

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO AÇO CARBONO, EM MEIO DE BICARBONATO DE SÓDIO E GÁS CARBÔNICO, EM SISTEMA CONTROLADO POR FLUXO

Hellen Cristiane Nunes Domingues, hellen_domingues@yahoo.com.br¹
Haroldo de Araújo Ponte, hponte@ufpr.br²

¹Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico - Jardim das Américas. Usinas-Piloto, Bloco A, Sala PO-01.

² Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico - Jardim das Américas. Usinas-Piloto, Bloco A, Sala PO-01.

Resumo: *O trabalho proposto visa ao estudo de uma técnica de monitoramento de corrosão ocasionada pela presença de CO₂ em sistemas submetidos a fluxos. O comportamento eletroquímico do sistema aço carbono/CO₂ será avaliado através das técnicas eletroquímicas convencionais de resistência a polarização linear e extrapolação da reta de Tafel, em uma célula de fluxo. Resultados já obtidos utilizando as técnicas de RPL e extrapolação de Tafel mostraram uma coerência entre o aumento de fluxo e o aumento da taxa de corrosão do sistema.*

Palavras-chave: *corrosão por CO₂, célula de fluxo.*

1. INTRODUÇÃO

A busca por novas fontes de óleo e gás para a geração de energia nos trouxe a um novo cenário que envolve campos do pré-sal. O petróleo do pré-sal detém uma concentração 3-4 vezes maior de CO₂ do que os campos fora do pré-sal. O CO₂, em contato com a água produzida, forma o ácido carboxílico, composto extremamente corrosivo.

A corrosão em campos de produção de petróleo manifesta-se de diversas formas, sendo a corrosão por CO₂ um dos tipos de ataques mais encontrados na produção de óleo e gás. A maior parte das falhas em campos petrolíferos resulta da corrosão por CO₂ do aço carbono e de aços de baixa liga devida a baixa capacidade de resistência desses aços a esse tipo de ataque. O CO₂ induz não apenas a corrosão generalizada, mas também a corrosão localizada, o que é um problema muito mais sério. Assim, o entendimento, predição e controle da corrosão por CO₂ são necessários ao projeto, operação e segurança dos campos petrolíferos (Kermani et al, 2003; Lopez et al, 2003).

Há muito interesse na compreensão do efeito de diferentes fatores no mecanismo da corrosão por CO₂, pois eles determinam a taxa de corrosão resultante. Entretanto, há um grande número de variáveis envolvidas. A corrosividade é uma função de diversos fatores como a química da água, a velocidade do fluido, o conteúdo de CO₂, a temperatura dentre outros (Lopez et al, 2003). Embora tenha se passado mais de quatro décadas de pesquisa, o entendimento da corrosão por CO₂ continua incompleto, principalmente no que se refere a técnicas de monitoramento de corrosão em sistemas submetidos a fluxo. Os modelos quantitativos existentes predizem de maneira irreal a taxa de corrosão do aço carbono e aços de baixa liga frente à corrosão por CO₂, o que resulta em uma super especificação de materiais e de impactos no custo da produção de óleo e gás (Kermani et al, 2003).

Mediante os desafios apresentados referentes ao estudo da corrosão por CO₂, este trabalho visa o estudo de uma técnica de monitoramento de corrosão ocasionada pela presença de CO₂ em sistemas submetidos a fluxos. O comportamento eletroquímico do sistema aço carbono/CO₂ será avaliado através das técnicas eletroquímicas convencionais de resistência a polarização linear e extrapolação da reta de Tafel, em uma célula de fluxo. Resultados obtidos utilizando as técnicas de RPL e extrapolação de Tafel mostraram uma coerência entre o aumento de fluxo e o aumento da taxa de corrosão do sistema.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O monitoramento da deterioração de materiais devido à corrosão pelas técnicas de inspeção contínua necessita de sistemas online de monitoramento. Alguns métodos eletroquímicos tais como o monitoramento do potencial de corrosão do circuito aberto e a medição da resistência a polarização linear são amplamente, pois essas técnicas são baseadas em mecanismos de corrosão, possuem uma medição relativamente simples além de serem fáceis de operar.

O método da resistência a polarização linear (RPL) determina a resistência efetiva da interface metal-solução em baixas frequências, onde a capacitância da dupla camada não contribui significativamente para a corrente medida

(Cottis, 2006). A resistência a polarização está relacionada com a taxa de corrosão generalizada para metais no potencial de corrosão E_{corr} ou próximo dele. As medidas de resistência a polarização são um método acurado e rápido para medir a taxa de corrosão generalizada. Ela tem aplicação no monitoramento em tempo real da corrosão (ASTM, 1997).

O método da resistência a polarização linear tem por base a equação de Stern & Geary (1957) para a determinação da taxa de corrosão. Neste método, aplica-se ao metal uma pequena variação de potencial $\Delta E(t)$, definida com relação ao potencial de corrosão ($\Delta E = E - E_{\text{corr}}$), para então se medir as correntes resultantes. A resistência a polarização, R_p , de um eletrodo é definido pela Eq. 1, como o declive da curva de potencial vs. densidade de corrente em $i=0$ (ASTM, 1997).

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{di} \right)_{\Delta i=0} \quad (01)$$

Para o método da extrapolação da reta de Tafel, representamos a equação de Wagner-Traud (Eq. 2) em um gráfico de E vs. $\log/\Delta i/$. Com o auxílio deste gráfico podemos extrapolar as retas de Tafel para o potencial de corrosão E_{corr} e obter o valor da taxa de corrosão i_{corr} . Este método é usado com sucesso para obter a taxa de corrosão do ferro comercialmente puro em diferentes meios ácidos. Porém, o seu emprego para medir a taxa de corrosão de aços-carbonos, que apresentam nesses meios maiores taxas de corrosão, é muito limitado, já que não se consegue obter trechos muito lineares nas curvas de polarização (Wolyneec, 2007).

$$\Delta i = i_{\text{corr}} \cdot \left(e^{\frac{2,303 \Delta E}{b_a}} - e^{\frac{2,303 \Delta E}{b_c}} \right) \quad (02)$$

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo do comportamento eletroquímico do aço carbono em meios de bicarbonato de sódio e CO_2 foram aplicadas técnicas eletroquímicas de polarização linear (RPL) e curvas de polarização (para se obter os coeficientes de Tafel).

A pesquisa foi dividida em duas seções: na primeira avaliou-se a taxa de corrosão do aço carbono através das técnicas tradicionais de voltametria linear; na segunda seção, avaliou-se a taxa de corrosão através da técnica de Resistência de Polarização linear (RPL). Foram feitos ensaios tanto para o sistema estático como para o sistema com fluxo (para quatro velocidades da bomba peristáltica: 40 RPM, 60RPM, 80 RPM e 100 RPM).

O material utilizado foi o aço carbono 1020, confeccionado em discos de 14,0 mm de diâmetro e cerca de 2mm de espessura. Antes de iniciar as medidas os eletrodos foram lixados com lixa de granulometria 320, 400 e 600. Após o lixamento, os eletrodos foram lavados com água destilada, desengraxados em acetona e, então, secos. O eletrólito utilizado foi uma solução de bicarbonato de sódio 0,5M, saturada com CO_2 .

A solução foi desaerada previamente através do borbulhamento de CO_2 por pelo menos 30 minutos contínuos. O monitoramento das condições do eletrólito foi feito através da temperatura, pH e pela concentração de oxigênio [O_2].

Todos os ensaios foram realizados na célula de fluxo da Radiometer Analytical, modelo C145/170 (célula de três eletrodos- Fig. 1).

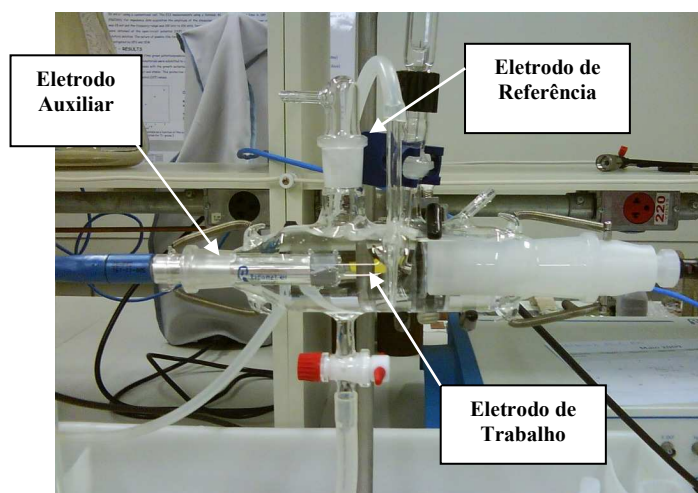


Figura 1. Célula de Fluxo de 3 Eletrodos utilizada no trabalho.

Foram realizadas as seguintes medidas eletroquímicas: Potencial de Circuito Aberto (OCP), Resistência a Polarização Linear (RPL), Polarização e Polarização Anódica. As técnicas de polarização (onde se determinam os coeficientes de Tafel), e RPL (na qual se determina Rp), permitem a determinação de todos os parâmetros necessários para o cálculo da taxa de corrosão do aço carbono em meios contendo CO₂. Todos os testes referidos anteriormente foram realizados através do equipamento Voltalab PGZ100, com auxílio do software VoltaMaster4, da Radiometer Analytical e foram feitos em triplicatas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1, podemos ver os resultados (avaliados pelo Método da Extrapolação da Reta de Tafel) dos coeficientes de Tafel, da densidade de corrente, da resistência a polarização e da taxa de corrosão obtidos para os sistemas com e sem fluxo.

Tabela 1. Resumo dos resultados obtidos para o sistema com e sem fluxo, avaliados pelo Método da Extrapolação da Reta de Tafel.

	B _a (mV/dec.)	B _c (mV/dec.)	i _{corr} (µA/cm ²)	Rp ohm.cm ²	Taxa de corrosão (mm/ano)
Sem Vazão	92,6	-126,8	22,7982	781,7567	0,2666
Vazão de 3,3ml/s	101,2	-129,4	34,2722	687,4500	0,4008
Vazão de 4,8 ml/s	105,8	-120,8	35,0827	501,1533	0,4103
Vazão de 6,2 ml/s	107,7	-138,2	43,0021	505,4967	0,5029
Vazão de 7,8 ml/s	97,5	-131,9	50,0443	426,1333	0,5853

A Tabela 2 traz o resumo dos resultados obtidos pelo Método da Resistência a Polarização Linear para os diversos sistemas estudados.

Tabela 2. Resumo dos resultados obtidos para o sistema com e sem fluxo, avaliados pelo Método da Resistência a Polarização Linear.

	E(i=0) mV	Rp ohm.cm ²	i _{corr} (µA/cm ²)	Taxa de corrosão (mm/ano)
Sem Vazão	-758,2	676,63	34,3367	0,3989
Vazão de 3,3 ml/s	-758,2	509,62	48,3947	0,5622
Vazão de 4,8 ml/s	-758,7	528,43	46,3396	0,5384
Vazão de 6,2 ml/s	-760,3	528,51	49,7300	0,5777
Vazão de 7,8 ml/s	-757,8	376,38	64,6743	0,7514

Na Tabela 3, podemos visualizar um quadro comparativo entre os resultados da taxa de corrosão e da resistência a polarização, obtidos pelo Método da Extrapolação da reta de Tafel e pelo Método da Resistência a Polarização Linear.

Tabela 3. Comparação entre os resultados obtidos pelo Método da Extrapolação da reta de Tafel e pelo Método da Resistência a Polarização Linear.

Teste/ Parâmetro	Método da Extrapolação da reta de Tafel		Método da Resistência a Polarização Linear	
	Rp ohm.cm ²	Taxa de corrosão (mm/ano)	Rp ohm.cm ²	Taxa de corrosão (mm/ano)
Sem Vazão	781,76	0,2666	676,63	0,3989
Vazão de 3,3 ml/s	687,45	0,4008	509,62	0,5622
Vazão de 4,8 ml/s	501,15	0,4103	528,43	0,5384
Vazão de 6,2 ml/s	505,50	0,5029	528,51	0,5777
Vazão de 7,8 ml/s	426,13	0,5853	376,38	0,7514

A Figura 2 mostra as discrepâncias entre os resultados obtidos para a taxa de corrosão pelo Método da Extrapolação da reta de Tafel e pelo Método da Resistência a Polarização Linear.

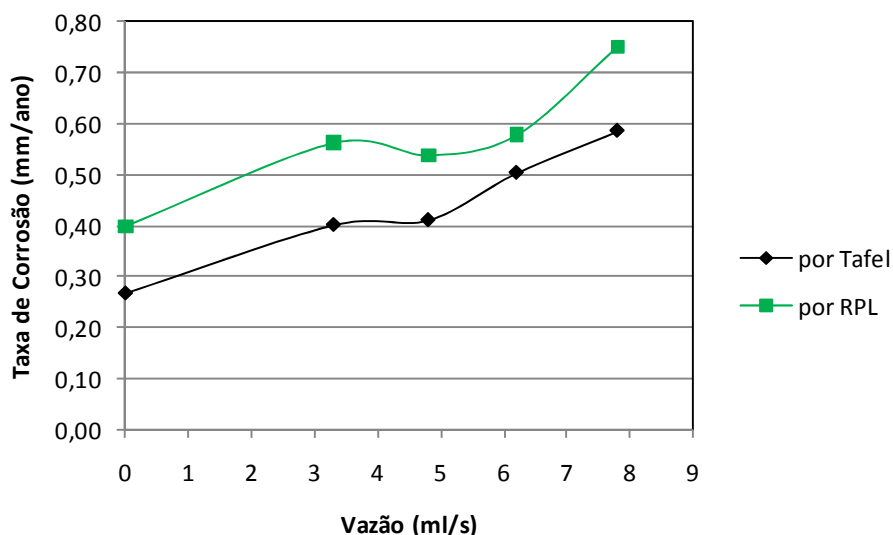


Figura 2. Taxa de corrosão obtida pelo método de Tafel e por RPL para o sistema em estudo.

Observa-se que, tanto por RPL quanto pelo método de Tafel, há uma tendência de aumento da taxa de corrosão com o aumento do fluxo. No caso dos dados obtidos por Tafel, os resultados, entretanto, apresentam-se mais coerentes, aumentando-se continuamente.

Na Figura 3, pode-se ver as diferenças entre a corrente de corrosão obtida pelo Método da Extrapolação da reta de Tafel e pelo Método da Resistência a Polarização Linear.

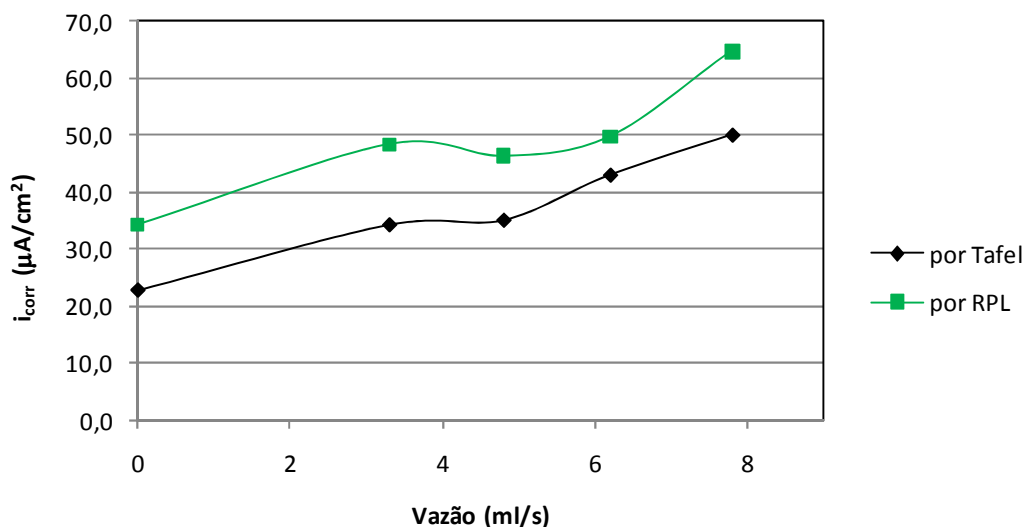


Figura 3. Corrente de corrosão obtida pelo método de Tafel e por RPL para o sistema em estudo.

Observa-se que, tanto por RPL quanto pelo método de Tafel, há uma tendência de aumento da taxa de corrosão com o aumento do fluxo. No caso dos dados obtidos por Tafel, os resultados, entretanto, apresentam-se mais coerentes, aumentando-se continuamente.

Na Fig. 3, pode-se ver as diferenças entre a corrente de corrosão obtida pelo Método da Extrapolação da reta de Tafel e pelo Método da Resistência a Polarização Linear. Visualizando-se essa figura, pode-se notar a mesma tendência comentada anteriormente para a taxa de corrosão. Pelos dois métodos utilizados neste trabalho, vemos que existe uma tendência ao aumento da corrente de corrosão com o aumento do fluxo. Entretanto, esse aumento é mais pronunciado nos dados avaliados por Tafel.

Por fim, a Fig. 4 traz a comparação entre os valores avaliados para a resistência a polarização (R_p) obtida pelos dois métodos já citados anteriormente. Observando-se esta figura, vemos que o aumento do fluxo induz a uma redução no valor da resistência a polarização, o que indica um aumento na corrosividade do meio. A redução, novamente, mostra-se mais coerente para os dados calculados por Tafel. Para os dados obtidos por RPL, há um pequeno aumento do valor da resistência a polarização para os fluxos mais altos de 4,8ml/s e 6,2ml/s.

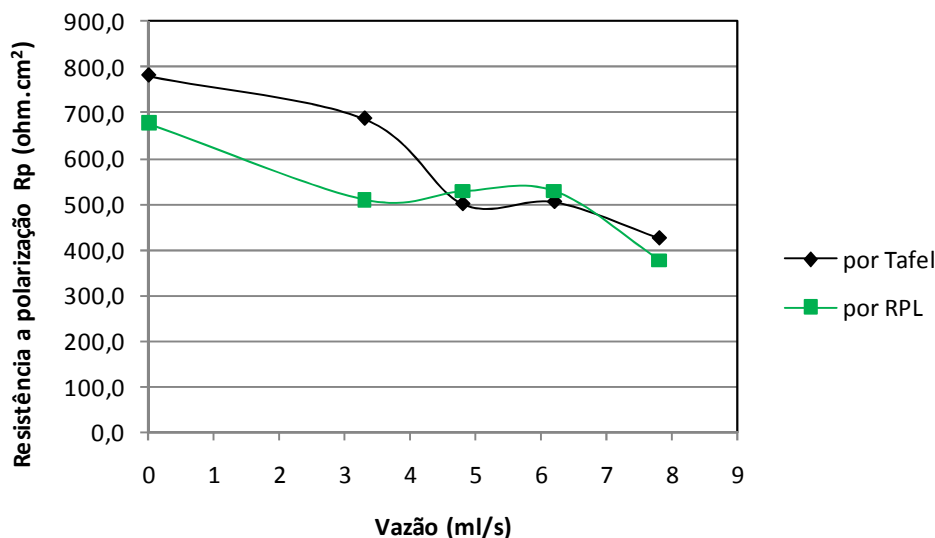


Figura4. Resistência a polarização linear obtida pelo método de Tafel e por RPL para o sistema em estudo.

5. CONCLUSÕES

Com as medidas das técnicas tradicionais de voltametria, verificou-se que tanto pelo método da extrapolação de Tafel como por RPL, conforme o fluxo aumenta, aumenta-se a taxa de corrosão do aço carbono, pois o fluxo tanto dificulta como pode impedir a formação dos filmes de corrosão protetores, o que eleva a taxa de corrosão do sistema. Entretanto, o aumento mais significativo foi visualizado pelo método da extrapolação de Tafel. Esses resultados podem ser visualizados na tabela 3 e na figura 2 a seguir.

6. REFERÊNCIAS

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

Lopez, D.A., Perez, T., Simison, S.N. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO₂ corrosion. A state of art appraisal. Argentina, 2003.

ASTM, G 59 – 97: Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. Disponível em: <http://www.astm.org/Standards/G59.htm>

Wolyneq, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. edUSP, 2007.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.



VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA
VI NATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING
18 a 21 de agosto de 2010 – Campina Grande – Paraíba - Brasil
August 18 – 21, 2010 – Campina Grande – Paraíba – Brazil

ELECTROCHEMICAL STUDY OF THE BEHAVIOR OF CARBON STEEL IN A SYSTEM WITH SODIUM BICARBONATED AND CO₂, USING FLOW SYSTEM.

Hellen Cristiane Nunes Domingues, hellen_domingues@yahoo.com.br¹
Haroldo de Araújo Ponte, hponte@ufpr.br²

¹Federal University of Paraná UFPR, Centro Politécnico - Jardim das Américas. Usinas-Piloto, Bloco A, Sala PO-01.

²Federal University of Paraná UFPR, Centro Politécnico - Jardim das Américas. Usinas-Piloto, Bloco A, Sala PO-01.

Abstract. *The purpose of this work is to study and develop a technique for corrosion monitoring caused in flow systems due to the presence of CO₂. So, the electrochemical behavior of the system carbon steel/CO₂ was evaluated using a flux cell and conventional electrochemical techniques (such as linear polarization resistance, and Tafel's extrapolation method). Previous results obtained using conventional techniques indicates a good coherence between the increase in flux and the corrosion rates of the system. Subsequently with this results, will be used the technique of electrochemical noise to evaluate their sensitivity to detect the corrosion rate in the flow cell.*

Keywords: *CO₂ corrosion 1, flux cell, electrochemical noise.*

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.