel	<ul style="list-style-type: none"> - auxilia na resistência a corrosão atmosférica; - quando combinado ao cromo, aumenta a resistência do aço ao calor e corrosão; - favorece a formação de grãos mais finos; - não é elemento formador de carbonetos.
Manganês	<ul style="list-style-type: none"> - aumenta a soldabilidade e o limite de resistência tração; - elemento estabilizador da austenita (Fe em CFC); - aumenta a resistência à abrasão na presença de carbono;
Cromo	<ul style="list-style-type: none"> - elemento que favorece a formação de carbonetos, elevando a dureza e resistência à tração do aço; - reduz a tenacidade e a soldabilidade do aço; - aumenta a resistência à corrosão.
Molibdênio	<ul style="list-style-type: none"> - é um bom formador de carbonetos; - aumenta a resistência a quente; - na presença de níquel e cromo, aumenta o limite de resistência à tração e o limite de escoamento; - melhora soldabilidade do material; - substitui o tungstênio na formação de carbonetos.
Cobre	<ul style="list-style-type: none"> - reduz a “elasticidade” da liga; - aumenta a resistência à corrosão atmosférica; quando presente em pequenas quantidades.
Tungstênio	<ul style="list-style-type: none"> - aumenta o limite de resistência à tração, a resistência à abrasão e a dureza a quente; - reduz a condutividade térmica do aço; - forma carbonetos de alta dureza.
Cobalto	<ul style="list-style-type: none"> - aumenta a condutividade térmica; - aumenta o magnetismo residual; - aumenta a resistência à tração a quente.
Silício	<ul style="list-style-type: none"> - eleva os limites de escoamento dos aços; - elemento estabilizador da ferrita (Fe em CCC) minimizando a formação de carbonetos; - aumenta a resistência à corrosão atmosférica; - aços com altos teores de silício e baixos teores de carbono conferem uma alta permeabilidade magnética, sendo utilizados em motores e transformadores elétricos.
Vanádio	<ul style="list-style-type: none"> - aumenta a dureza a quente e diminui o tamanho do grão; - substitui o molibdênio e tungstênio na formação de carbonetos; - eleva os limites de escoamento e resistência à tração.
Fósforo	<ul style="list-style-type: none"> - impureza indesejável, pois aumenta a fragilidade do aço;
Enxofre	<ul style="list-style-type: none"> - impureza presente em todos os aços que reduz a sua tenacidade; - junto com o manganês forma o sulfeto de manganês (MnS) que facilita a usinagem do aço.
Carbono	<ul style="list-style-type: none"> - os aços-carbono possuem por definição até 2,11% de C; - confere dureza ao aço; - aumenta o limite de resistência à tração e a temperabilidade; - reduz a tenacidade e a soldabilidade.

Como a proposta desse trabalho é a validação da aplicação de materiais mais simples para acompanhamento das taxas de corrosão em oleodutos, a Tabela 2, a seguir, traz a composição química desses materiais que são utilizados na construção de equipamentos e peças industriais (Aços Carbono AISI 1018 e 1020) e do material constituinte de alguns oleodutos da empresa de transporte de petróleo (Aço API 5L Grau B).

Tabela 2 – Composição química dos materiais
(Normas ANSI/API Especificação 5L, 2007)

Elemento	Composição (%)		
	Aço AISI 1018	Aço AISI 1020	Aço API 5L Grau B
Carbono	0,18	0,20	0,28
Manganês	0,60 – 0,90	0,60 – 0,90	1,2(máx)
Fósforo	0,04 (máx)	0,04 (máx)	0,03
Enxofre	0,05 (máx)	0,05 (máx)	0,03
Molibdênio			0,50
Níquel			0,50 (máx)
Cromo			0,50
Cobre			0,50
Vanádio			0,15 (máx)

A Tabela 2 anterior mostra que o aço API 5L grau B apresenta uma composição mais diversificada quando comparado aos aços AISI 1018 e 1020. Isso confere uma série de propriedades que melhoram a sua resistência à corrosão. Dentre os elementos de liga presentes, pode-se destacar, de acordo com a Tabela 1, a presença do níquel, cromo e cobre como elementos formadores de camada passiva e por aumentar a resistência à corrosão. O aço Grau B é o mais utilizado na construção de oleodutos no Brasil pelo fato de oferecer uma combinação de alta resistência, baixo custo e facilidade de fabricação (ANDRADE, 2001).

Com isso, espera-se que este material tenha melhor resistência à corrosão quando submetido em ambiente agressivo como a água de formação do que os aços AISI 1018 e 1020.

3.3. Meio Corrosivo: Água de Formação

A água de formação é o efluente que é oriundo dos processos de separação água/óleo durante a exploração de petróleo. A água produzida com petróleo pode ter duas origens diferentes: a água encontrada dentro do reservatório de petróleo desde a sua formação, conhecida como água conata, e a água usada em processos de recuperação secundária, chamada de água de injeção (ROCHA SILVA, 2000). A água conata possui, geralmente, alta salinidade e presença de metais pesados em percentuais diferenciados. Já a água de injeção tem uma composição mais variada. Costuma-se injetar nos poços

uma mistura da própria água do mar com desemulsificantes, produtos bactericidas e anticorrosivos. Por mais que a mistura água/petróleo seja imiscível, as condições existentes na formação e produção do petróleo fazem com que uma pequena quantidade de hidrocarbonetos se solubilize na fase aquosa. A Tabela 3 ilustra uma análise química de uma amostra de água de formação encontrada num duto de petróleo que faz a interligação entre navio e tanque num terminal marítimo da empresa.

Tabela 3 – Exemplo de análise físico-química da mistura água de formação-petróleo
(Relatório de Integridade de Dutos - TRANSPETRO, 2011)

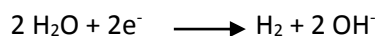
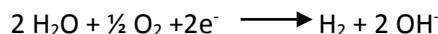
ENSAIO	TÉCNICA	RESULTADO (mg/L)
Bário	Cromatografia de íons	< 1,0
Estrôncio	Cromatografia de íons	57,4
Ferro	Espectrometria de Absorção Atômica	1,18
Sódio	Cromatografia de íons	11669,0
Potássio	Cromatografia de íons	207,7
Cálcio	Cromatografia de íons	522,8
Magnésio	Cromatografia de íons	526,6
Fluoreto	Cromatografia de íons	46,4
Brometo	Cromatografia de íons	74,3
Nitrato	Cromatografia de íons	< 1,0
Nitrito	Cromatografia de íons	< 1,0
Fosfato	Cromatografia de íons	< 1,0
Sulfato	Cromatografia de íons	< 1,0
Cloreto	Potenciometria	21712,2
Salinidade	Potenciometria	35748,4
Alcalinidade (HCO ₃)	Potenciometria	2926,7
Alcalinidade (CO ₃)	Potenciometria	Ausente
Alcalinidade (OH)	Potenciometria	Ausente
pH	Potenciometria	7,5

Os resultados desta análise mostram a grande salinidade do efluente, a alta concentração de cloreto (21,712 mg/L) e o pH relativamente neutro. O íon cloreto é bastante perigoso, pois ele penetra na película de passivação presente na superfície do metal e aumenta a condutividade iônica da película, provocando um ataque localizado e, conseqüentemente, a formação de pites.

Normalmente, o destino final da água de formação é a injeção no subsolo para a manutenção da pressão do poço. A água em contato com o ferro pode promover a corrosão com e sem a ajuda do oxigênio. A reação anódica que representa a oxidação do ferro está representada abaixo.



As reações catódicas da água com e sem a presença de oxigênio estão representadas a seguir, respectivamente.



Um terceiro elemento que é encontrado na água de formação e pode ocasionar a corrosão do ferro é o gás sulfídrico (H_2S). Neste caso ele promove a seguinte reação:



Por mais que se tente separar a água do petróleo sempre há uma parte de água emulsionada ao óleo comercializado. No presente estudo, a água de formação faz parte de uma mistura de petróleo processado num separador e, portanto, possui uma grande quantidade de óleo dissolvido que quando entra em contato com uma superfície metálica, atua protegendo o material do duto. Essa função do óleo como protetor é citada por Andrade e colaboradores (2001). Neste trabalho científico evidencia-se que quanto maior a quantidade de óleo na água, menor será a taxa de corrosão do material dos dutos – aço API 5L grau B. Porém neste trabalho científico foi utilizada uma solução parecida com água de formação misturada em diferentes proporções de óleo diferentemente do nosso estudo, onde leva-se em consideração a questão operacional de que os dutos são usados como locais de armazenamento da mistura água/óleo. Porém, após um tempo de estagnação, pode haver separação das fases e conseqüentemente ocorre acúmulo de água de formação na geratriz inferior do duto. Desta maneira, questiona-se a influência deste procedimento nas taxas de corrosão interna no duto e se os corpos-de-prova de aço carbono 1018 usados podem representar fielmente o processo corrosivo que ocorre no local (Relatório de Integridade de Dutos - TRANSPETRO, 2011)

Estudos preliminares relativos à corrosividade da água de formação foram feitos e cupons de perda de massa foram instalados em dutos que escoam petróleo da empresa, onde ficaram expostos por três meses. Em cada duto foram instalados um cupom comum comercial feito de aço carbono 1018 e outro cupom feito de aço API 5L grau B – mesmo material do duto. Os resultados se encontram na Tabela 4 a seguir.

Tabela 4 – Avaliação das taxas de corrosão medidas em campo
(Relatório de Integridade de Dutos - TRANSPETRO, 2011)

Duto	CUPOM	AÇO	Δ MASSA (g)	ÁREA (cm ²)	DENSIDADE (g/cm ³)	TAXA DE CORROSÃO (mm/ano)
X	1	API 5L grauB	0,8350	18,482	7,79	0,2714
	2	AISI 1018	0,9406	16,088	7,86	0,3481
Y	3	API 5L grauB	0,2240	18,482	7,79	0,0728
	4	AISI 1018	0,3040	16,088	7,86	0,1125
Z	5	API 5L grauB	0,1345	18,482	7,79	0,0433
	6	AISI 1018	0,0847	16,088	7,86	0,0313

Legenda: ■ - Severo; ■ - Moderado

As taxas de corrosão da Tabela 4 foram classificadas como severas e moderadas, de acordo com a norma interna da PETROBRAS N-2785 que estabelece uma classificação segundo o potencial de corrosividade de um fluido de acordo com a taxa de corrosão uniforme. A Tabela 5 mostra essa classificação:

Tabela 5 – Classificação do potencial de corrosividade
(Norma interna PETROBRAS N-2785, 2004)

Taxa de corrosão uniforme (mm/ano)	Taxa de corrosão por pite (mm/ano)	Potencial de corrosividade
< 0,025	< 0,13	Baixo
de 0,025 a 0,125	0,13 a 0,20	Moderado
> 0,125	> 0,21	Severo

Ao analisar os resultados da Tabela 4, percebemos que, no mesmo período de exposição, os dois materiais apresentaram taxas de corrosão de mesma magnitude e na mesma faixa de classificação em cada duto. De acordo com essa Tabela, em duas ocasiões o aço API 5L grau B apresentou taxas menores que o aço carbono 1018. Isso era esperado já que o material do duto possui elementos químicos de liga que auxiliam no retardo do processo corrosivo. Porém, no duto Z, a taxa de corrosão com o material do duto foi maior que a taxa do cupom de aço carbono e esse fato foi uma das motivações do presente trabalho: levantar possíveis razões para a aquisição de taxas maiores de corrosão para o aço API 5L grau B através de ensaios em laboratório e caracterização dos produtos de corrosão gerados. Sabe-se, como já citado anteriormente, que muitos dutos não operam em regime contínuo e que, esporadicamente, eles são usados como local de armazenamento de petróleo. Por isso este trabalho viu a necessidade de considerar a simulação em dois casos: caso 1 - o duto com a água de formação estagnada e caso 2 - o duto com a água em movimento.

3.4. Avaliação da Integridade de Dutos

O acompanhamento da integridade de dutos é uma medida de precaução que foi adotada tardiamente no Brasil e no exterior. Apenas em 2002, ficou estipulado que todas as linhas de transporte de óleo e gás deveriam apresentar um programa de integridade de dutos nos Estados Unidos e no Canadá (BERGER e ZERELLA, 2003). Já no Brasil, o acompanhamento iniciou-se em 2001 com o lançamento Programa de Excelência em Gestão Ambiental e Segurança Operacional (PEGASO) pela PETROBRAS (BUENO, 2007). Este programa foi motivado pelo acidente ocorrido em janeiro de 2000, no qual um duto de óleo combustível que ligava a REDUC ao Terminal Aquaviário da Ilha d'Água da TRANSPETRO se rompeu e provocou o vazamento de 1,3 milhões de litros de óleo combustível. A ocorrência de outros pequenos acidentes afetou a credibilidade do PEGASO e fez com que a TRANSPETRO lançasse outro Programa Prioritário de Integridade de Dutos - PID (BUENO, 2007) que era voltado para segurança operacional do transporte dutoviário. Esse programa previa uma série de atividades para levantamento de dados, definição do estado de cada duto e tomada de ações de reparo, quando necessário (Tabela 6).

Tabela 6 – Atividades previstas pelo PID (BUENO, 2007)

Análise de Risco	1. Classificação dos dutos/trechos com base na potencialidade das conseqüências sócio-econômicas-ambientais.
Corrosão Interna	1. Construção de caixas 2. Serviços de monitoração 3. Análise de informações sobre variáveis atuantes na corrosão interna do duto 4. Passagens de pig de limpeza
Corrosão Externa	1. Inspeção do revestimento com levantamento XYZ 2. Monitoração da proteção catódica
Análise geológica- geotécnica	1. Carta temática geotécnica 2. Planos de inspeção 3. Levantamento do traçado do duto 4. Monitoramento da movimentação do solo 5. Treinamento de inspetores 6. Estudo de projetos e obras
Ação de Terceiros	1. Sinalização da faixa 2. Inspeção da faixa 3. Interferência 4. Invasões 5. Comunicação com a Comunidade (Foco em risco)
Pigs Instrumentados	1. Contratação de Pig Instrumentado 2. Adaptação para passagem de pig 3. Passagem de Pig 4. Correlação de defeitos
Reparo de Contingência	1. Técnicas de reparo do duto para prevenção de acidentes
Teste Hidrostático	1. Verificação da capacidade de operação do duto na pressão máxima permitida

A Tabela 6 ilustra que existem uma série de atividades previstas para o monitoramento da corrosão interna nos dutos. Essas atividades são previstas na norma interna da PETROBRAS N-2785, onde uma das ações previstas é a medição da taxa de corrosão por perda de massa e por sonda de resistência elétrica. Os pontos de monitoramento são, geralmente, instalados na geratriz inferior do duto de forma que haja o máximo de contato possível com o fluido. Nos gasodutos que transportam gás úmido, estes pontos também são instalados tanto na geratriz inferior quanto na geratriz superior.



Figura 4 – Pontos de monitoramento por perda de massa (à esquerda) e sonda de resistência elétrica (à direita) (Relatório de Integridade de Dutos - Transpetro, 2011)

Além das taxas de corrosão, outras análises complementares são feitas para identificar as causas fundamentais da corrosão, como: análises microbiológicas para verificar a presença de bactérias que aceleram o processo corrosivo; análises químicas do fluido e do resíduo sobre o cupom a fim de caracterizar os produtos formados no processo corrosivo e análise visual que é importante na identificação de pites.

3.4.1. Técnicas de Monitoração da Corrosão Interna de Dutos

Nesta parte do trabalho foi resumida uma série de atividades previstas pela norma interna da PETROBRAS que prevê diversas metodologias de acompanhamento da corrosão interna de dutos e suas ações mitigadoras.

3.4.1.1. Taxa de Corrosão por Perda de Massa

O ensaio de perda de massa é um teste que permite medir a taxa de corrosão média de uma amostra metálica exposta no meio de interesse em determinado período de tempo. Para tal, os materiais a serem testados passam por um preparo de superfície específico, pesagem e medições de suas dimensões, anteriormente à introdução no meio em que permanecerão por um período mínimo definido por norma. Após esse período são retirados deste meio e sofrem processo de decapagem

química quando são novamente pesados, de forma a definir a variação de massa sofrida no período em que permaneceram imersos. Os ensaios de perda de massa são comumente usados em programas de integridade de dutos para avaliação da sensibilidade de diferentes metais em ambientes específicos.

O procedimento experimental deste ensaio é detalhado na norma NACE RP 0775 (2005), onde uma série de etapas devem ser cumpridas antes do cálculo efetivo da taxa. Segundo a norma, as etapas de um ensaio de perda de massa são:

- 1) Limpeza da superfície do cupom por jateamento;
 - * Cuidados adicionais devem ser tomados como manter a superfície limpa, evitando ao máximo o contato com outros produtos além de manusear o cupom com luvas;
- 2) Medição das dimensões do cupom para o cálculo da área com uso de um paquímetro devidamente calibrado;
- 3) Pesagem do cupom em balança analítica;
- 4) Imersão do cupom no meio corrosivo por no mínimo 7 dias;
- 5) Retirada do cupom para realização da decapagem química;
 - * A decapagem química, que também é feita nos cupons instalados em dutos, visa a remoção de produtos formados sobre a superfície metálica (óxidos, sulfetos e etc.). A velocidade de decapagem está relacionada com as características do produto aderido na superfície: quanto mais aderido é o produto, maior a dificuldade para removê-lo e maior é o tempo de decapagem.
- 6) Através da curva de decapagem, obter a massa final do cupom e calcular a taxa de corrosão;
- 7) Com a medição da perda de massa e através de cálculos matemáticos com aplicação de fórmula específica, é possível determinar a taxa de corrosão.



Figura 5 – Cupom por Perda de Massa de aço-carbono (Relatório de Integridade de Dutos – Transpetro, 2011)

3.4.1.2. Taxa de Corrosão por Sonda de Resistência Elétrica (RE)

A medição da taxa de corrosão interna (em mm/ano) também é feita através de sondas corrossimétricas de resistência elétrica (Figura 6) instaladas numa tomada de acesso ao lado dos cupons de perda de massa.

A sonda de RE é conectada a um equipamento de aquisição de dados (Figura 7) que realiza a leitura e armazenamento de tempos em tempos (por exemplo, de três em três horas). Portanto, periodicamente, tais leituras são coletadas e transferidas para o computador, onde através de um software, os dados são descarregados e a taxa de corrosão determinada. Algumas empresas da área de monitoramento de corrosão interna vêm adequando as sondas de RE para realização de leituras em tempo real (remotamente) para diminuir os gastos de acompanhamento desta metodologia.



Figura 6 – Sonda Corrossimétrica de Resistência Elétrica (Relatório de Integridade de Dutos - Transpetro, 2011)



Figura 7 – Estação de aquisição de dados com cabo de conexão (Relatório de Integridade de Dutos - Transpetro, 2011)

3.4.1.3. Caracterização da Corrosão por Análises Químicas, Físico-Químicas e Microbiológicas

A caracterização de produtos de corrosão associada à classificação do potencial de corrosividade interna de dutos pode ser realizada através de análises químicas, microbiológicas e de campo dos resíduos e fluidos coletados durante a troca de cupom de Perda de Massa e/ou Sonda RE (Figura 8) e nos canhões após passagem de PIG, que é um dispositivo inserido no duto que, escoando livremente no sentido do fluxo, ajuda na remoção de resíduos que podem acelerar o processo corrosivo (Figura 9). Todos os materiais coletados são armazenados em condições ideais e posteriormente analisados em laboratório. Com os resultados obtidos através dessas análises, pode-se caracterizar a tendência à de corrosão interna do meio naquele duto, bem como identificar os principais agentes corrosivos.



Figura 8 – Resíduo sobre cupom por PM e sonda de RE respectivamente (Relatório de Integridade de Dutos - Transpetro, 2011)



Figura 9 – Resíduo no canhão recebedor de PIG
(Relatório de Integridade de Dutos - Transpetro, 2011)

As análises químicas são realizadas com o objetivo de definir quais os tipos de resíduos encontrados (fluidos e/ou sólidos) além de caracterizar sua composição química. Para caracterizar a composição química dos fluidos coletados utiliza-se a cromatografia de íons que identifica e quantifica a presença de certas substâncias como sulfatos, cloretos e ácidos orgânicos. Os resíduos sólidos contendo produtos de corrosão, em geral, possuem uma composição química muito complexa, pois se tratam de uma mistura que contem componentes tanto da liga metálica quanto do meio corrosivo, logo para sua caracterização são comumente aplicadas duas técnicas complementares: a Difração de Raios-X (DRX) e a Fluorescência de Raios-X (FRX). A primeira identifica a forma cristalina em que os compostos estão presentes: o ferro, por exemplo, pode ser detectado sob forma de goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$), magnetita (Fe_3O_4) e magmita (Fe_2O_3) no mesmo resíduo. A técnica de FRX, por sua vez, avalia a composição química dos resíduos em termos de porcentagem em massa dos elementos. A caracterização cristalográfica e a avaliação da composição química são de extrema importância para o estudo dos mecanismos de corrosão, pois através delas pode-se caracterizar o filme formado sobre a superfície interna dos dutos e, com auxílio de outros procedimentos complementares (como análises microbiológicas, ensaios NACE e análises físico-químicas de campo), pode-se definir os principais mecanismos de corrosão no processo. A técnica de DRX é uma técnica basicamente qualitativa cuja principal limitação seria a condição da fase sólida estar cristalina para análise. Isso nem sempre é possível, dado que a cinética de formação de cristais é lenta e, além disso, alguns resíduos sólidos se estabilizam na forma amorfa. Já a técnica de FRX

é quantitativa e apresenta uma maior sensibilidade. Por isso existe a necessidade da realização de ambas para uma melhor caracterização dos resíduos sólidos coletados.

Já as análises microbiológicas tendem a identificar a presença de microrganismos comumente associados a mecanismos corrosivos. Dentre as análises microbiológicas realizadas pode-se citar a contagem de BRS (bactérias redutoras de sulfato), de bactérias anaeróbias, de bactérias aeróbias e de ferrobactérias. Além disso, é feita a medição da atividade metabólica das BRS.

As análises físico-químicas são análises realizadas imediatamente após a coleta do resíduo ou fluido em campo. As principais análises dos resíduos coletados em campo são: pH, O₂ dissolvido, CO₂ dissolvido, potencial redox, medição de temperatura, detecção de sulfetos, detecção de carbonatos e teste magnético.

3.4.1.4 Ensaio NACE

Este ensaio tem como parâmetro a corrosividade ao O₂ e é realizado somente em derivados claros de petróleo (diesel, gasolina e nafta), visando avaliar a necessidade de injeção de inibidor de corrosão no duto, ou mesmo para verificar se o residual de concentração de inibidor está dentro da faixa adequada, nos casos em que os dutos já recebem esse tipo de tratamento.

De forma resumida, o ensaio consiste em expor em condições específicas, de acordo com a norma NACE TM-0172, um corpo-de-prova (Figura 10) no fluido amostrado durante uma movimentação do produto no duto. O resultado é obtido medindo-se a quantidade de pontos corroídos por unidade de diâmetro do corpo-de-prova.



Figura 10– Corpo-de-prova corroído e não corroído após a realização do ensaio NACE (Relatório de Integridade de Dutos - Transpetro, 2011)

3.5. Diagramas de Pourbaix

O Diagrama de Pourbaix é um diagrama que relaciona o pH e o potencial aplicado em soluções aquosas diluídas. Através dele podemos visualizar as condições nas quais pode ocorrer corrosão, imunidade, passivação além das espécies que estão em equilíbrio em meio aquoso (GENTIL, 2007). O diagrama possui como coordenada o potencial padrão de hidrogênio (E_H) e o pH como abscissa. As reações que só dependem do pH são representadas por um conjunto de retas paralelas ao eixo das ordenadas, enquanto que as reações que só dependem do potencial (E_H) são representadas por um conjunto de retas paralelas ao eixo das abscissas. Já as reações que dependem do pH e do potencial são representadas por retas inclinadas. A Figura 11 ilustra o diagrama de equilíbrio eletroquímico E x pH simplificado do ferro na presença de soluções diluídas a 25°C e 1 atm de pressão:

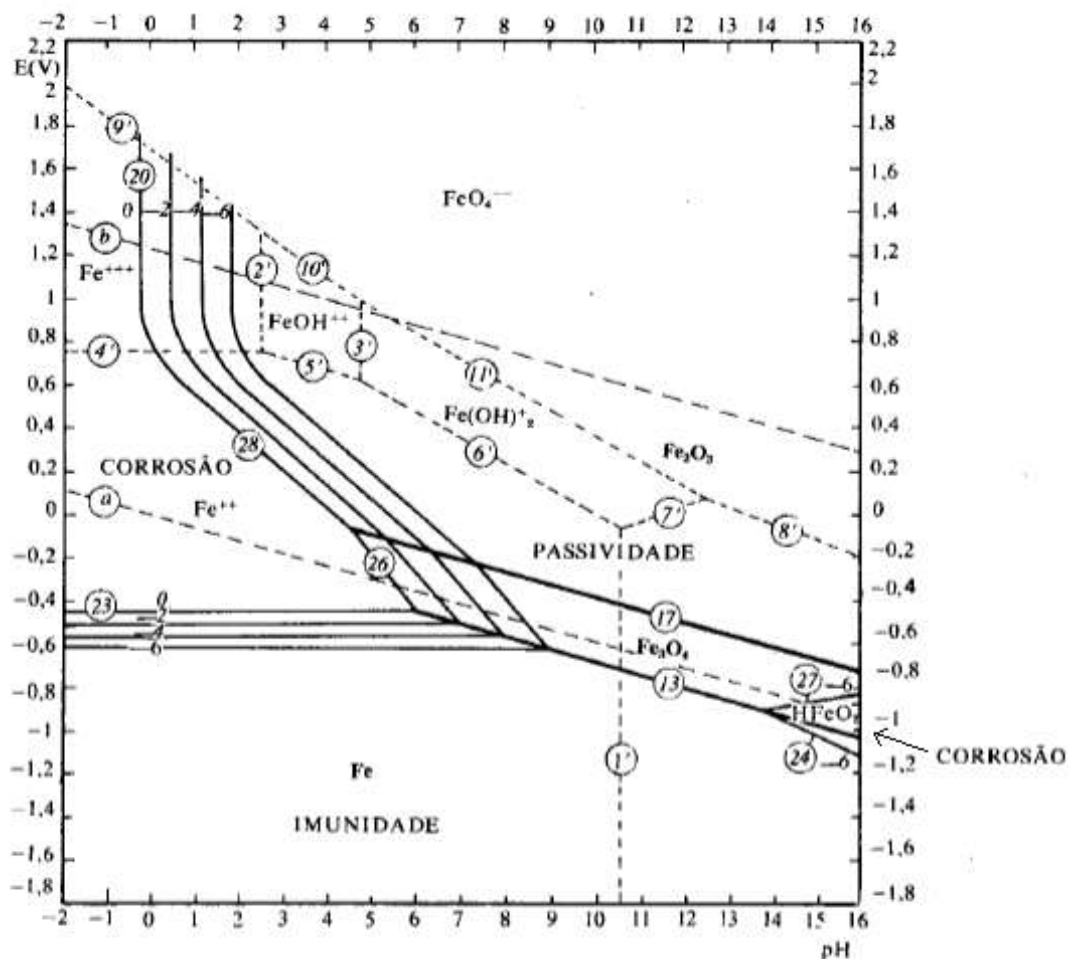
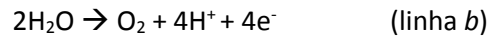
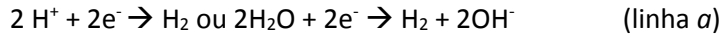


Figura 11 – Diagrama de Pourbaix do sistema Fe-H₂O, 25°C e 1 atm (GENTIL, 2007)

A região abaixo da linha *a* no diagrama da Figura 11 representa a área na qual a água pode se decompor por redução, formando H₂ e OH⁻. Já a região acima da linha *b* é a área em que a água

tende a sofrer oxidação, gerando O_2 e H^+ . Finalmente, a região entre as linhas a e b, representa a região de estabilidade termodinâmica da água. As reações características das linhas a e b estão representadas a seguir.



As linhas tracejadas (de 1' a 11') representam os limites de íons dissolvidos. A linha 4' (por exemplo) ilustra as condições em que há equilíbrio das espécies Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Quando outras espécies, iônicas ou não, são consideradas na montagem do Diagrama de Pourbaix do ferro, seus equilíbrios químicos devem ser considerados, o que leva ao surgimento de diagramas bem diferentes do mostrado na Figura 11. Isso quer dizer que a presença de elementos ou espécies reativas com o metal altera o equilíbrio das reações, provocando distorções do gráfico tradicional. As Figuras 12 e 13 a seguir ilustram os Diagramas de Pourbaix dos sistemas Fe-H₂O-S e Fe-H₂O-S-Cl, dado que cloretos e enxofre são os principais elementos reativos encontrados na água de formação, meio utilizado no desenvolvimento desse trabalho:

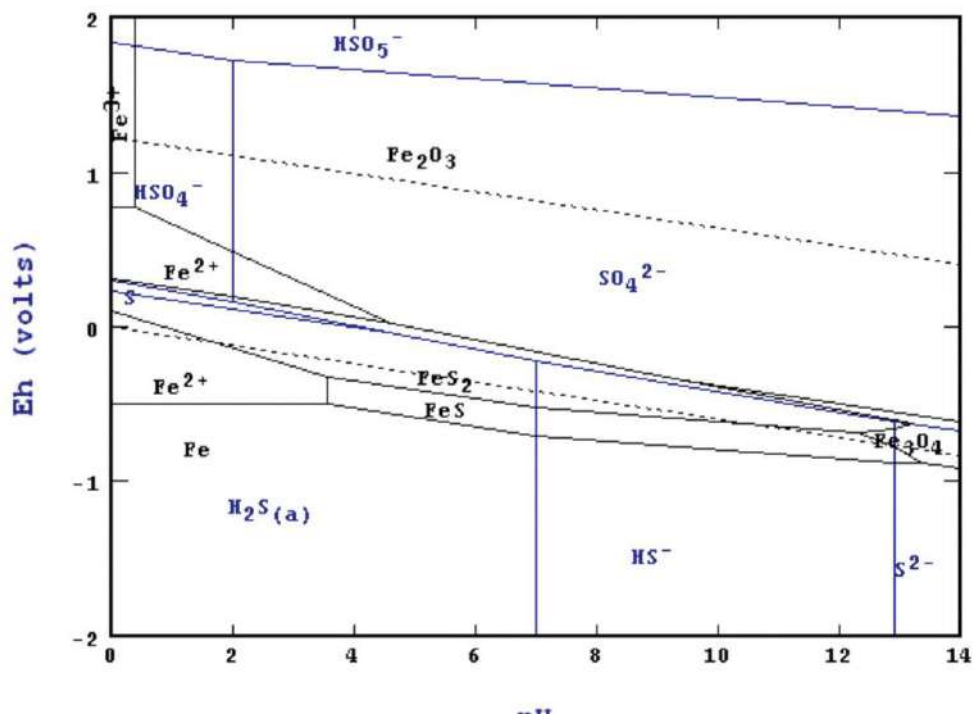


Figura 12- Diagrama de Pourbaix do sistema Fe-H₂O-S, 25^o C e 1 atm
(Mahlangu *et al.*, 2009)

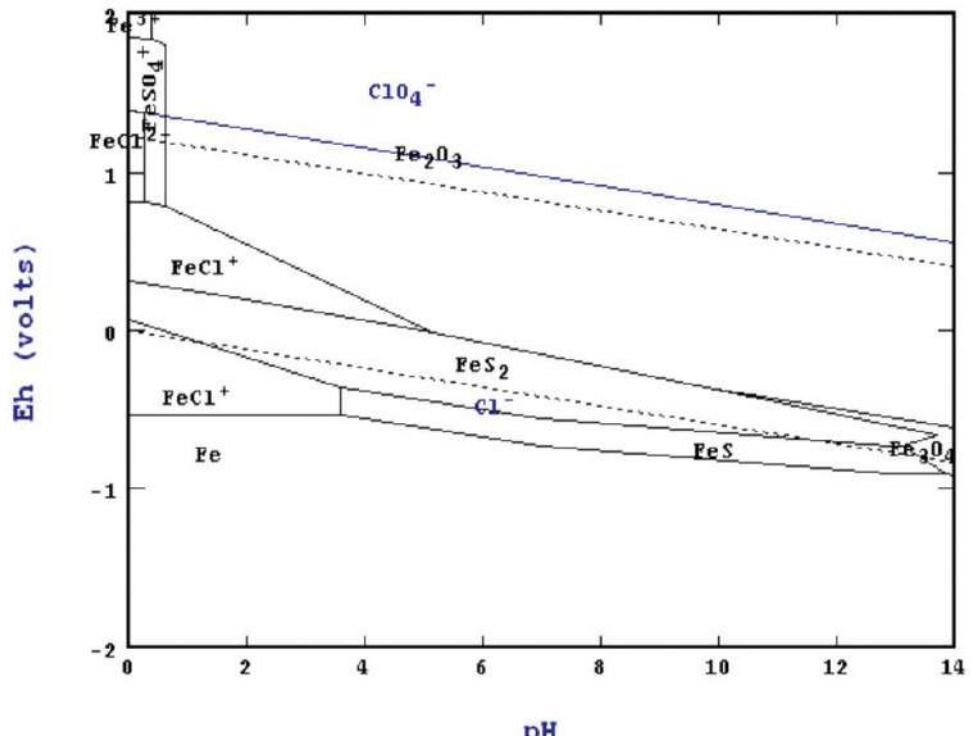


Figura 13 - Diagrama de Pourbaix do sistema Fe-H₂O-S-Cl, 25^o C e 1 atm
(Mahlangu *et al.*, 2009)

4. Materiais e Métodos

Os materiais, soluções e equipamentos listados a seguir foram utilizados ao longo do desenvolvimento deste trabalho:

- ✓ Água de formação;
- ✓ Solução de Clark para decapagem química;
- ✓ Corpos-de-prova de aço carbono 1020 e API 5L grau B para ensaios de perda de massa e acompanhamento de potencial;
- ✓ Cubas de ensaio de vidro;
- ✓ Fio de nylon;
- ✓ Multímetro MINIPA;
- ✓ Folhas de lixas d'água de granulometrias 200, 400 e 600;
- ✓ Placas CORNING com agitação magnética;
- ✓ Balança analítica GEHAKA com 0,1 g de precisão;
- ✓ Espátula;
- ✓ Cronômetro;
- ✓ Paquímetro digital MITUTOYO.
- ✓ Eletrodo de Calomelano saturado
- ✓ Medidor digital de pH QUIMIS
- ✓ Estufa GEHAKA
- ✓ Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X RIGAKU
- ✓ Difratômetro de Raios-X RIGAKU

4.1 Ensaios de perda de massa

Os ensaios de perda de massa em laboratório foram conduzidos em cubas de vidro, nas quais cupons dos diferentes materiais ficaram imersos na água de formação oriunda de um tanque de petróleo abastecido pelos mesmos dutos nos quais foram instalados os cupons de campo. Desta maneira procurou-se reproduzir a condição dos dutos, onde os cupons instalados permanecem na maioria do tempo em contato maior com a água, pois esta se acumula na parte inferior destes devido a sua maior densidade em comparação ao óleo. Esta água foi fornecida pela empresa de transporte de óleo.

Os cupons de aço 1020 utilizados nos experimentos de laboratório apresentavam forma retangular e dimensões aproximadas de 7,50 cm (comprimento) x 1,30 cm (largura) x 0,20 cm (espessura). Já os cupons de aço API 5L grau B apresentavam dimensões aproximadas de 6,0 cm (comprimento) X 1,5 cm (largura) X 0,6 cm (espessura). Todos os cupons possuíam furo em uma das extremidades, com diâmetro em torno de 0,6 cm, por onde eram pendurados nas cubas por fios de nylon. Anteriormente à imersão na cuba, foram jateados com óxido de alumínio (grau de limpeza S a 2,5) e pesados em balança analítica GEHAKA com precisão de 0,1 mg. Em seguida tiveram suas dimensões medidas com um paquímetro digital MITUTOYO para o cálculo de sua área superficial.

O tempo de imersão total dos corpos-de-prova foi de 17 dias, sendo que passados 7 dias, retiraram-se três cupons para a medição da perda de massa parcial. Uma vez retirados dos meios, os corpos-de-prova passaram por uma decapagem química que é recomendada em norma para remoção dos produtos de corrosão aderidos no material.

O procedimento de decapagem química foi dividido nas seguintes etapas:

- 1) Imersão dos corpos-de-prova na solução de Clark (20g Sb_2O_3 + 50g SnCl_2 + 1L HCl) por 5 segundos;
- 2) Retirada dos corpos-de-prova, procedendo-se a seguinte sequência: lavagem, secagem e pesagem;
- 3) Repetição da etapa anterior até que a perda de massa fosse praticamente constante;
- 4) Plotagem do gráfico de perda de massa x tempo;
- 5) Após a definição do tempo ideal de decapagem para um dos corpos-de-prova, realização de limpeza química dos outros em uma única etapa de imersão na solução de Clark.

Através do gráfico de perda de massa x tempo, mediu-se a massa final do cupom e a perda de massa foi convertida em taxa de corrosão pela equação recomendada pela norma NACE RP 0775:

$$\text{Taxa de corrosão (mm/ano)} = \frac{K \times \Delta m}{(A \times t \times d)}$$

Onde,

K é a constante $8,76 \times 10^4$

Δm é a variação de massa da amostra em g

t é o tempo de exposição em horas

A é a área da amostra usada cm^2

d é a densidade do material em g/cm^3

Para verificar a influência da turbulência do fluido no processo corrosivo, os ensaios foram realizados em meios sob agitação (com auxílio de uma placa CORNING com agitador magnético) e sob estagnação. A Figura 14 a seguir ilustra a montagem das cubas, com os cupons de perda de

massa pendurados através de fios de nylon presos em furos existentes em seus tampos. É bom lembrar que para cada material estudado (aço carbono AISI 1020 e aço API 5L grau B) esta montagem foi realizada separadamente. Também se pode observar na mesma Figura, os corpos-de-prova usados para acompanhamento de potencial eletroquímico ao longo do tempo. A montagem tanto dos cupons de perda de massa e quanto aos corpos-de-prova utilizados para as medidas de Potencial x Tempo, foi realizada anteriormente à inserção do fluido nas cubas.



Figura 14 – Cupons de perda de massa e corpos-de-prova para acompanhamento de Potencial Eletroquímico anteriormente ao início dos experimentos: à esquerda observa-se a cuba montada para experimento sob agitação e à direita, cuba montada para experimento sob estagnação

4.2. Levantamento de Curvas Potencial x Tempo

Através do comportamento das curvas de acompanhamento dos valores de Potencial Eletroquímico com o tempo de imersão de cada material é geralmente possível inferir variações relacionadas à formação e degradação de camadas de filmes (de inibidores ou de produtos de corrosão) aderidos ao metal, uma vez que sejam conhecidas suas características químicas. Essas curvas, aliadas à medição do valor de pH do meio, podem ser valiosas para supor, através dos respectivos Diagramas de Pourbaix, os prováveis produtos formados. Neste trabalho as medidas de potencial eletroquímico foram realizadas com auxílio de um eletrodo de referência de calomelano saturado e um multímetro MINIPA. Já os valores de pH foram aquiridos com um medidor de pH digital QUIMIS.

4.3. Imersão dos corpos-de-prova para geração de resíduos sólidos

Essa etapa foi realizada ao término dos experimentos de perda de massa e de levantamento de potencial com o tempo. Corpos-de-prova de ambos os materiais foram novamente imersos em cubas de vidro por um período de 14 dias para formação de resíduos de corrosão que foram posteriormente analisados. Os ensaios também foram conduzidos em meios agitados e em meios estagnados para ambos os materiais.

Após a imersão, os resíduos de corrosão foram removidos com espátula e secos em estufa GEHAKA a 50°C por 24 horas.

4.4. Análise Química por Fluorescência de Raios-X

As análises da composição química foram feitas através de Fluorescência de Raios-X, utilizando equipamento RIGAKU modelo Primini equipado com tubo de paládio, voltagem de 40 kV e 1,25 mA. A metodologia de preparo da amostra foi realizada através de prensagem de uma grama de resíduo coletado com ácido bórico na proporção de 2:1 em prensa uniaxial a pressão de 120 kN.

4.5. Análise Química por Difração de Raios-X

As análises de fases sólidas foram realizadas em Difrátômetro de Raios-X da marca RIGAKU modelo Miniflex II com radiação de $\text{CuK}\alpha$ (30kV e 15 mA), sendo avaliado o intervalo de $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ com passo de $0,05^\circ$ e aquisição de 1 segundo por passo.

5. Resultados e Discussão

5.1 Ensaio de perda de massa

As Tabelas 7 e 8 a seguir ilustram os resultados dos ensaios de perda de massa em laboratório após 7 e 17 dias de imersão, respectivamente.

Tabela 7– Resultados da perda de massa em laboratório após 7 dias de imersão.

Meio	AÇO	Δ MASSA (g)	ÁREA (cm ²)	DENSIDADE (g/cm ³)	TAXA DE CORROSÃO (mm/ano)	Média da Taxa de Corrosão (mm/ano)
Com agitação	AISI 1020	0,0344	23,485	7,86	0,09717	0,08851
	AISI 1020	0,034	24,528	7,86	0,09196	
	AISI 1020	0,0274	23,787	7,86	0,07641	
	API 5L Grau B	0,0320	28,996	7,79	0,07319	0,07401
	API 5L Grau B	0,0321	29,049	7,79	0,07331	
	API 5L Grau B	0,0329	28,900	7,79	0,07552	
Sem agitação	AISI 1020	0,0039	23,238	7,86	0,05431	0,03327
	AISI 1020	0,003	22,967	7,86	0,02418	
	AISI 1020	0,003	23,569	7,86	0,02131	
	API 5L Grau B	0,0154	28,634	7,79	0,03567	0,03425
	API 5L Grau B	0,0144	29,907	7,79	0,03283	

Legenda: - Moderado

Tabela 8 - Resultados de laboratório da perda de massa final (17 dias).

Meio	AÇO	Δ MASSA (g)	ÁREA (cm ²)	DENSIDADE (g/cm ³)	TAXA DE CORROSÃO (mm/ano)	Média da Taxa de Corrosão (mm/ano)
Com agitação	AISI 1020	0,1096	25,133	7,86	0,14465	0,14620
	AISI 1020	0,1057	24,199	7,86	0,14488	
	AISI 1020	0,1077	23,965	7,86	0,14906	
	API 5L Grau B	0,1242	29,320	7,79	0,11571	0,10430
	API 5L Grau B	0,0904	29,216	7,79	0,08452	
	API 5L Grau B	0,1204	29,190	7,79	0,11267	
Sem agitação	AISI 1020	0,0111	22,894	7,86	0,01324	0,01237
	AISI 1020	0,0092	23,117	7,86	0,01087	
	AISI 1020	0,0115	24,191	7,86	0,01299	
	API 5L Grau B	0,0382	28,493	7,79	0,03662	0,03513
	API 5L Grau B	0,0356	29,071	7,79	0,03345	
	API 5L Grau B	0,0369	28,532	7,79	0,03533	

Legenda: ■ - Severo; ■ - Moderado

Os ensaios de perda de massa de laboratório intermediários (7 dias), realizados com e sem agitação também mostram resultados de mesma ordem de grandeza para ambos os materiais, em cada condição: os valores obtidos para as taxas de corrosão dos aços AISI 1020 e API 5L grau B para cada condição foram praticamente similares, fato também observado nos ensaios de campo apresentados na tabela 6. A maior diferença de taxa entre os materiais foi verificada para o meio agitado. De fato, o meio quando submetido à agitação mostra resultados maiores de perda de massa para ambos os materiais, conseqüentemente levando a taxas de corrosão mais elevadas. Ao final do experimento (17 dias), as taxas de corrosão para ambos os materiais em meio agitado apresentaram-se superiores às calculadas em tempo intermediário (7 dias), sendo que o aço carbono mostrou-se nesse caso mais susceptível aos mecanismos de corrosão. A agitação promove uma maior aeração do meio o que deve levar à formação de produto de corrosão menos aderente na superfície do aço carbono e ligeiramente mais aderente na superfície do aço API 5L grau B, justamente por esse último apresentar elementos de liga passivantes na presença de oxigênio. Além disso, observa-se que em 17 dias de ensaio, o aço API 5L grau B mostrou-se mais susceptível à ação corrosiva, com taxa de corrosão de 0,03513 mm/ano e que o aço carbono AISI 1020

apresentou taxa de corrosão de 0,01237 mm/ano, nos ensaios realizados sem agitação. Na ausência de agitação, o que desfavorece a ação do oxigênio, filmes constituídos basicamente sulfetos de ferro devem estar presentes na superfície metálica devido à presença de H₂S na água de formação. Tanto a aderência sobre a superfície metálica que está associada a suas condições morfológicas, como a própria estrutura desses filmes são fatores que podem facilitar ou desfavorecer a permeação de íons agressivos através destes. Segundo Perdomo *et al.*, para o caso do aço API 5L grau B uma camada de filme uniforme e compacta pode ser formada na presença de baixas pressões de H₂S, embora certas espécies reativas possam atingir a superfície do metal, devido a defeitos e descontinuidades inerentes à camada em si. Isso explica porque a elevação da pressão parcial de H₂S não garante aumento na proteção deste material. Desta forma, pode-se supor que sob condições de estagnação, os filmes formados sobre o aço API 5L grau B apresentaram descontinuidades que facilitaram o ataque ao substrato por íons agressivos, elevando a taxa de corrosão deste material. A Figura 15 mostra a coloração escura na superfície dos cupons de aço carbono AISI 1020 e API 5L grau B ao fim do ensaio nos meios não agitados, associada à formação de filmes constituídos por sulfetos de ferro. Já as Figuras 16 e 17 mostram a coloração das soluções agitadas e estagnadas, respectivamente, na presença de cupons de aço carbono AISI 1020 ao término do experimento (17 dias). Vale ressaltar que esta coloração foi idêntica nas soluções contendo o aço API 5L grau B:



(a)



(b)

Figura 15 – (a) Cupons de aço carbono AISI 1020 e (b) API 5L grau B ao final do ensaio de imersão de laboratório (17 dias) em meio estagnado.



Figura 16– Meio com agitação ao término do experimento em laboratório.



Figura 17 – Meio sem agitação ao término do experimento em laboratório.

Nota-se através das Figuras 16 e 17, que o fluido correspondente ao meio agitado apresentou coloração amarronzada, enquanto o do meio não agitado se manteve com a coloração amarelada escura além de apresentar forte odor característico da presença de H_2S . Isso mostra que a agitação no meio promove uma maior dissolução e homogeneização do O_2 além de um desprendimento de H_2S do meio.

De uma forma geral, tanto os ensaios agitados quanto os ensaios não agitados apresentaram taxas de corrosão de mesma ordem de grandeza, o que também foi visualizado nos ensaios de campo. Como a diferença entre as taxas de corrosão não chegou a ser significativa entre os materiais estudados, tanto sob estagnação quanto sob agitação, pode-se inferir que o procedimento recomendado em norma para utilizar cupons de aço carbono AISI 1018/1020 na avaliação da integridade de dutos constituídos por aço API 5L grau B é válido.

5.2. Levantamento de Curvas Potencial x Tempo

No decorrer dos experimentos de perda de massa em laboratório foi realizado o levantamento de medidas de potencial eletroquímico para ambos os materiais sob as condições de agitação e estagnação. As curvas obtidas podem ser visualizadas nos gráficos a seguir.

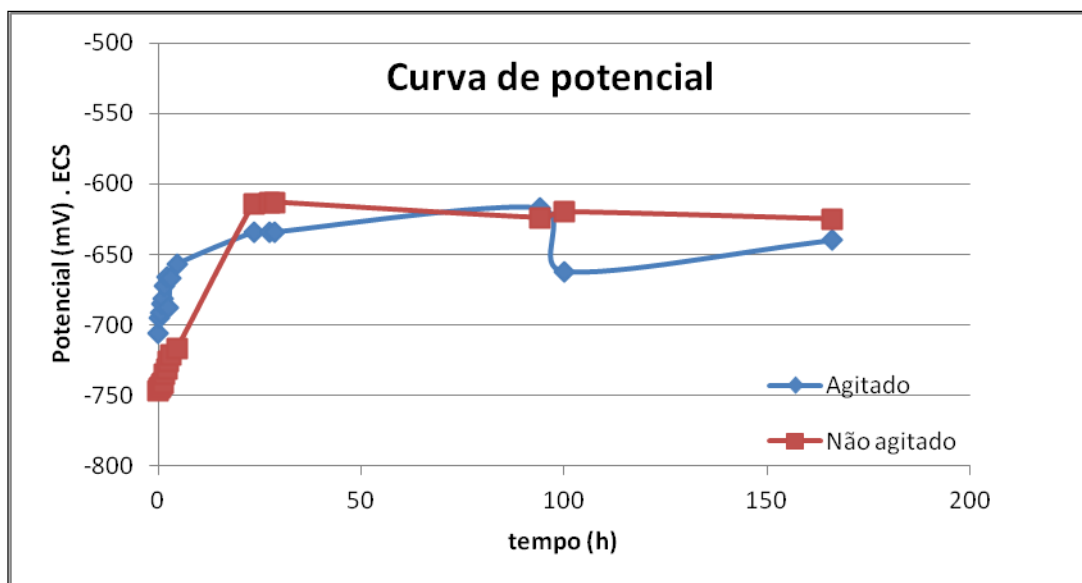


Figura 18 – Curva E (potencial) x t (tempo) para o aço carbono AISI 1020.

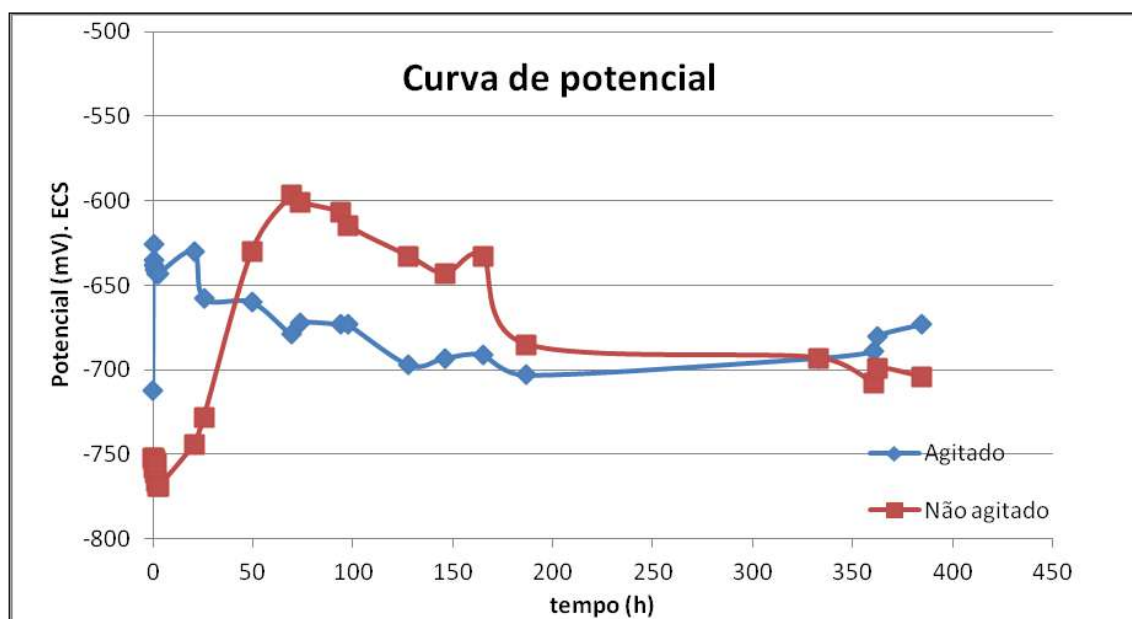


Figura 19 – Curva E (potencial) x t (tempo) para o aço API 5L grau B.

A Figura 18 mostra que os potenciais eletroquímicos para o aço carbono, tanto em meio agitado quanto em meio estagnado, apresentaram comportamento similar, com elevação dos valores inicialmente seguido de estabilização. O comportamento sinuoso da curva de potencial do meio agitado indica que deve haver formação e remoção do filme aderido ao metal, o que é esperado devido à turbulência do meio. A elevação dos potenciais tanto em meio agitado quanto em meio estagnado observada principalmente no início do experimento para o aço carbono indica a formação de filmes em sua superfície, embora com diferentes características químicas, o que pode ser inferido a partir dos valores de potenciais de estabilização ao término do experimento.

Essa elevação é mais acentuada para as primeiras 5 horas em meio agitado e 23 horas em meio não agitado, o que pode-se supor que a cinética de formação dos filmes de superfície é diferenciada e mais favorecida para o meio agitado. Analisando-se os valores de potenciais de estabilização ao término do experimento ($-640 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ para o meio agitado e $-628 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ para o meio estagnado) e a coloração dos meios, através dos respectivos Diagramas de Pourbaix para os sistemas (Fe-H₂O), (Fe-S-H₂O) e (Fe-Cl-S-H₂O) em valor de pH igual a 7,8 (pH dos meios durante todo o tempo de ensaio) pode-se inferir que a presença de cloreto e sulfeto na água de formação deixa o meio mais redutor favorecendo a maior estabilidade do composto FeS₂ nos meios sob estagnação (Figura 17). Já a agitação, que favorece a oxigenação do meio com conseqüente queda na concentração de H₂S, pode ser responsável pela formação de filme misto, contendo FeS₂, Fe₃O₄ e Fe(OH)₂, no potencial final observado e pH= 7,8.

As curvas de potencial para o aço API 5L grau B (Figura 19) mostram comportamento distinto entre os meios agitado e estagnado: o meio agitado mostra decaimento contínuo dos valores oscilantes de potencial até estabilização em torno de $-700 \text{ mV}_{\text{ecs}}$; já o meio estagnado mostra uma elevação de potencial até aproximadamente $-600 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ seguida de decaimento e estabilização identicamente em torno de $-700 \text{ mV}_{\text{ecs}}$. Da mesma forma como foi realizado para o aço carbono, convertendo os valores de potenciais de eletrodo obtidos em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS) para eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) e aplicando os valores de estabilização obtidos ao final do experimento nos Diagramas de Pourbaix dos sistemas, (Fe-H₂O), (Fe-S-H₂O) e (Fe-Cl-S-H₂O) e o valor de pH igual a 7,8, sugere-se que os filmes formados na superfície desse material são basicamente formados por FeS₂ nos meios sob estagnação e FeS₂, Fe₃O₄ e Fe(OH)₂ nos meios sob agitação. A maior diferença, observada a partir dos resultados de perda de massa encontra-se em defeitos pontuais inerentes aos filmes formados sob estagnação sobre o aço API 5L grau B, que levaram à permeação de espécies agressivas (como cloretos) elevando-se a perda de massa desse material nestas condições. Estes defeitos podem estar associados à existência de outros sulfetos na malha do filme (devido à presença de certos elementos de liga, como o Mn) de mais alta solubilidade, que expõem o substrato metálico ao meio, levando principalmente à corrosão localizada.

As suposições da constituição dos filmes em função da coloração da solução e da visualização da superfície dos corpos-de-prova imersos nos meios estagnados (Figura 15) podem ser corroboradas através da Tabela 9 a seguir, que tem como fonte o trabalho de Smith e Miller (1975).

Tabela 9 - Sulfetos de ferro e algumas de suas propriedades (Smith e Miller, 1974)

Substância	Mackinawita	FeS cúbico*	Pirrotita	Greigita	Smitita	Marcassita	Pirita
Fórmula	$Fe_{(1+x)}S$	FeS	$Fe_{(1-x)}S$	Fe_3S_4	$Fe_{(3+y)}S_4$	FeS_2	FeS_2
Varição estequiométrica	x = 0,057 a 0,064	---	x = 0,14 a 0,00	--	x = 0 a 0,25	deficiente em S	deficiente em S ou Fe
Estrutura cristalina	tetragonal	cúbica	arseneto de Ni ou hexagonal	tio-espinélio de Fe	super-rede romboédrica	ortorrômbica	cúbica
Cor	preta	---	marrom ou preta (troilita - FeS)	---	marrom	amarela	amarela
Energia livre padrão de formação kcal.mol ⁻¹ (kJ.mol ⁻¹)	-22,3 (-93,2)	---	-32,5 (-135,8)	-69,4 (-290,2)	---	-35,6 (-148,8)	-38,3 (-160,1)
E ⁰ calculado (V)	0,043	---	0,264	0,0614	---	0,36	0,39

5.3. Resultados das Análises de FRX e DRX

Os corpos-de-prova expostos a água de formação no período de 14 dias tiveram os filmes de produtos formados em sua superfície raspados com auxílio de uma espátula, e em seguida, foram secos em estufa por um período de 24 horas, foram analisados por FRX para verificar a composição mássica elementar e DRX para verificar a composição cristalina da fase sólida. Os resultados relativos aos ensaios com e sem agitação para ambos os materiais se encontram nas Tabelas 10 e 11 a seguir:

Tabela 10 – Análises do resíduo de corrosão do ensaio sem agitação com aço carbono 1020

Composição química (% mássica) - FRX	Fe	40,99
	Cl	11,33
	Ca	9,41
	Na	8,81
	Sr	2,19
	Mg	1,46
	Si	0,56
	S	0,37
	K	0,30
	P	0,13
Análise da fase sólida -DRX	Goetita – FeO(OH)	
	Silicato de Ferro – Fe ₂ Si	
	Halita – NaCl	
	Calcita – CaCO ₃	

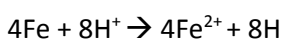
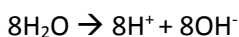
Tabela 11 – Análises do resíduo de corrosão do ensaio sem agitação com aço API 5L grau B

Composição química (% mássica) - FRX	Fe	57,29
	Cl	5,75
	Na	4,57
	Ca	2,09
	Mg	0,66
	Si	0,61
	Sr	0,45
	Mn	0,43
	S	0,33
	K	0,09
	P	0,08
Análise da fase sólida -DRX	Goetita – FeO(OH)	
	Lepdocrocita – FeO(OH)	
	Halita – NaCl	
	Calcita – CaCO ₃	
	Magmita – Fe ₂ O ₃	
	Magnetita – FeFe ₂ O ₄	

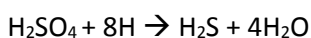
De acordo com os resultados apresentados, os resíduos de corrosão apresentaram composições mássicas bem parecidas, sendo o ferro como elemento em maior quantidade – aproximadamente 41% no resíduo do aço 1020 e 57% no resíduo do aço API 5L grau B. A principal diferença detectada foi a presença do manganês (Mn) no resíduo do aço API 5L grau B. De fato, este elemento químico é encontrado em maior quantidade no material e a presença dele reforça a ideia de formação de MnS (sulfeto de manganês) em baixas pressões de H₂S citada na literatura. Com relação às análises da fase sólida, as características dos resíduos foram diferentes. No resíduo de corrosão do aço 1020 foi detectado apenas um produto do processo corrosivo: a goetita (α -FeO(OH)), já que a calcita, a halita e o silicato de ferro são cristais característicos de formações rochosas que sobem a superfície no decorrer do processo de produção de um poço de petróleo. Enquanto o produto coletado para o aço API 5L grau B apresentou além da goetita, lepdocrocita (γ – FeO(OH)), magmita (Fe₂O₃) e magnetita (Fe₃O₄). Tal resultado mostra que a ausência de agitação no meio favorece a formação de óxidos de ferro estáveis e bem aderidos ao corpo-de-prova. Os resíduos de ambos os materiais apresentaram a coloração escurecida típica das fotografias apresentadas na Figura 15, nas quais observamos um produto de corrosão preto e amarronzado (magnetita e magmita, respectivamente). Por outro lado, a presença de FeS₂ (prevista pela análise dos Diagramas de Pourbaix mostrados nas Figuras 12 e 13) não foi detectada pela técnica de DRX, pois a mesma só identifica compostos na forma cristalina: caso o composto esteja em fase amorfa, ele não será detectado. Sabe-se que a geração de sulfeto de ferro é comum em meios com gás sulfídrico (H₂S) dissolvido. Este gás é produzido pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS) e a presença destas é citada no relatório de integridade de dutos da empresa avaliada. Essa mesma limitação pode ser causa da não identificação de magmita e magnetita nas análises de fase sólida do resíduo do aço 1020.

Gentil (2007) reforça que a presença de bactérias redutoras de sulfato (BRS) e ácido carbônico (H₂CO₃) favorece as reações da pilha Fe-H e conseqüentemente gera Fe(OH)₂ e FeS₂. As reações da pilha Fe-H estão apresentadas a seguir.

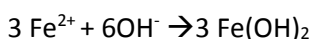
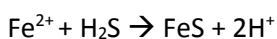
- Anodo:



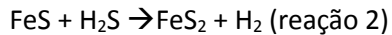
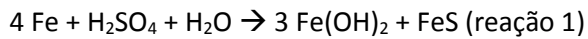
- Catodo:



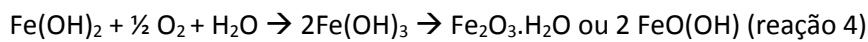
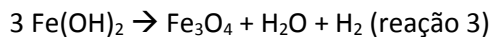
Com isso a formação dos produtos de corrosão fica da seguinte forma:



Portanto, a reação total do sistema é:



Além disso, Gentil (2007) reforça que a presença de magnetita é comum em meios deficientes de oxigênio (em nosso caso, sem agitação) enquanto a presença de goetita/lepidocrocita é comum em meios com oxigênio (em nosso caso, com agitação), pois as seguintes reações são favorecidas:



Se analisarmos a estequiometria da reação 1, observa-se que para cada mol de sulfeto de ferro formado, três mols de hidróxido de ferro são formados. Dessa forma, a não visualização de sulfeto no resultado de DRX é factível dado que ele não formado em grande quantidade e ainda pode se apresentar numa forma não cristalina. Ademais, os produtos das reações 3 e 4 mostram que o resultado da análise de DRX do produto formado na superfície do aço API 5L grau B pode ser característico de processo corrosivo por aeração diferencial, o que pode levar o aparecimento de corrosão localizada associada à presença de diferentes produtos de oxidação do ferro.

Os resultados das análises de DRX e FRX dos resíduos obtidos em meios agitados estão mostrados nas Tabelas 12 e 13 a seguir:

Tabela 12– Análises do resíduo de corrosão do ensaio em meio agitado com aço carbono 1020

Composição química (% mássica) - FRX	Fe	50,98
	Cl	7,54
	Na	7,30
	Ca	5,09
	Sr	1,13
	Mg	0,86
	Si	0,37
	S	0,33
	K	0,18
	Mn	0,11
Análise da fase sólida -DRX	Halita – NaCl	
	Calcita – CaCO ₃	
	Goetita – FeO(OH)	
	Lepdocrocita – FeO(OH)	
	Silicato de ferro – Fe ₃ Si/Fe ₂ Si	

Tabela 13 – Análises do resíduo de corrosão do ensaio em meio agitado com aço API 5L grau B

Composição química (% mássica) - FRX	Fe	48,72
	Na	10,74
	Cl	10,51
	Ca	2,78
	Mg	1,27
	Sr	0,73
	Mn	0,37
	Si	0,31
	K	0,21
	S	0,20
Análise da fase sólida -DRX	Halita – NaCl	
	Calcita – CaCO ₃	
	Lepdocrocita – FeO(OH)	
	Silicato de ferro – Fe ₂ Si	

Como podemos observar nas duas últimas Tabelas acima, os resultados obtidos em meio agitado foram parecidos em termos de composição mássica. Ambos os materiais apresentaram o ferro como elemento em maior quantidade, seguido de cloro e sódio com porcentagens equivalentes por estarem na forma de halita (NaCl). Bem como nos ensaios feitos em meio sem agitação, o resíduo do aço API 5L grau B apresentou maior quantidade de manganês (Mn) e isso se deve à composição química diferenciada do material que possui mais manganês do que o aço carbono 1020. Já as análises de DRX mostraram que os produtos raspados tanto da superfície de aço carbono quanto de aço API 5L grau B apresentaram lepdocrocita e, apenas o ensaio em meio agitado do aço carbono 1020 apresentou goetita em sua fase sólida. A ausência de resíduos como magmita e magnetita nos dois ensaios faz supor que a agitação no meio dificulta a estabilização desses compostos na superfície do metal e que as baixas concentrações de H_2S resultam na pouca quantidade de sulfeto de ferro (FeS_2) formada. A foto visualizada na Figura 20 abaixo mostra a coloração castanho-alaranjada do produto de corrosão formado em meios agitados. Esse produto foi removido da superfície dos corpos-de-prova com extrema facilidade, o que pode corroborar a presença de goetita e lepdocrocita ($FeO(OH)$).



Figura 20 – Cupons de perda de massa após os ensaios agitados

De uma maneira geral, os resultados de DRX e FRX revelaram que a agitação no meio favorece a formação de apenas goetita e lepdocrocita no resíduo aderido ao corpo-de-prova. Já os meios estagnados favorecem a formação de produtos de corrosão

característicos da exposição em água, dentre eles: goetita, lepdocrocita, magmita e magnetita.

A presença de sulfeto de ferro (FeS_2) não foi confirmada nas análises de DRX devido as suas limitações, porém foram detectadas pequenas quantidades de enxofre em todas as análises de FRX e isso é um bom indicativo da presença do composto que é previsto pelo Diagrama de Pourbaix em todos os ensaios. De qualquer forma, cabe recomendar outras análises de resíduos para confirmação da premissa.

6. Conclusões

- A água de formação possui um potencial corrosivo de moderado a severo nos aços carbono 1018, 1020 e API 5L grau B;
- Os meios agitados se mostraram mais corrosivos que os meios sem agitação, o que pode indicar que uma maior turbulência de fluido durante o escoamento no duto facilitaria o desprendimento dos produtos de corrosão, acelerando o processo corrosivo;
- Os materiais avaliados apresentaram taxas de corrosão de mesma magnitude tanto nos ensaios de campo quanto nos ensaios em laboratório. Isso infere que o procedimento recomendado em norma para utilizar cupons de aço carbono AISI 1018/1020 na avaliação da integridade de dutos constituídos por aço API 5L grau B é válido;
- Os valores de potencial eletroquímico de estabilização observados nas curvas E x tempo juntamente com o pH aquisitado (7,8) mostram, através dos Diagramas de Pourbaix para os sistemas (Fe-H₂O), (Fe-S-H₂O) e (Fe-Cl-S-H₂O), que o produto de corrosão formado nos meios estagnados pode ser constituído basicamente por FeS₂ e nos meios sob agitação por FeS₂ e Fe(OH)₂ para ambos os materiais;
- As análises de DRX e FRX revelaram que a agitação no meio favorece a formação de apenas goetita e lepidocrocita no resíduo aderido ao corpo-de-prova. Já nos meios estagnados observa-se a formação de vários produtos com diferentes estados de oxidação;
- A presença de sulfeto de ferro (FeS₂) não foi detectada devido às limitações da técnica do DRX e deve ser confirmada por outros métodos de caracterização;

7. Sugestão

- Outros estudos devem ser realizados para avaliar a influência das bactérias redutoras de sulfato (BRS) no processo corrosivo dos materiais analisados em meio de água de formação

8. Referências Bibliográficas

- ANDRADE, C.A.; PAIVA, E.M.O.; DE BRITO, R.F.; **Avaliação das propriedades protetoras de óleo na corrosão interna de dutos**; Anais do XXI CONBRASCORR, 2011.
- BERGER, D.; ZERELLA, M.; **“Na LDC’s integrity management program”**, *Proceedings of the Corrosion 2003*, paper 03182.
- BUENO, A.H.S., 2007; **Avaliação de mecanismos de falha por corrosão em dutos**, Rio de Janeiro – RJ, tese de Dsc, COPPE/UFRJ, Brasil.
- **“Formas de corrosão – Desenho esquemático”**, disponível em: <http://www.icz.org.br/portaldagalvanizacao/galvanizacao-corrosao.php> (acessado em 23/06/2012)
- GENTIL, V.; **CORROSÃO**, 5ª edição – 2007.
- **“Influência dos elementos químicos no aço”**, disponível em: www.guiadasiderurgia.com.br/novogs/tabela-tecnicas?...4 (acessado em 29/11/2011)
- KANE, R.D.; EDEN, D.A.; EDEN, D.C.; **“Online, real-time corrosion monitoring for improving pipeline integrity – technology and experience”**, *Proceedings of Corrosion, 2003*, paper 03175.
- KOCH, G.H.; BRONGERS, M.P.H.; THOMPSON, N.G.; VIRMANI, Y.P.; PAYER, J.H.; **“Corrosion costs and preventive strategies in the US”**, reportado pela CC Technologies Laboratories Inc. to FHWA (Federal highway Administration), Report FHWA-RD-01-156, 2001.

- MAHLANGU, T.; GUDYANGA, F.P.; SIMBI, D.J.; **Leaching of the Arsenopyrite/Pyrite Flotation Concentrates using Metallic Iron in a Hydrochloric Acid Medium**, *Hydrometallurgy Conference 2009*, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2009.
- NACE STANDARD RP0775-99, 1999 **“Standard recommended practice – Preparation, Installation, Analysis and interpretation of corrosion coupons in oilfield operations”**, Nace – The National Association of Corrosion Engineers, Texas - EUA
- **Norma interna da Petrobrás NBR – 2785: Monitoramento, Interpretação e Controle da Corrosão Interna de Dutos**, 2004. 60p.
- **Norma ANSI/API Especificação 5L 44ª Edição**, 2007. 168p.
- PANNONI, F.D.; **Princípios da Proteção de Estruturas Metálicas em Situação de Corrosão e Incêndio – 2ª edição**, 2004, 79p.
- PERDOMO, J. J.; MORALES, J.L.; VILORIA, A.; LUSINCHI, A.J.; **CO₂ and H₂S Corrosion of API 5L-B and 5L-X52 grade Steels**; Corrosion, paper 00042, NACE International, 2000.
- POURBAIX, M.; **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**, NACE International, CEBELCOR, 1974.
- **Relatório de Integridade de Dutos – Transpetro**, 2011.
- SILVA, C.R.R; **Água Produzida na Extração de Petróleo**, 2000. 27p. Monografia – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2000.

- SILVA, P.R.; **Estudo Laboratorial da Estabilidade de Filmes de Sulfeto de Ferro visando o Monitoramento da Corrosão em Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido**, Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007 *apud* SMITH, J. S.; MILLER, J. D. A.; **Nature of Sulfides and Their Corrosive Effect on Ferrous Metals: A Review**, British Corrosion Journal, Vol 10, No. 3, 136-143, 1975.