



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

ALESSON ITALLO RIBEIRO DIAS DA SILVA

**ESTUDO DA CORROSIVIDADE NO AÇO ESTRUTURAL API 5L X80 EM
DIFERENTES MEIOS**

Recife

2018

ALESSON ITALLO RIBEIRO DIAS DA SILVA

**ESTUDO DA CORROSIVIDADE NO AÇO ESTRUTURAL API 5L X80 EM
DIFERENTES MEIOS**

Trabalho de Conclusão de Graduação, apresentado ao Curso de Engenharia Mecânica do Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Bacharelado em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof^o. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho

Coorientadora: Dra. Ivanilda Ramos de Melo

Recife

2018

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

S586e Silva, Alesson Itallo Ribeiro Dias da.
Estudo da corrosividade no aço estrutural API 5L X80 em diferentes meios /
Alesson Itallo Ribeiro Dias da Silva - 2018.
50 folhas, il., tabs., abr., sigl.

Orientador: Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho.
Coorientadora: Dra. Ivanilda Ramos de Melo.

TCC (Graduação) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Departamento de
Graduação em Engenharia Mecânica, 2018.
Inclui Referências.

1. Engenharia Mecânica. 2. Corrosão. 3. Petróleo. 4. Água do mar. 5. Solução salina.
6. Aço API 5L X80. I. Urtiga Filha, Severino Leopoldino (Orientador). II. Melo,
Ivanilda Ramos de (Coorientadora). III. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2018-484



Universidade Federal de Pernambuco Coo
Departamento de Engenharia Mecânica
Centro de Tecnologia e Geociências- CTG/EEP



**ATA DE SESSÃO DE DEFESA DE
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO - TCC2**

Aos doze dias do mês dezembro do ano de dois mil e dezoito, às 10:00, no Bloco de salas de aula do Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, reuniu-se a banca examinadora para a sessão pública de defesa do Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, intitulado: **COMPORTAMENTO MECÂNICO E ESTRUTURAL DE AÇOS EXPOSTOS A MISTURA DE PETRÓLEO, ÁGUAS SALINAS E ÁGUAS SINTÉTICAS- UMA ABORDAGEM DE MEIOS CORROSIVOS**, elaborado pelo aluno **Alesson Itallo Ribeiro Dias da Silva**, matrícula 108.785.154-88, composta pelo Prof. **Severino Leopoldino Urtiga Filho** (Orientador), Profa. **Ivanilda Ramos de Melo** (Coorientador), Prof. **Flávio José Silva** (examinador 1) e Engo. **Walter Leandro Cordeiro da Silva Filho** (examinador 2). Após a exposição oral, o candidato foi arguido pelos componentes da banca que em seguida reuniram-se reservadamente, e deliberaram pela APROVAÇÃO (aprovação/reprovação) do candidato no Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Mecânica da UFPE, atribuindo-lhe à monografia a média 8,5 (oitto vígula cinco). Para constar, redigi a presente Ata, aprovada por todos os presentes, que vai assinada por mim e pelos demais membros da banca.

Orientador: Prof. Severino Leopoldino Urtiga Filho - DEMEC/UFPE Nota: _____

Assinatura: _____

Coorientador: Profa. Ivanilda Ramos de Melo - DEMEC/UFPE Nota: _____

Assinatura: _____

Examinador 1: Prof. Flávio José Silva - DEMEC/UFPE Nota: _____

Assinatura: _____

Examinador 2: Engo. Walter Leandro Cordeiro da Silva Filho - DEMEC/UFPE Nota: _____

Assinatura: _____

Recife, 12 de Dezembro de 2018

José Maria A. Barbosa
Coordenador de Trabalho de Conclusão de Curso - TCC2
Curso de Graduação em Engenharia Mecânica - CTG/EEP-UFPE

**DECLARAÇÃO DE MUDANÇA DE TÍTULO DO
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO - TCC2**

Venho através deste explicar a alteração do Título do Trabalho de Conclusão de Curso – TCC que era: **COMPORTAMENTO MECÂNICO E ESTRUTURAL DE AÇOS EXPOSTOS A MISTURA DE PETRÓLEO, ÁGUAS SALINAS E ÁGUAS SINTÉTICAS- UMA ABORDAGEM DE MEIOS CORROSIVOS**, passando a ser: **ESTUDO DA CORROSIVIDADE NO AÇO ESTRUTURAL API 5L X80 EM DIFERENTES MEIOS**, conforme solicitado pela banca. Trabalho esse do aluno: **Alesson Itallo Ribeiro Dias da Silva** (CPF: 108.785.154-88 e RG: 8.977.965) do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco.

Data: 20/12/18

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por tudo que ele me proporcionou durante esses 5 anos, guiando-me ao caminho certo.

Aos meus orientadores: professor Severino Leopoldino Urtiga filho e Ivanilda Ramos de Melo, pelos conhecimentos transmitidos, confiança, amizade e paciência.

A minha mãe Mônica Ribeiro da Silva que sempre esteve presente durante os meus 5 anos de graduação incentivando-me e dando suporte para que eu conseguisse terminar o curso.

Agradeço também ao meu pai e meu irmão que também me ajudaram nessa caminhada, e também fazer um agradecimento especial aos meus amigos: Fernando Henrique, Elias Amancio, Lucas Henrique, Paola Ferreira, Rafaella Maria, Maira Lira, Augusto Coutinho, Bruno Lobo, Thiago Rodrigues, Gilmar Santos, Waldomiro Alves, Felipe Lins e Antonio Duarte, que sem eles eu não seria a pessoa que sou hoje, fico muito grato de ter conhecido vocês durante o curso, também agradeço a todos meus colegas que não citei mas contribuíram na minha jornada.

Agradeço também ao CNPq à Universidade Federal de Pernambuco e ao CompoLab (Laboratório de Compósitos e Integridade Estrutural) onde realizei as tarefas previstas e também a todos os membros do CompoLab, o qual tenho um carinho imenso.

RESUMO

Na indústria do petróleo, os materiais metálicos que são utilizados para transportar os fluidos, como gases e óleos, sofrem ação corrosiva. Na etapa de armazenamento, em tanques de petróleo, é possível evidenciar a presença de duas fases, uma oleosa e outra aquosa, que de forma isolada ou associada podem influenciar no processo corrosivo. Este trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento do aço estrutural API 5L X80 exposto ao petróleo e à mistura petróleo/água do mar em diferentes proporções. Uma solução salina foi utilizada com teor de 3,5% NaCl, sob condições estáticas simulando tanques de armazenamento e sob análises eletroquímicas tentando evidenciar um comportamento análogo da água do mar com a solução salina. A avaliação do processo de corrosão foi realizada por ensaios de perda de massa através do cálculo da taxa de corrosão, análise da superfície através do Microscópio *Confocal laser*, ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto (PCA) e polarização linear. Os resultados obtidos indicaram que água do mar apresentou a taxa de corrosão superior a todos os meios investigados onde sua corrosividade é classificada como moderada como a da solução salina, já o petróleo e a mistura petróleo/água do mar, uma corrosividade classificada como baixa. Na avaliação da análise de superfície foi observado que a água do mar agride de forma localizada o material, tanto nos ensaios eletroquímicos como no ensaio de imersão, água do mar tem um comportamento parecido com a solução salina onde esses dois meios evidenciaram um comportamento ativo, podendo ser comparados em pequenas escalas de tempo.

Palavras-chave: Corrosão. Petróleo. Água do mar. Solução salina. Aço API 5L X80.

ABSTRACT

In the petroleum industry, metallic materials that are used to transport fluids, such as gases and oils, undergo corrosive action. In the storage stage, in petroleum tanks, it is possible to evidence the presence of two phases, one oily and the other aqueous, which in isolation or associated can influence the corrosive process. The objective of this work was to evaluate the behavior of structural steel API 5L X80 exposed to petroleum and to the oil / sea water mixture in different proportions. A saline solution was used with a content of 3.5% NaCl under static conditions simulating storage tanks and under electrochemical analysis trying to show an analogous behavior of the seawater with the saline solution. The evaluation of the corrosion process was carried out by mass loss tests through the calculation of the corrosion rate, surface analysis through Confocal laser microscope, electrochemical open circuit potential (PCA) and linear polarization. The results indicate that seawater presented the corrosion rate higher than all investigated media where its corrosivity is classified as moderate as that of the saline solution, already the oil and the oil / sea water mixture, a corrosivity classified as low. In the evaluation of the surface analysis it was observed that the sea water has localized damage to the material, both in the electrochemical tests and in the immersion test, sea water has a behavior similar to the saline solution where these two media showed an active behavior and can be compared in small time scales.

Keywords: Corrosion. Petroleum. Seawater. Saline. API 5L X80 Steel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo da corrosão eletroquímica.....	15
Figura 2. Representação esquemática das diferentes formas de corrosão.....	17
Figura 3. Esquema do processo de produção de óleo.....	21
Figura 4. Evolução do processo de fabricação dos aços API.....	23
Figura 5. Potencial de circuito aberto, do aço inoxidável AISI 304, em solução de 5 % HNO ₃	28
Figura 6. Potencial de corrosão de circuito aberto do zinco, em solução saturada de hidróxido de cálcio.....	28
Figura 7. Curvas de polarização anódica (i _a) e catódica (i _c) num diagrama monologarítmico	30
Figura 8. Chapa do tanque de armazenamento.....	32
Figura 9. Corpo de prova.....	32
Figura 10. Representação do corpo de prova utilizado para os ensaios eletroquímicos	32
Figura 11. Reatores.....	34
Figura 12. Representação do ensaio de eletroquímica	36
Figura 13. Taxa de corrosão dos sistemas SAM, SP e SPAM	37
Figura 14. Taxa de corrosão dos sistemas SAM e Solução salina com teor de 3,5% de NaCl	38
Figura 15. (A)Corpo de prova (Branco 1- água do mar); (B) Corpo de prova exposto em água do mar após 30 dias; (C) Corpo de prova exposto em água do mar após 60 dias.....	40
Figura 16. (A) Corpo de prova (Branco 2- petróleo); (B) Corpo de prova exposto em petróleo após 30 dias; (C) Corpo de prova exposto em petróleo após 60 dias.....	40
Figura 17. (A) Corpo de prova (Branco 3- mistura óleo 20 % /água do mar 80%); (B) Corpo de prova exposto a mistura óleo 20 % /água do mar 80% após 30 dias entre os dois meios ...	40
Figura 18. Potencial de circuito aberto da água do mar	41
Figura 19. Curva de potencial de circuito aberto da água sintética.....	42
Figura 20. Curvas de Polarização da água do mar	43
Figura 21. Curvas de Polarização da solução de solução salina a 3,5% de NaCl	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Composição média química da água do mar	19
Tabela 2.	Composição química média do petróleo.....	21
Tabela 3.	Classificação da Corrosividade.....	25
Tabela 4.	Análise físico-químico da Água do Mar.....	33
Tabela 5.	Taxa de Corrosão (mm/ano) e classificação da corrosividade para as condições de ensaio de imersão.....	39

LISTA DE QUADROS

Quadro 1.	Composição química dos aços API.....	24
Quadro 2.	Tensão requerida para PSL.....	24
Quadro 3.	Composição química do aço estrutural API 5L X80.....	31

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional de Petróleo
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ISO	<i>International Organization for standardization</i>
API 5L	<i>Specification for Line Pipe Steel</i>
ASTM	<i>American Society of Testing and Material</i>
NACE	<i>National Association of Corrosion Engineers</i>
PCA	Potencial de circuito aberto
SAM	Sistema de água do mar
SP	Sistema de Petróleo
SPAM	Sistema de Petróleo/água do mar
CompoLab	Laboratório de Compósitos e Integridade Estrutural

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	Objetivos	13
1.1.1	Objetivo Geral.....	13
1.1.2	Objetivos Específicos	13
2	FUDAMENTAÇÃO TÉORICA.....	14
2.1	Conceitos iniciais.....	14
2.1.1	Mecanismos de Corrosão	14
2.1.2	Formas de Corrosão	15
2.2	Indústria do petróleo	20
2.2.1	Petróleo	20
2.2.2	Produção de petróleo	21
2.3	Aços de alta resistência e baixa liga aplicados a tanques de armazenamento....	22
2.3.1	Aços API 5L	23
2.4.2	Análise de superfície.....	26
2.5.1	Potencial de Circuito Aberto (PCA).....	27
2.5.2	Polarização Linear	29
3	METODOLOGIA.....	31
3.1.1	Confecção dos corpos de provas para o ensaio de perda de massa	31
3.3	Montagem do sistema estático	33
3.5	Análise de superfície	35
3.6	Ensaio eletroquímico	35
4	RESULTADO E DISCUSSÃO.....	37
4.1	Perda de massa e taxa de corrosão	37
4.2	Análise de superfície	39
4.3	Ensaio eletroquímico	41
4.3.1	Potencial de Circuito Aberto.....	41
4.3.2	Polarização linear.....	43
5	CONCLUSÃO.....	46
	REFERÊNCIAS	47

1 INTRODUÇÃO

O processo de corrosão é definido como a deterioração de um material geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente que pode ou não estar associada a esforços mecânicos. De forma geral, a corrosão corresponde a um processo espontâneo, no qual os materiais na sua forma metálica passam a forma de óxidos e outros compostos, buscando uma maior estabilidade termodinâmica. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais e indesejáveis, sofrida pelo material, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o o inadequado para o uso (GENTIL, 2011).

A corrosão causa grandes problemas nas mais variadas atividades, como por exemplo, nas indústrias química e petrolífera, nos meios de transportes aéreo, ferroviário, metroviário, marítimo, rodoviário e nos meios de comunicação, como sistemas de telecomunicações, na odontologia (restaurações metálicas, aparelhos de prótese), na medicina (ortopedia) e em obras de arte como monumentos e esculturas. O estudo dos processos de corrosão torna-se muito importante, pois cerca da metade das falhas dos materiais são atribuídas a esse fenômeno. Grande parte dos materiais atingidos pela corrosão tem a sua durabilidade e desempenho comprometidos e deixam de atingir as propriedades requeridas para seus devidos fins (FRAUCHES-SANTOS, 2013).

O aço estrutural API 5L X80 é um dos materiais mais comuns utilizados na construção de sistemas de distribuição e armazenamento de petróleo. No caso dos tanques, é comum a ocorrência de geração de duas fases bem distintas, aquosa e oleosa; no caso das tubulações, prevalece a ocorrência de sistemas emulsionados (ELIYAN, 2013; SHERIF, 2014).

Diante da elevada demanda da indústria de petróleo, torna-se relevante o desenvolvimento de pesquisas direcionadas ao estudo de resistência à corrosão de materiais expostos a fluidos corrosivos (VIEIRA, 2013).

Para aproveitar as excelentes características mecânicas e a boa resistência à corrosão, apresentadas pelo aço estrutural API 5L X80, o presente trabalho propõe avaliar o comportamento desse aço em diferentes meios da indústria do petróleo em condições estáticas, simulando tanques de armazenamento. Desta forma, o estudo do processo de corrosão de metais causados por fluidos da indústria de petróleo foi o foco de pesquisa e desenvolvimento deste trabalho.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

O trabalho teve como objetivo avaliar a corrosividade do aço estrutural API 5L X80 exposto a petróleo, misturas de petróleo/água do mar, água do mar e solução salina com teor de 3,5% de NaCl em condições estáticas.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a taxa de corrosão do material em sistemas contendo petróleo, mistura petróleo/água do mar em diferentes proporções, água do mar e solução salina com teor de 3,5% NaCl, utilizando as técnicas de perda de massa.
- Analisar a morfologia da superfície do metal após exposição aos meios corrosivos investigados, através da análise de superfície por microscopia *confocal laser*.
- Realizar estudo eletroquímico do processo de corrosão através de análise de potencial de círculo aberto e polarização linear.
- Analisar o comportamento da solução salina com o teor de 3,5% de NaCl e a água do mar, afim de identificar uma corrosividade similar entre os dois meios.

2 FUDAMENTAÇÃO TÉORICA

2.1 Conceitos iniciais

A corrosão é entendida como um fenômeno interfacial que atinge diversos materiais, manifestando-se por meio de reações químicas irreversíveis que acompanham a dissolução de um elemento presente no material quando em interação com o meio corrosivo. Essas reações envolvem a transferência de elétrons entre um elemento químico do material e outro do meio, podendo ocorrer devido á ação química ou eletroquímica (GEMELLI, 2001).

2.1.1 Mecanismos de Corrosão

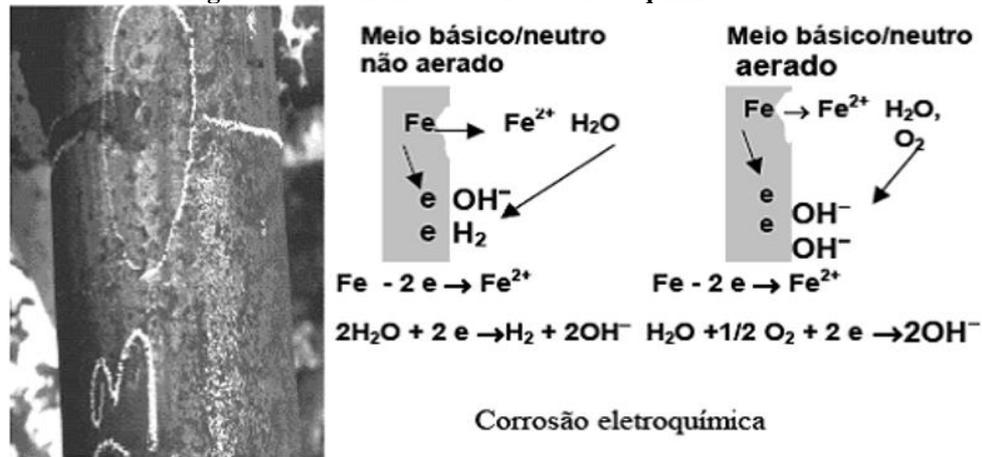
A corrosão devida á ação química decorre da interação direta dos materiais com o meio corrosivo, sem a presença de água e em geral em altas temperaturas, desses modos, a corrosão pode acometer equipamentos que operam nesses ambientes, tais como fornos, caldeiras, unidades de processos, dentre outros (NUNES, 2007).

No entanto, em se tratando da corrosão eletroquímica ocorre a formação de uma pilha eletroquímica devido á diferença de potencial existente entre dois metais, quando em contato com um meio eletrolítico, essa diferença de potencial é responsável por gerar um fluxo de corrente elétrica com transferência de elétrons. Os elétrons se difundem através da superfície do metal sendo transferidos de uma região chamada anodo, onde ocorre a reação de oxidação, para uma outra região onde são recebidos, chamada catodo, onde ocorre a reação de redução (GEMELLI, 2001).

No que diz respeito aos processos corrosivos, os efeitos negativos decorrentes desse processo são responsáveis por enormes prejuízos materiais, além de serem responsáveis também por perdas humanas. Isso se deve as reações de corrosão que são formas de deterioração que afetam a funcionalidade dos materiais, comprometendo a integridade e confiabilidade de equipamentos e instalações, o que contribui, por exemplo, para a ocorrência de danos ambientais, perdas de produção e acidentes. Esses processos corrosivos são frequentes e podem acometer diversos tipos de materiais, sejam metálicos, como os aços e ligas metálicas, ou não metálicos, como plásticos, cerâmicos e concreto (GEMELLI, 2001).

As reações anódicas e catódicas envolvidas, bem como um aspecto deste processo corrosivo, são apresentados na Figura 1.

Figura 1. Mecanismo da corrosão eletroquímica



Fonte: Mainier (2001).

2.1.2 Formas de Corrosão

A detecção da forma de degradação sofrido pelo material é muito importante nos processos corrosivos é comum caracterizá-lo a partir da morfologia da perda de material (NUNES, 2007).

Onde os principais tipos de formas de corrosão seguem abaixo.

- **Uniforme**

Esse tipo de corrosão caracteriza-se por apresentar uma perda de massa e espessura homogênea ao longo de toda a extensão do metal. Materiais como ferro e aço sofrem este tipo de corrosão quando são expostos a meios como atmosfera, solos, águas naturais, etc. Essa forma de corrosão pode ser facilmente detectada por meio da perda de espessura e formação de camada de óxido na superfície do metal (GENTIL, 2011).

- **Em placas**

Os produtos da corrosão se localizam em regiões da superfície, e não em toda a sua extensão. É comum em metais que formam uma película protetora que aumenta progressivamente de volume até desprender-se da superfície metálica, expondo o metal a novo ataque corrosivo (GENTIL, 2011).

- **Alveolar**

A corrosão ocorre de forma mais localizada e com maior profundidade que a corrosão por placa, consistindo em escavações ou crateras na superfície, as quais apresentam fundo arredondado. Esse tipo de corrosão pode se apresentar em qualquer tipo de metal, mas cabe ressaltar que são os metais e ligas passiváveis que estão mais susceptíveis a esse ataque. Essa morfologia de corrosão é gerada quando a camada passivável se rompe e permite que pequenas áreas anódicas fiquem dentro de grandes áreas catódicas, originando pontos de ataque (GENTIL, 2011).

- **Por pite (puntiforme)**

O pite se caracteriza principalmente por apresentar uma cavidade com profundidade maior que o diâmetro. Os pites que mostram na superfície uma abertura pequena, mas que no interior do metal se expandem, chamam-se de Pite fechados. A corrosão por pites não só é apresentada como cavidades, pois eles também podem ter resíduos de óxidos que se despreendem ao longo do processo de corrosão os quais ficam presos nas cavidades que foram anteriormente formadas, sendo estes denominados pites tuberculares (GENTIL, 2011).

- **Intergranular**

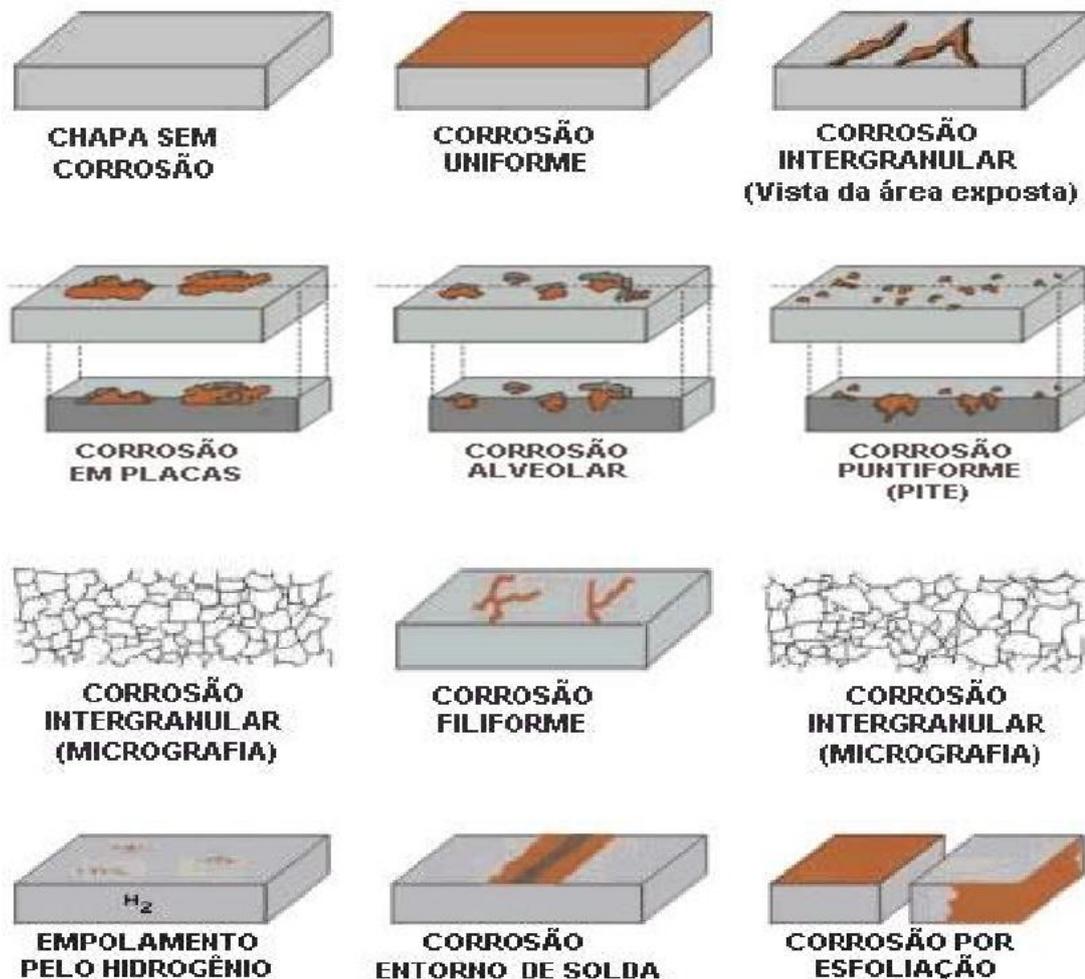
Corrosão intergranular ou corrosão intercrystalina é um tipo de corrosão localizada que ocorre entre os grãos da estrutura cristalina do metal, causando alterações nas propriedades mecânicas do material. Quando solicitado por esforços mecânicos, o material pode fraturar, ocorrendo a corrosão sob tensão fraturante. Os materiais que apresentam maior sensibilidade a este tipo de corrosão são os aços inoxidáveis que contêm elementos liga como Cr e Ni em proporções que superam o 10%. A presença destes elementos permite a precipitação de carbonetos nas interfaces do contorno do grão debilitando a estrutura cristalina e propiciando a desintegração do contorno (GONÇALVES, 2014).

- **Transgranular**

Corresponde à corrosão que ocorre no grão da rede cristalina do metal. Pode causar também a corrosão por tensão fraturante. O ataque transgranular ocorre através dos grãos podendo troca a sua direção devido à orientação dos átomos que tem cada um dos grãos, o caminho que percorre este ataque depende da baixa resistência que apresenta cada grão. Os materiais que mais comumente apresentam este tipo de corrosão são aços austeníticos, quando são submetidos a ambientes que contém cloretos.

A característica da forma de corrosão auxilia bastante no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de proteção. A Figura 2 mostra as diferentes formas de corrosão.

Figura 2. Representação esquemática das diferentes formas de corrosão



Fonte: Ferreira (2002)

2.1.3 Meios Corrosivos

Os meios nos quais estão imersos os diversos materiais que podem sofrer corrosão eletroquímica são caracteristicamente identificados pelo eletrólito. O eletrólito é uma solução eletricamente condutora constituída, em primeira análise, de água contendo sais, ácidos ou bases.

Principais Meios Corrosivos seguem abaixo:

- **Atmosfera**

O ar contém umidade, sais em suspensão, gases industriais, poeira, etc. O eletrólito constitui-se da água que condensa na superfície metálica, na presença de sais ou gases presentes no ambiente. Outros constituintes como poeira e poluentes diversos podem acelerar o processo corrosivo.

- **Solos**

Os solos contêm umidade, sais minerais e bactérias. Alguns solos apresentam também, características ácidas ou básicas. O eletrólito constitui-se principalmente da água com sais dissolvidos;

- **Águas naturais (rios, lagos e do subsolo)**

Estas águas podem conter sais minerais, eventualmente ácidos ou bases, resíduos industriais, bactérias, poluentes diversos e gases dissolvidos. O eletrólito constitui-se principalmente da água com sais dissolvidos. Os outros constituintes podem acelerar o processo corrosivo.

- **Água do mar**

Estas águas contêm umas quantidades apreciáveis de sais. A Tabela 1 mostrada a seguir refere-se a análise de uma amostra de água do mar, e apresenta sua composição média.

Tabela 1. Composição média química da água do mar

Ion	g.kg⁻¹ de H₂O (35‰)	g/kg/Cl‰
Cl ⁻	19,344	-
Na ⁺	10,773	0,556
SO ₄ ⁼	2,712	0,1400
Mg ²⁺	1,294	0,0668
Ca ²⁺	0,412	0,02125
K ⁺	0,399	0,02060
Br ⁻	0,0674	0,00348
Sr ²⁺	0,0079	0,00041
B ³⁺	0,00445	0,00023
F ⁻	0,00128	6,67*10 ⁻⁵

Fonte: Libes (1992)

A água do mar também pode ser utilizada como água de injeção no processo de recuperação secundária de poços, logo esse fluido altamente corrosivo pode fazer parte do processo produtivo da indústria de petróleo (THOMAS, 2004).

Os materiais metálicos em contato com a água do mar tendem a sofrer corrosão, que dependerá principalmente das impurezas presentes no meio. Dentre essas impurezas, podem ser citadas: sais e gases dissolvidos, crescimento biológico e sólidos suspensos (GENTIL, 2011; VIDELA, 2003; DANTAS, 1988).

A água do mar, particularmente, é um dos mais severos ambientes corrosivos. Esse ambiente apresenta uma concentração de NaCl de aproximadamente 35 g/L, além de quantidades significantes de magnésio, cálcio, potássio, sulfato, e íons de bicarbonato, juntamente com outros solutos em menor quantidade. O pH desse meio encontra-se na faixa de 8,0 a 8,3. (TALBOT e TALBOT, 1998)

- **Produtos químicos**

Os produtos químicos, em contato com água ou com umidade e formem um eletrólito, podem provocar corrosão eletroquímica.

2.2 Indústria do petróleo

O interesse econômico pelo petróleo teve início no começo do século XIX, ao ser utilizado como fonte de energia, substituindo o gás proveniente da destilação do carvão vegetal, para a iluminação pública, o chamado “petróleo iluminante”. Esta função perdurou apenas até as décadas de 1870/80, quando Thomas Edison conseguiu sistematizar e desenvolver o conhecimento em energia elétrica, suplantando qualquer outra fonte de iluminação. Com isto, o interesse comercial pelo fóssil reduziu drasticamente, voltando apenas no final do século XIX, principalmente no século XX, a partir da invenção dos motores a gasolina e a diesel. Desde então, o insumo passou a ter justificativas comerciais para ser explorado até seu esgotamento (Debeir, 1993).

Atualmente, a produção diária de petróleo no Brasil gira em torno dos 2,6 milhões de barris por dia. A perspectiva para 2020 é o atinja o dobro desta meta, ou seja, 4,1 milhões de barris diários. Com esta produção o Brasil alcançará a sua autossuficiência em petróleo, havendo espaço para apenas uma modesta necessidade de importações. A evolução do crescimento do consumo por petróleo no Brasil deverá registrar um patamar de 3,9 milhões de barris dia até 2020 (ANP, 2005).

2.2.1 Petróleo

O petróleo não pode ser definido como uma substância homogênea e suas características variam grandemente de acordo com o campo produtor. A *American Society of Testing and Materials* (ASTM), o define como: "Uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados, a qual é ou pode ser removida da terra no estado líquido. O petróleo bruto está comumente acompanhado por quantidades variáveis de substâncias estranhas, tais como água, matéria inorgânica e gases. A remoção destas substâncias estranhas não modifica a condição de mistura do petróleo cru. No entanto, se houver qualquer processo que altere apreciavelmente a composição do óleo, o produto resultante não poderá mais ser considerado petróleo" (Farah, 2003).

Os hidrocarbonetos são substâncias compostas por carbono e hidrogênio, cujas quantidades variam pouco em termos relativos, produzindo pequenas diferenças em termos médios. No entanto, as diferenças entre as propriedades físicas e químicas destes hidrocarbonetos são muito grandes, o que resulta em uma diversidade de características dos

petróleos para uma faixa de variação de composição elementar do óleo bruto bem estreita. A Tabela 2 apresenta a composição média do petróleo.

Tabela 2. Composição química média do petróleo

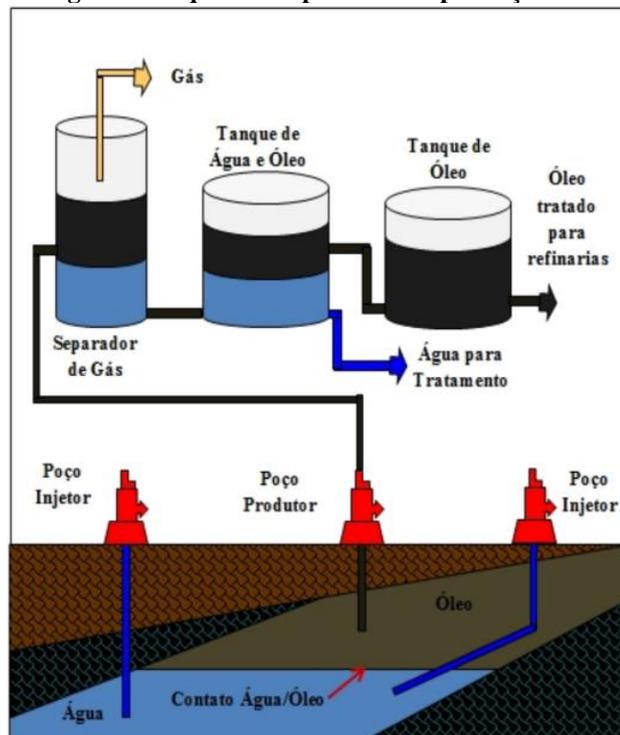
Elemento	% em peso
Carbono	83,00 a 87,00
Hidrogênio	11,00 a 14,00
Enxofre	0,06 a 8,00
Nitrogênio	0,11 a 1,70
Oxigênio	0,50
Metais (Fe, Ni, V, etc)	0,30

Fonte: Speight (2001)

2.2.2 Produção de petróleo

Durante o processo de extração do petróleo pode ocorrer também a extração do Gás Natural. Principalmente, nas bacias sedimentares, onde o gás natural, muitas vezes, encontra-se dissolvido no petróleo. Na Figura 3, representa de forma básica a produção de petróleo.

Figura 3. Esquema do processo de produção de óleo.



Fonte : Viera (2013)

De acordo com a Figura 3, observa-se que o processo de extração de petróleo é complexo. Na representação simplificada, visualiza-se o reservatório com suas regiões onde estão contidos óleo e água, e as colunas de subsuperfície dos poços de produção e injeção, com os respectivos equipamentos.

No esquema anterior, observa-se que o petróleo e a água são produzidos conjuntamente, ou seja, a etapa de extração de petróleo é acompanhada da extração de água emulsionada, que em muitos casos apresenta alta salinidade, o que a torna um meio extremamente agressivo (THOMAS, 2004; GOMES, 2009; DE SOUZA, 2010).

Em seguida o petróleo e a água são levados para o vaso separador de gás, onde é removida a fração de gás contida na emulsão. Posteriormente, a emulsão passa pelo tanque de água livre, onde é realizada a separação da água e do óleo. A água removida segue para etapa de tratamento para ser reinjetada através dos poços injetores e o óleo segue para o tanque de armazenamento, de onde será destinado para processamento nas refinarias (THOMAS, 2004; GOMES, 2009).

2.3 Aços de alta resistência e baixa liga aplicados a tanques de armazenamento

O desenvolvimento dos aços microligados, no campo das aplicações estruturais, navais e petrolíferas, deve-se basicamente às melhores características de tenacidade desses materiais para níveis relativamente altos de resistência mecânica e boa soldabilidade. Além disso, seu preço é menor em comparação aos materiais tratados termicamente, uma vez que suas características mecânicas finais são conseguidas diretamente pelo processo de laminação. Sob este aspecto, a laminação controlada se revelou um tratamento termomecânico indispensável para obtenção de tais características a partir das ligas microligadas Nb, Ti ou V. Esta prática de laminação controlada, seguida de resfriamento monitorado, com a compensação entre temperatura e deformação a quente aumentam os valores de resistência mecânica e a tenacidade (Silva, 2009).

A busca de um aço com maior resistência mecânica é um dos objetivos centrais no desenvolvimento desses materiais. O Princípio básico desse mecanismo consiste em dificultar ao máximo o movimento das discordâncias na estrutura cristalina do metal, pois são justamente esses defeitos que fazem com que a resistência mecânica dos materiais reais corresponda a menos a 10 % do valor teoricamente possível. A resistência mecânica de um aço resulta de vários mecanismos de endurecimento atuantes em sua microestrutura (GINZBURG, 2003).

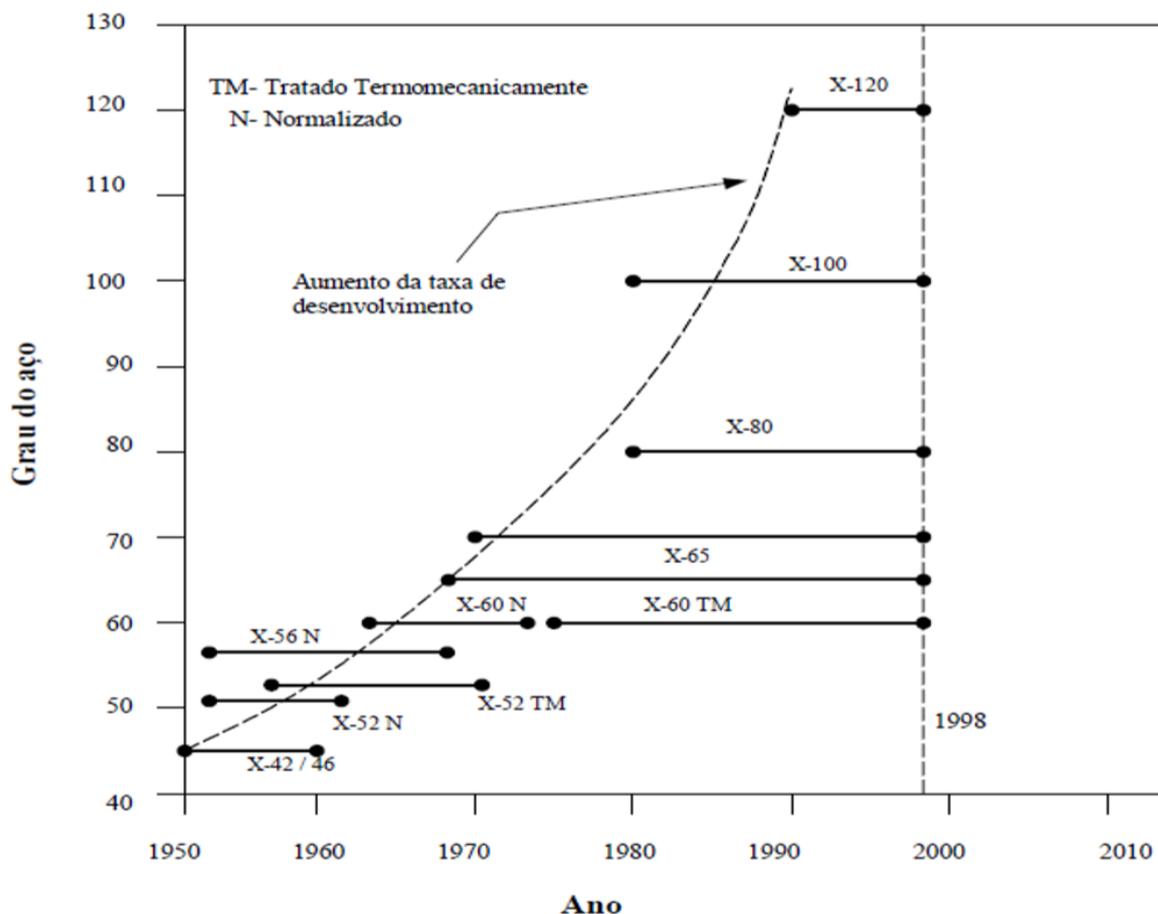
2.3.1 Aços API 5L

Os aços para tubulações na indústria do petróleo são geralmente classificados, segundo a API (*American Petroleum Institute*), em função de sua aplicação, composição química e resistência mecânica. Os aços utilizados especificamente na fabricação de tubos para linhas de transmissão seguem a classificação API 5L (*Specification for Line Pipe Steel*), (API 5L, 2000).

Para classes API 5L, por exemplo, no aço API 5L X80, os dois últimos dígitos após a letra X especificam o limite de escoamento mínimo do material igual a 80 Ksi (550 Mpa).

Esses aços sofreram modificações tanto de composição química como do processo de fabricação ao longo dos anos, como mostra evolução na Figura 4.

Figura 4. Evolução do processo de fabricação dos aços API



Fonte: Gray (1987)

Esta evolução tem ajudado na diminuição do peso das tubulações, como aponta a indústria de tubulação canadense ao demonstrar que a parede de uma tubulação pode ser

reduzida em 14% utilizando um aço grau X70 comparado com o grau X60 e 12,5% utilizando o grau X80 comparado com o grau X70 (GRAY, 1987).

Fornecedores de tubulações estão empenhados em desenvolver materiais de alta resistência, tais como o aço API X100. A composição química típicas dos aços ARBL como pode ser vista no Quadro 1 e suas propriedades no Quadro 2.

Quadro 1. Composição química dos aços API

Grau	Carbono Máximo ^a	Manganês Máximo ^a	Fósforo Máximo	Enxofre Máximo	Titânio Máximo	Outros
Sem Costura						
B	0,24	1,20	0,025	0,015	0,04	b, c
X42	0,24	1,30	0,025	0,015	0,04	c, d
X46, X52, X56	0,24	1,40	0,025	0,015	0,04	c, d
X60, X65, X70, X80	0,24	1,40	0,025	0,015	0,06	c, d
Soldado						
B	0,22	1,20	0,025	0,015	0,04	b, c
X42	0,22	1,30	0,025	0,015	0,04	c
X46, X52, X56	0,22	1,40	0,025	0,015	0,04	c
X60	0,22	1,40	0,025	0,015	0,04	c
X65	0,22	1,45	0,025	0,015	0,06	c
X70	0,22	1,65	0,025	0,015	0,06	c
X80	0,22	1,85	0,025	0,015	0,06	c

Fonte: API 5L (2004)

Quadro 2. Tensão requerida para PSL

Grau	Resistência ao Escoamento Mínimo		Resistência ao Escoamento Máximo		Resistência à Tração Mínimo		Resistência à Tração Máximo		Alongamento Mínimo ² %
	kSI	MPa	kSI	MPa	kSI	MPa	PSI	MPa	
B	35	241	65	448	60	414	110	758	A
X42	42	290	72	496	60	414	110	758	A
X46	46	317	76	524	63	434	110	758	A
X52	52	359	77	531	66	455	110	758	A
X56	56	386	79	544	71	490	110	758	A
X60	60	414	82	561	75	517	110	758	A
X65	65	448	87	600	77	531	110	758	A
X70	70	483	90	621	82	565	110	758	A
X80	80	552	100	690	90	621	120	827	A

Fonte: API 5L (2004)

A maior preocupação tradicional dos usuários de tubos fabricados com os materiais de classe API está relacionada à soldabilidade que aumenta com a diminuição do teor de carbono e do valor de carbono equivalente (API 5L, 2004).

2.4 Técnicas para o monitoramento do processo corrosão

2.4.1 Taxa de corrosão

O ensaio para a determinação de perda de massa ou a análise gravimétrica, tem como objetivo o monitoramento da variação de massa de um corpo de prova exposto ao meio corrosivo, durante um determinado período de tempo. Parâmetros tais como tempo de exposição ao meio corrosivo e área exposta determinam a intensidade do processo de corrosão, podendo-se a partir deles e da variação de massa sofrida, expressar a taxa de corrosão do material (NACE, 2005; VIEIRA, 2013).

As taxas de corrosão em (mm/ano) foram obtidas a partir da equação, de acordo com a norma G1-03 (2011):

$$Taxa\ de\ corrosão = \frac{K \times W}{A \times T \times \rho} \quad (2.1)$$

onde:

- K é uma constante de valor igual a $8,76 \times 10^4$ mm/ano;
- T = tempo de exposição em dia (d);
- A área total da superfície exposta ao ataque corrosivo (mm^2);
- W é a perda de massa em grama (peso inicial – peso final);
- ρ = massa específica em g/cm^3 . Para aços carbonos adota $\rho = 7,86 \text{ g/cm}^3$.

Para avaliar a perda de massa dos corpos de prova do aço carbono de baixa liga foi adotada a Norma NACE RP-07-75 (2005) que estabelece os níveis de corrosividade para o aço carbono, de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3. Classificação da Corrosividade

Taxa de corrosão uniforme (mm/ano)	Corrosividade
< 0,025	Baixa
0,025 a 0,12	Moderada
0,13 a 0,25	Alta
> 0,25	Severa

FONTE: Norma NACE-RP-07-75 (2005)

2.4.2 Análise de superfície

A análise de superfície é um dos pilares fundamentais na atualmente, a citar como exemplo, a Física, Engenharia, Química, Biologia, dentre outras. A obtenção de parâmetros que caracterizam a superfície, tais como fator de rugosidade, são essenciais para diversos setores. Qual o *Confocal laser* é um microscópio utilizado para aumentar o contraste da imagem microscópica e construir imagens tridimensionais. Através do ajuste do orifício de abertura (pinhole), pode aumentar ou reduzir a profundidade de campo, para permitir uma boa definição da imagem, mesmo em amostras mais espessas que o plano focal, ou seja, quanto menor for o pinhole, menor será a área visível no plano focal e, maior será a intensidade da luz por área unitária, conseqüentemente, maior será a profundidade de campo, que é a porção ou altura (Z) visível da amostra (NOVASKI, 2011).

Durante a medição da rugosidade, o *Confocal laser* mostra o perfil total da peça composto da forma, da rugosidade e das ondulações, que através de filtros, separam-se os desvios de forma dos desvios de rugosidade. O “*cut-off*” é o comprimento de onda do filtro, que determina o que deve ser considerado como rugosidade e o que deve ser considerado como ondulação. Em termos de frequência, os sinais de baixa frequência caracterizam as ondulações e os de alta frequência caracterizam a rugosidade. Portanto, os filtros devem deixar passar os sinais de alta frequência e conseqüente baixo comprimento de onda, uma vez que são inversamente proporcionais (NOVASKI, 2011).

A topografia de uma superfície tridimensional apresenta características importantes, onde é possível quantificar o tipo de corrosão em termos de tamanho, forma e volume. Através da análise, parâmetros como Ra, Rq e Rz, são resultados de uma interseção de um plano vertical com uma superfície medida, que caracterizam perfis dessa superfície (HILBERT et al., 2003; STOUT et al., 2000).

No estudo de topografia, levam-se em consideração as condições morfológicas da superfície, devido aos efeitos do acabamento superficial, que vem sendo correlacionada com a resistência à corrosão. As superfícies dos materiais possuem irregularidades provenientes do processo de fabricação e apesar da existência dessas irregularidades, antes mesmo do processo de corrosão, uma análise da superfície, para a identificar a morfologia de corrosão, mostrará que houve mudanças quanto ao aspecto visual da topografia (Moayed et al., 2003).

2.5 Técnicas eletroquímicas aplicadas à corrosão

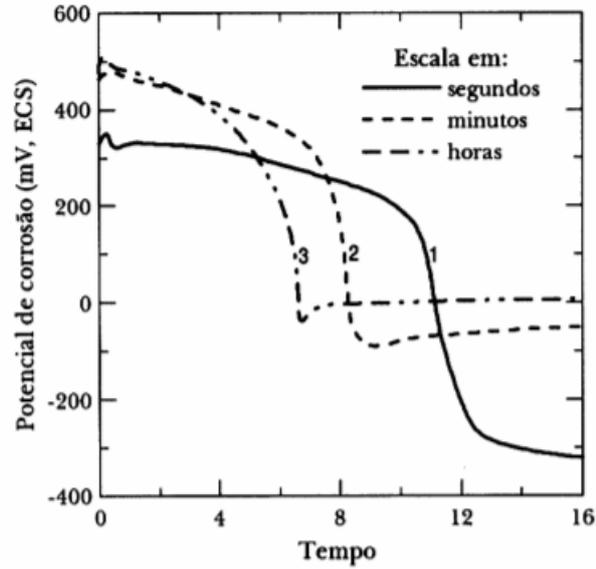
Os ensaios eletroquímicos aplicados ao estudo do processo corrosivo têm como finalidade avaliar o comportamento de um material em diferentes meios; comparar o comportamento de diferentes materiais em um meio específico; investigar métodos de proteção anticorrosiva e também avaliar os efeitos causados por metais sobre as características de um meio (DOS SANTOS, 2016).

2.5.1 Potencial de Circuito Aberto (PCA)

Um metal que sofre corrosão numa solução de baixa resistividade elétrica assume um potencial característico, designado como potencial de corrosão. Esse potencial é dado pela intersecção da curva de polarização anódica com a de polarização catódica. O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. Como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente obter a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência. Essa medida é conhecida como medida de potencial de circuito aberto (WOLYNEC, 2003).

Em muitas aplicações existe o interesse em se acompanhar o valor do potencial de corrosão ao longo do tempo, sendo conveniente fazer um registro contínuo da variação do potencial. Este procedimento é recomendado, sobretudo nos estágios iniciais do ensaio. A maioria dos metais, principalmente os que se passivam, apresentam uma película fina de óxido na sua superfície. Quando um metal desses é imerso numa solução corrosiva, ocorre inicialmente a dissolução dessa película. Esta etapa, em geral, é acompanhada por uma variação acentuada do potencial de corrosão, como pode ser observado na Figura 5. No início, o potencial de corrosão se mantém num valor mais elevado e, após um tempo, ele cai bruscamente para valores mais baixos. Esta queda de potencial é atribuída à dissolução da película de óxido pelo processo de dissolução reductiva (WOLYNEC, 2003).

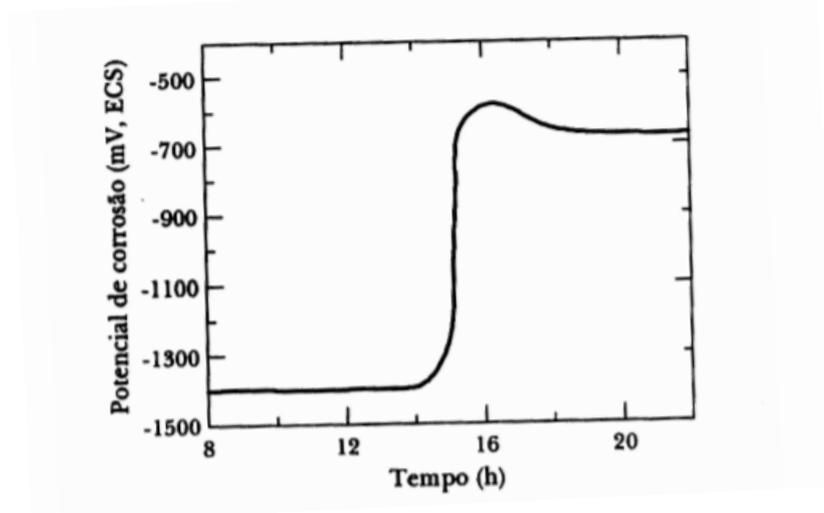
Figura 5. Potencial de circuito aberto, do aço inoxidável AISI 304, em solução de 5 % HNO_3



Fonte: Woly nec (2003)

Em alguns meios pode-se formar na superfície do metal uma película passiva ou pseudo-passiva pelo mecanismo de precipitação. A formação dessa película, apesar de ocorrer quase instantaneamente, inicia-se somente após um tempo após imersão, ou seja, após o tempo de incubação. Durante a precipitação, o potencial de corrosão aumenta consideravelmente, como se pode constatar na Figura 6 (WOLYNEC, 2003).

Figura 6. Potencial de corrosão de circuito aberto do zinco, em solução saturada de hidróxido de cálcio.



Fonte: Woly nec (2003)

Nos casos em que o metal não sofre corrosão, o potencial medido pela técnica é o próprio potencial de equilíbrio do metal (WOLYNEC, 2003).

2.5.2 Polarização Linear

A técnica de polarização linear permite caracterizar um metal mediante a relação do potencial e da corrente. A obtenção de curvas de polarização é realizada em condições estacionárias (quando as grandezas não variam com o tempo). Essas curvas consistem na imposição de potencial a uma interfase metal/meio. A aplicação de um potencial faz com que o eletrodo de trabalho tenha seu potencial alterado em relação ao seu potencial inicial (MÁRQUEZ, 2016).

O método de polarização consiste em partir de um potencial inicial (E_i), variar o potencial do eletrodo com velocidade de varredura (v) constante até um potencial final (E_f) e então retornar, à mesma velocidade, ao valor inicial, sendo também conhecido como voltametria cíclica. Na prática, utilizam-se velocidades de varredura que variam desde 10 mV/s até 1 kV/s (WOLYNEC, 2003; TICIANELLI, 2005).

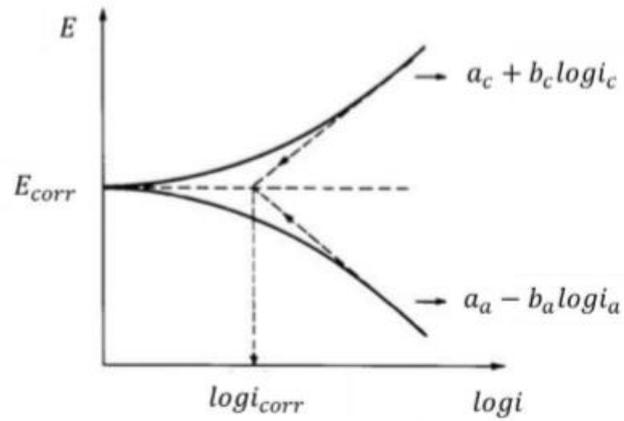
As curvas de polarização correspondem a um registro do potencial aplicado e da corrente resultante. As curvas de polarização anódica evidenciam o comportamento do metal nos estudos frente à corrosão, enquanto que as curvas de polarização retratam a evolução das reações catódicas que ocorrem na superfície do metal .

Essas medições são feitas para determinar as características ativo/passivas de um determinado material em um meio aquoso, podendo ser medidas em poucas horas ou poucos minutos.

Os metais ativos, ou seja que sofrem corrosão, apresentam curvas de polarização que apresentam aumento contínuo da densidade de corrente, enquanto que os metais passiváveis apresentam o crescimento da densidade de corrente até um determinado valor de potencial e, posteriormente, observa-se uma queda da densidade de corrente, a qual se mantém baixa por um determinado intervalo de potencial, correspondendo à zona de transição ativo/passivo (WOLYNEC, 2003).

No processo de polarização, para cada potencial resultante no eletrodo está associada uma densidade de corrente. As curvas que relacionam esses parâmetros são conhecidas com curvas de polarização, sendo a representação mais utilizada, a curva de Tafel, que dispõe num gráfico a relação E vs $\log(i)$, conforme pode ser visualizado na Figura 7.

Figura 7. Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama monologarítmico



Fonte: Brett (1993)

Quando a densidade de corrente estabelecida for positiva, tem-se o ramo anódico da curva de polarização, e o ramo catódico quando a densidade de corrente for negativa. No potencial de equilíbrio a densidade de corrente é nula (WOLYNEC, 2003).

3 METODOLOGIA

3.1 Preparação dos corpos de prova

Foram confeccionados corpos de prova de aço estrutural API 5L X80, cuja composição química é apresentada na Quadro 3.

Quadro 3. Composição química do aço estrutural API 5L X80

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
0,08	0,28	1,76	0,013	0,002	0,17	0,01
Mo	Cu	Al	V	W	Ti	Nb
0,19	0,01	0,037	0,023	0,005	0,019	0,074

Fonte: Calvalcanti (2014)

Foram confeccionados corpos de prova distintos para os ensaios de perda de massa e ensaios eletroquímicos, conforme descrição a seguir:

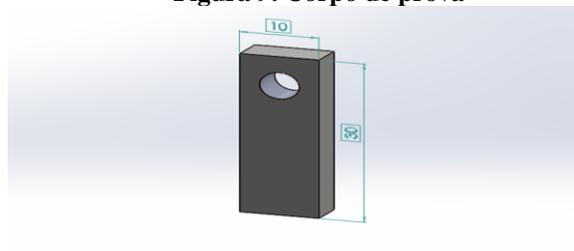
3.1.1 Confeção dos corpos de provas para o ensaio de perda de massa

A partir de uma chapa curvada de 92 x 81 x 19 mm do aço estrutural API 5L X 80, como mostra a Figura 8, foi confeccionados 18 corpos de provas de 30 x 10 x 5 mm como mostra a Figura 9, foi utilizado o torno para deixar plana a chapa depois foi cortada a chapa no tamanho desejado na serra de fita, para melhora o acabamento do corpo de prova foi utilizado a lixadeira politriz, no qual foi lixado os corpos de prova numa lixa de grão 220 depois foi furada na furadeira de coordenadas todos os corpos de prova no furo de aproximadamente 2 mm de diâmetro.

Figura 8. Chapa do tanque de armazenamento



Figura 9. Corpo de prova



Fonte: próprio Autor

3.1.2. Corpos de prova para ensaios eletroquímicos

Para realização dos ensaios eletroquímicos foram confeccionados corpos de prova com dimensões de 10 X 10 X 8 mm, soldados a um fio de cobre e posteriormente embutidos em num tubo de PVC com resina epóxi para delimitação da área que ficaria exposta aos fluidos de análises. A Figura 10 mostra o corpo de prova.

Figura 10. Representação do corpo de prova utilizado para os ensaios eletroquímicos



Fonte: Próprio Autor

Os corpos de prova já embutidos foram submetidos a lixamento utilizando-se uma politriz com circulação de água e rotação 250 rpm, usando a sequência de lixas de

granulometrias 220, 320, 400, 600, 800 e 1000. Após lixamento, foi realizado o polimento das amostras com pasta de diamantada de $3\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m}$.

3.2 Descrição dos fluidos investigados

Foram utilizados nesse trabalho como fluidos de teste, óleo cru bacia de petróleo do Rio Grande do Norte, cujas amostras foram coletadas pela própria empresa, armazenadas em recipientes fechados e direcionadas ao laboratório para início dos experimentos a água do mar foi coletada da Região do Complexo Industrial e Portuário de SUAPE (Ipojuca-PE), cuja composição da água do mar, esta apresentada na Tabela 4.

Tabela 4. Análise físico-química da Água do Mar

Parâmetros analisados	Resultado
pH (potenciométrico)	7,96
Cor aparente (expressa em UH)	<1,00
Turbidez (expressa em UT)	1,00
Sólidos totais dissolvidos (mg/L)	27,00
Condutividade elétrica a 20°C ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	54,00
Alcalinidade de carbonatos (mg/L em CaCO_3)	52,00
Alcalinidade de bicarbonatos (mg/L em CaCO_3)	80,00
Alcalinidade de hidróxidos (mg/L em CaCO_3)	0,00
Alcalinidade de carbonatos hidróxidos (mg/L em CO_3)	31,20
Alcalinidade de bicarbonatos hidróxidos (mg/L em HCO_3)	97,54
Dureza Total (mg/L em CaCO_3)	6,500
Cálcio (mg/L em Ca)	561,12
Magnésio (mg/L em Mg)	1361,92
Sódio (mg/L em Na)	10285,69
Potássio (mg/L em K)	400,00
Cloretos (mg/L em Cl)	19000,00
Sulfatos (mg/L em SO_4)	2830,00
Nitrito (mg/L em N)	0,039
Nitrato (mg/L em N)	2,53
Ferro total (mg/L em Fe)	0,47

3.3 Montagem do sistema estático

Foram montados quatro reatores nas seguintes condições: o primeiro água mar, o segundo foi 20% petróleo e 80% de água mar e o Terceiro apenas petróleo, quarto solução salina com um teor de 3,5% de NaCl. O volume total do reator utilizado foi de 800 ml. Os corpos de foram pesados e colocados nos reatores. Em cada reator foi colocado 6 corpos de

prova, onde 3 corpos de prova foram colocados para ser retirado no tempo de 30 dias e os outros 3 no prazo de 60 dias. No sistema que continha petróleo e água os corpos de prova foram posicionados na interface, 50% no exposto no óleo e 50% exposto na água, a Figura 11 mostra os respectivos reatores.

Figura 11. Reatores



Fonte: Próprio Autor

3.4 Perda de massa

Para monitoramento da perda de massa em função tempo, os corpos de prova foram pesados em balança analítica, antes da exposição aos meios corrosivos e após exposição aos meios corrosivos nos tempos de 30 e 60 dias.

Os corpos de prova expostos aos sistemas contendo petróleo foram submetidos a um tratamento de limpeza superficial. Inicialmente, foi efetuada uma limpeza mecânica utilizando papel absorvente para remoção do petróleo em excesso, em seguida os mesmos foram lavados com detergente e água. Os corpos de prova que não foram expostos a petróleo foram previamente lavados com água destilada.

Posteriormente, iniciou-se o processo de decapagem ácida em uma solução de HCl durante 45 segundos; segundo a neutralização através da imersão em solução de NaOH a 10% (p/v) durante 10 segundos, seguindo-se a lavagem com água destilada durante 10 segundos. Finalmente, os corpos de prova foram imersos em álcool isopropílico durante 10 segundos, e depois, em acetona por 30 segundos, de acordo com a norma G1-03 (2011).

Os ensaios foram realizados em triplicata e a perda de massa foi adotada como a média desses 3 valores.

3.5 Análise de superfície

As análises foram realizadas no equipamento Confocal laser, onde foram feitas as imagens iniciais, antes do corpo de prova ser imerso no meio com o objetivo de manter um padrão de comparação entre as peças retiradas do sistema de imersão após 30 e 60 dias.

Através de uma pré-avaliação, definiu-se o comprimento de onda, cuja rugosidade apresentou valor correspondente para um cut-off de 2,5 mm (2500 μ m). Dessa forma, a superfície em estudo corresponde ao mesmo tamanho do cut-off, que permite que as representações de topografia sejam realizadas sem filtro, com obtenção da imagem mais próxima da realidade (FRAZÃO, 2015).

3.6 Ensaios eletroquímicos

Os fluidos ensaiados foram água do mar e solução salina com teor de 3,5%NaCl.Os ensaios eletroquímicos foram realizados em um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N acoplado a um computador e controlado pelo *software* NOVA 1.11 para aquisição dos dados. Neste trabalho foram utilizadas nos experimentos células eletroquímicas de três eletrodos compostas por um corpo de prova de área aproximadamente igual de 1,5 cm², um eletrodo auxiliar de platina e um eletrodo de referência de Ag/AgCl, KCl (sat). O monitoramento de potencial de circuito aberto foi realizado ao longo de 24h. Ensaios de espectroscopia impedância eletroquímica foram realizados no potencial de corrosão ao longo de uma faixa de frequências de 10 MHz a 0,01 Hz, com amplitude de 0,01 V. As curvas de polarização foram obtidas através da variação de potencial aplicado na faixa de -0,400 V a 0,400 V vs Ag/AgCl sat, em relação ao potencial de corrosão, a uma taxa de varredura de 0,5 mV/s). A Figura 12 mostra a célula eletroquímica utilizada nesse trabalho.

Figura 12. Representação do ensaio de eletroquímica



Autor: Márquez (2016)

4 RESULTADO E DISCUSSÃO

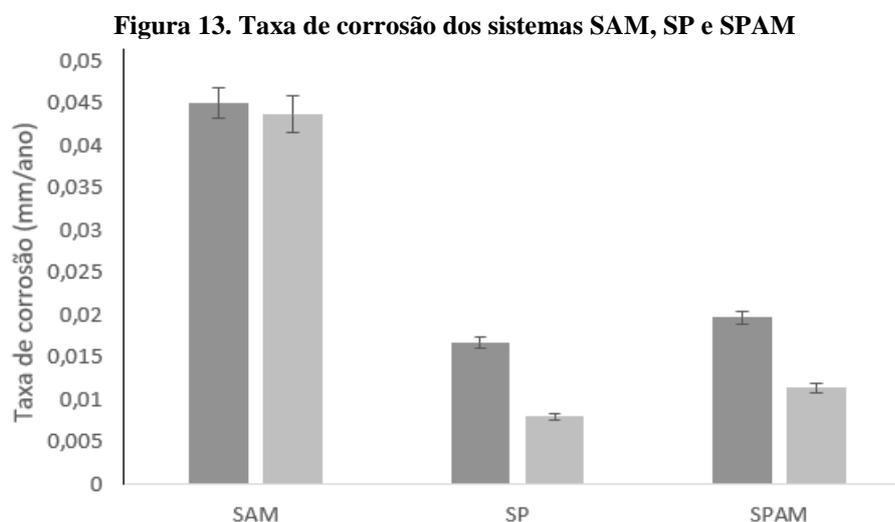
4.1 Perda de massa e taxa de corrosão

Foram analisados a perda de massa e a taxa de corrosão para o aço estrutural API 5L X80 ao longo do período de 30 e 60 dias de imersão nos diferentes fluidos investigados, nas condições de ensaio estático, onde as siglas SAM, SP e SPAM correspondem respectivamente a sistema de água do mar, sistema de petróleo e sistema de mistura óleo/água do mar (20/80 %).

Os Maiores valores de perda de massa foram observados para os corpos de prova no sistema SAM, quando comparados aos demais sistemas de imersão, devido à elevada corrosividade da água do mar.

O fluxo de elétrons ordenado permite a ocorrência do mecanismo de corrosão eletroquímica, o petróleo por ser um fluido altamente resistivo o que impede o fluxo de esses elétrons, e conseqüentemente promove uma redução do processo corrosivo. O sistema SP, correspondente ao meio contendo apenas petróleo, apresentou a menor perda de massa.

No sistema SPAM (mistura óleo/água do mar 80%), observou-se menor perda de massa quando comparado ao sistema SAM, e uma perda de massa superior à observada no meio contendo apenas petróleo (SP). Esse resultado está associado à presença de água do mar nos sistemas SPAM, que favorecido pela presença de cloreto, incrementa a agressividade desse meio, em relação ao sistema SP. A Figura 13 mostra a taxa de corrosão dos sistemas.

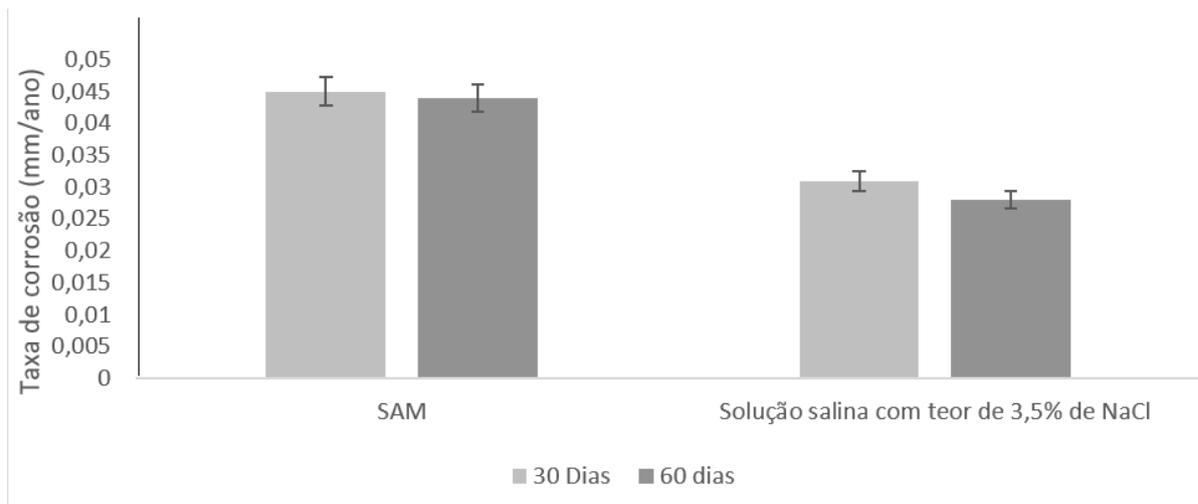


Analisando a Figura 13, observamos uma taxa de corrosão bem superior aos demais sistema comprovando sua alta corrosividade e também uma diminuição na taxa de corrosão

em todos os sistemas no períodos de 30 dias à 60 dias devido a camada de óxido que é formado na superfície do material, que causa uma proteção em relação a corrosão diminuindo sua perda de massa com o tempo, devido ao desvio padrão observado acima o período de 30 a 60 dias não foi suficiente para que água do mar formasse essa camada de proteção, já que a diminuição não relevante, já nos demais meios essa diminuição já foi mais acentuada devido a presença do petróleo, que forma uma película de óleo na sua superfície, dificultando a perda de massa ao passar do tempo.

Foi feito um comparativo da água do mar com a solução salina com teor de 3,5% de NaCl e verificamos que a água do mar apresenta uma perda de massa superior a solução salina visto que a água do mar existe mais componentes químicos como: Sódio - Na^{+1} , Cloro - Cl^{-2} , Magnésio - Mg^{+2} , Cálcio - Ca^{+2} , Potássio - K^{+1} , Sulfato- SO_4^{-2} , a Figura 14 mostra a taxa de corrosão dos dois sistemas.

Figura 14. Taxa de corrosão dos sistemas SAM e Solução salina com teor de 3,5% de NaCl



A Figura 14 mostra que água do mar apresentou uma taxa de corrosão maior comparada a solução salina devido a ter mais componentes corrosivos, também uma redução da taxa de corrosão com tempo nos dois sistemas, onde essa diminuição não é tão expressiva devido que o tempo é pequeno para que essa camada de óxido formada na superfície do material, venha a interferir na diminuição da perda de massa com o tempo.

Os valores da taxa de corrosão foram comparados com os níveis de corrosividade. Segundo a classificação da norma NACE-RP-07-75, como mostra a Tabela 5.

Tabela 5. Taxa de Corrosão (mm/ano) e classificação da corrosividade para as condições de ensaio de imersão.

TAXA DE CORROSÃO	SAM	Solução salina com teor de 3,5 % de NaCl	SP	SAMP	TEMPO
	0,045	0,031	0,0167	0,0197	30 DIAS
Moderada	Moderada	Baixa	Baixa		
0,0437	0,028	0,008	0,0144	60 DIAS	
Moderada	Moderada	Baixa	Baixa		

Observando a Tabela 5, os sistemas contendo água do mar e a solução salina apresentaram tanto no período de 30 e 60 dias uma corrosividade moderada, evidenciando sua alta corrosividade devido a os sais presentes em sua composição, o sistema SP e SPAM mostraram uma corrosividade baixa para os dois períodos estudados, comprovando o baixo poder corrosivo do petróleo.

4.2 Análise de superfície

O estudo da superfície foi feito no microscópio *Confocal laser* onde foram feitas imagens iniciais para manter um padrão de comparação com as peças retiradas do sistema de imersão após 30 e 60 dias, como apresentado na Figura 15 e 16, respectivamente. Também foi analisado um corpo de prova que ficou em contato com água do mar e o petróleo para observar a incidência de corrosão entre os dois meios, no período inicial e após 30 dias de imersão, como mostra a Figura 17.

Figura 15. (A) Corpo de prova (Branco 1- água do mar); (B) Corpo de prova exposto em água do mar após 30 dias; (C) Corpo de prova exposto em água do mar após 60 dias

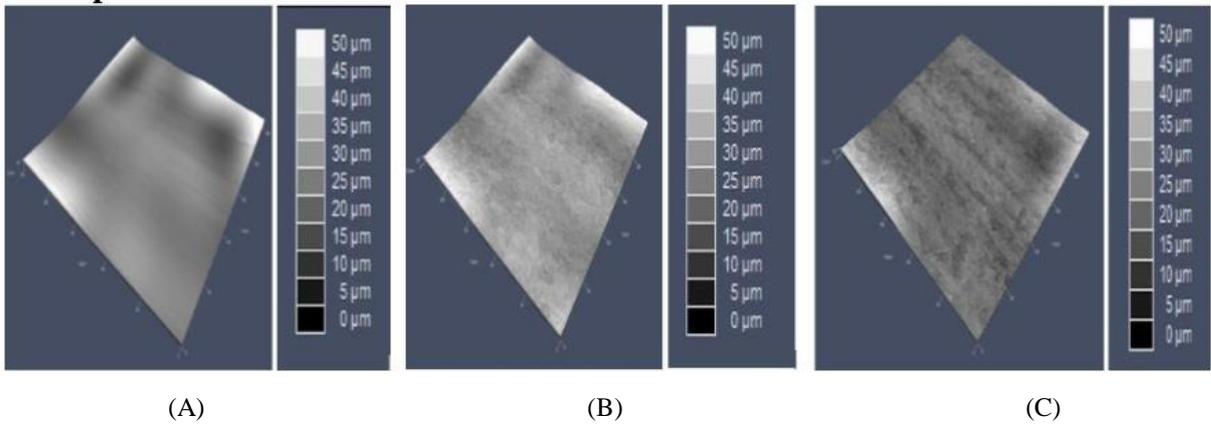


Figura 16. (A) Corpo de prova (Branco 2- petróleo); (B) Corpo de prova exposto em petróleo após 30 dias; (C) Corpo de prova exposto em petróleo após 60 dias

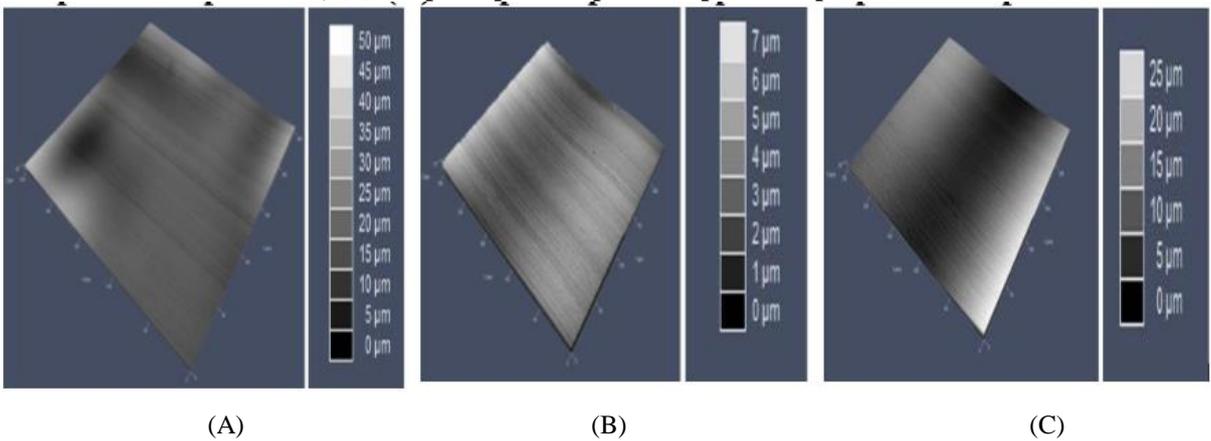
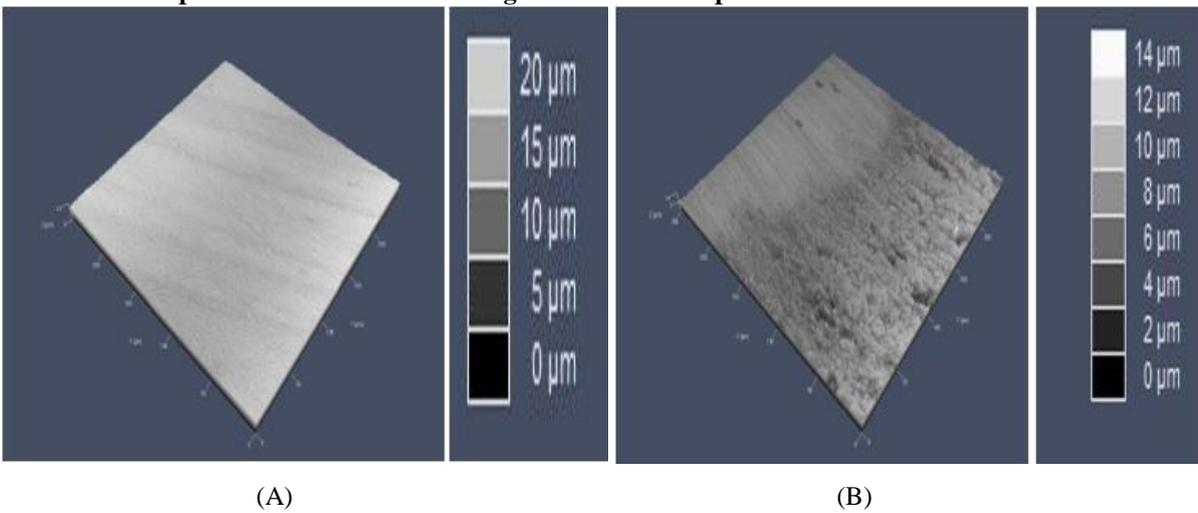


Figura 17. (A) Corpo de prova (Branco 3- mistura óleo 20 % /água do mar 80%); (B) Corpo de prova exposto a mistura óleo 20 % /água do mar 80% após 30 dias entre os dois meios



Observando as imagens, foi analisado maior incidência de processos de corrosão, com consequente maior perda de material da superfície, nos corpos de prova imersos apenas em água do mar comparado com o sistema bifásico para o sistema contendo apenas petróleo.

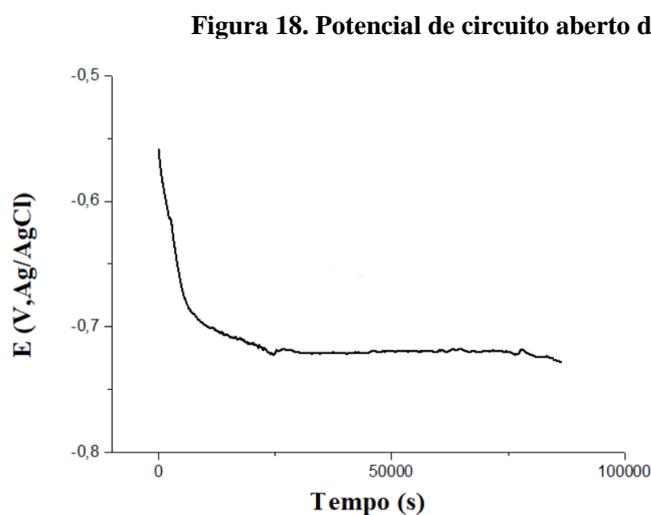
Na análise dos sistemas observou que nos sistemas contendo água do mar, apresentou processo de corrosão alveolar ocorreu na superfície do material causando um desgaste de forma localizada, produzindo sulcos ou elevações parecidos com alvéolos, com fundo arredondado e profundidade normalmente menor que o seu diâmetro, já nos sistema contendo petróleo a forma de corrosão já foi uniforme onde a corrosão se processa em toda a superfície, ocorrendo uma perda de espessura uniforme (GENTIL, 2011).

4.3 Ensaio eletroquímico

Objetivando compreender os aspectos eletroquímicos associados ao estudo desenvolvido, foram realizados ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto e polarização linear para as duas condições de água do mar e solução salina com teor de 3,5% de NaCl.

4.3.1 Potencial de Circuito Aberto

Na Figura 18, são apresentadas curvas de potencial de circuito aberto, em função do tempo de imersão para o aço estrutural API 5L X80 exposto durante 24h à água do mar.

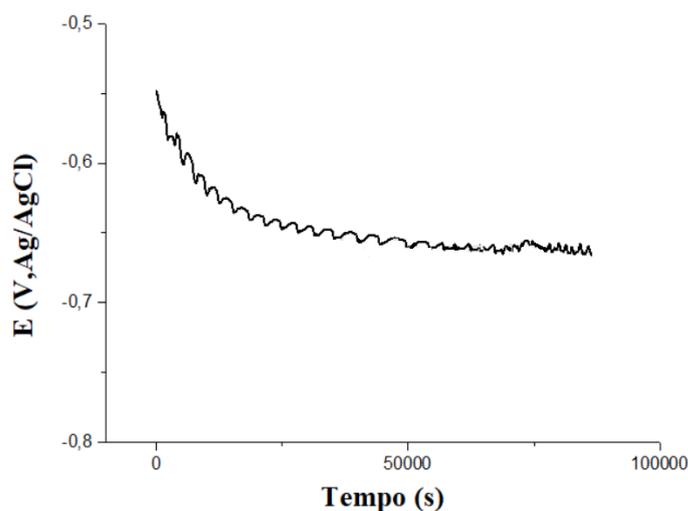


Conforme pode ser observado na Figura 14 , no tempo inicial de ensaio, foi encontrado o valor $-0,55856\text{V}$, após uma hora de exposição o sistema já apresentaram decaimento no valor de potencial, o que está associada à evidência do processo de corrosão do material, que promove alterações na dupla camada elétrica do material e conseqüentemente modificações no valor de potencial observado (WOLYNEC, 2003).

A partir de 8h de exposição ao meio corrosivo, observa-se uma tendência à estabilização dos potenciais, sendo gerado um patamar no gráfico de potencial em função, que corresponde ao valor de potencial de corrosão do material. Foi obtido o valor de potencial de corrosão de $-0,72799\text{ V(Ag/AgCl)}$.

A Figura 19, apresenta a curva de potencial de circuito aberto, em função do tempo de imersão para o aço estrutural API 5L X80 exposto durante 24h à solução salina a 3,5% de NaCl.

Figura 19. Curva de potencial de circuito aberto da água sintética



Conforme pode ser observado na Figura 19 , no tempo inicial de ensaio foi encontrado valor $-0,54813\text{V}$, após uma hora de exposição o sistema apresentaram decaimento no valor de potencial, o que está associada à evidência do processo de corrosão do material, que promove alterações na dupla camada elétrica do material e conseqüentemente modificações no valor de potencial observado (WOLYNEC, 2003).

A partir de 8h de exposição ao meio corrosivo, observou-se uma tendência à estabilização dos potenciais, sendo gerado um patamar no gráfico de potencial em função, que corresponde ao valor de potencial de corrosão do material foi obtido o valor de potencial de corrosão de $-0,66635\text{V}$.

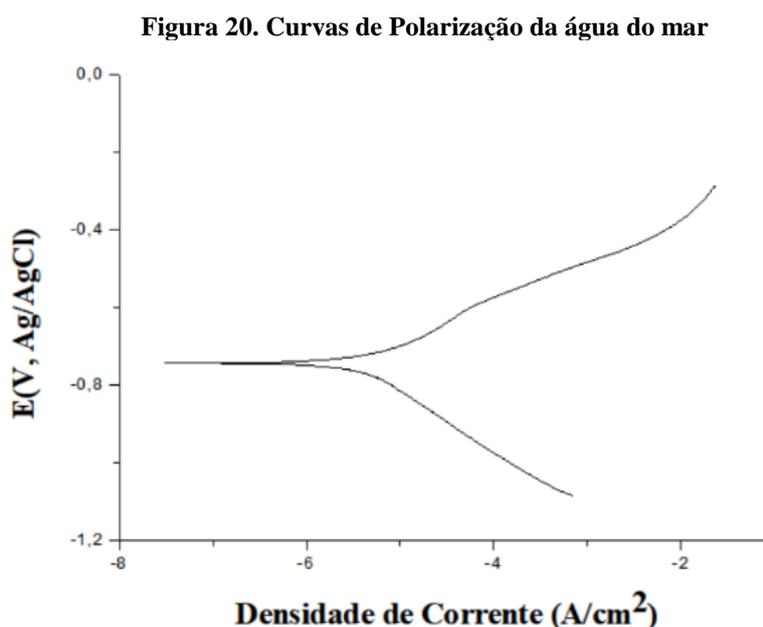
O potencial de estabilização da água do mar é inferior ao da solução salina devido a outros componentes químicos presente na sua composição logo podemos concluir que água do mar é mais corrosiva do que água salina.

Para ambos os sistemas observou-se uma queda no valor do potencial de circuito aberto nas primeiras 5h de exposição aos respectivos fluidos, caracterizado processo reacional de corrosão do metal e modificação contínua da interfase metal/eletrólito (WOLYNEC, 2003). Após 8h de ensaio, evidencia-se a estabilização dos valores de potencial, que corresponde ao tempo de consolidação do potencial de corrosão, e é caracterizado pela formação de depósitos de corrosão sobre a superfície do material, que possibilitam uma barreira física, que dificulta o acesso do eletrólito à superfície (SHERIF, 2014).

Esses dados são importantes para avaliar o comportamento de um metal num determinado meio, bem como para identificar o potencial de corrosão (E_{corr}), que é atribuído ao valor de potencial de circuito aberto em condições estacionárias de potencial (AGOSTINHO et al., 2010)

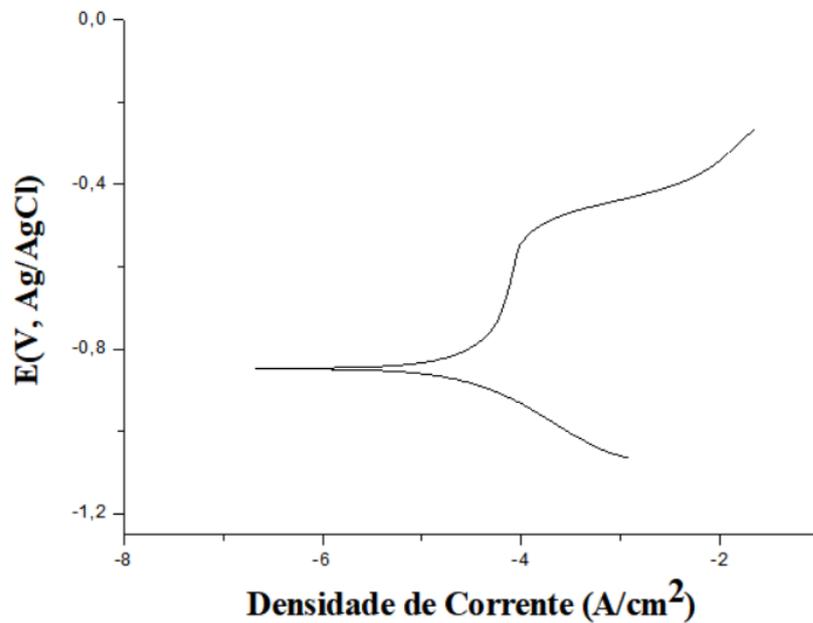
4.3.2 Polarização linear

Na Figura 20, apresenta a curva de polarização linear, em função do tempo de imersão para o aço estrutural API 5L X80 no meio de água do mar.



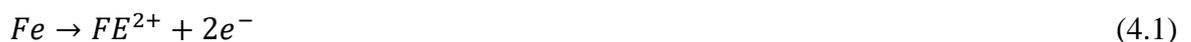
Na Figura 21, apresenta a curva de polarização linear, em função do tempo de imersão para o aço estrutural API 5L X80 na solução de solução salina a 3,5% de NaCl.

Figura 21. Curvas de Polarização da solução de solução salina a 3,5% de NaCl



De acordo com a Figura 21 foram obtidos valores de potencial de corrosão de -0,93399 V. Onde o aço apresentou comportamento ativo, sendo evidenciado o aumento da densidade de corrente anódica em função do aumento dos valores de potencial.

Tem sido reportado por vários autores que as reações anódicas que ocorrem nos aços expostos a meios contendo cloretos, podem ser descritas pelas equações (4.1) e (4.2) e reações catódicas (equação 4.3).



O $Fe(OH)_2$, é primeiramente oxidado a um produto instável, FeO_2H . Na presença de oxigênio, o FeO_2H continua a se oxidar a Fe_2O_3 , de modo que o produto de corrosão esperado consiste numa mistura contendo FeO_2H e Fe_2O_3 (ZHANG e CHENG, 2009; NUNES, 2007). As Equações (4.4) e (4.5) apresentam as reações envolvidas no processo de formação dos produtos de corrosão, anteriormente descritos.



Foram obtidos valores de potencial de corrosão mais positivos para o sistema contendo apenas água do mar (-0,728VAg/AgCl), quando comparado ao eletrólito proveniente do sistema contendo solução salina com teor de 3,5% de NaCl. Em ambas as condições de eletrólito o aço apresentou comportamento ativo, sendo evidenciado o aumento da densidade de corrente anódica em função do aumento dos valores de potencial, sendo que a solução salina teve um período de passivação no começo da formação da sua curva anódica, diferente da água do mar que foi apresentada um comportamento sempre ativo devido a ter mais componentes corrosivos comparado a solução salina.

5 CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos em relação ao comportamento da corrosão do aço estrutural API 5L X80 foi possível observar que houve perda de massa mais acentuada no ensaio estático dos corpos de prova expostos apenas água do mar, quando comparado aos demais sistemas. O sistema de petróleo mostrou-se menos agressivo, apresentando as menores taxas de corrosão.

Ocorreu a diminuição da taxa de corrosão em função do tempo de imersão para todas as condições de meio investigadas, que foi possivelmente devido à formação de uma camada óxido, e no caso dos sistemas contendo óleo, também a um filme oleoso depositado sobre o metal, que dificultou o acesso do eletrólito à metal base.

A partir das imagens na água do mar obtidas do microscópio *confocal laser* foi possível observar a forma de corrosão localizada do tipo alveolar. Esse tipo de corrosão não foi encontrado na superfície dos corpos de provas imersos em petróleo.

Nos ensaios de potencial de circuitos aberto após 8h de ensaio ocorreu uma estabilização do potencial devido formação de depósitos de corrosão, onde os meios, água do mar e solução salina com teor de 3,5% de NaCl, exibiram valores de potenciais (-0,72799V(Ag/AgCl) e -0,66635 V(Ag/AgCl) , respectivamente a diferença de potencial foi devido água do mar apresentar mais componentes químicos, explicando alteração na agressividade do fluido.

Na polarização linear a curva anódica da solução salina apresentou uma passivação, diferente a curva anódica da água do mar que apresentou um comportamento sempre ativo, comprovando que água do mar tem uma corrosividade superior a solução salina.

Comparando os meios, água do mar e solução salina observou-se que água do mar apresenta uma corrosividade maior que a solução salina, essa característica foi evidenciada nos ensaios realizados.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, **Superintendência de Estudos Estratégicos, Estimativa do Setor de Petróleo ao Produto Interno Bruto do Brasil : 1997 – 2002**. Nota técnica número 19,2005.
- AGOSTINHO, S. M. L.; JAIMES, R. F. V. V. e BARBOSA, L. G. N. **O que se pode aprender a partir das medidas de potencial de circuito aberto**, Trabalho apresentado no INTERCORR 2010. Fortaleza – CE, 2010.
- API5L, **American Petroleum Institute**. Specification for line steel API5L. 43 ed. New York,2004
- DEBEIR,J.C.E.A.,**A Expansão do Sistema energético capitalista, Uma história da energia**. Ed.daUnB, Brasília. p. 169-206,1993.
- DE SOUZA, E. D. **Análise de corrosão por meio de perda de massa e espessura em aços pela ação da água produzida de poços petrolíferos**. Dissertação (Mestrado) Núcleo de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. São Cristóvão/Sergipe -2010.
- DOS SANTOS, Cesilia A. L. **As Sofisticadas Armas de Combate à corrosão. Corrosão e Proteção: Ciencia e Tecnologia em Corrosão**, Rio de Janeiro, v. 61, p.9-17, abr. 2016.
- ELIYAN, Faysal Fayez et al. **Interpreting the Passivation of HSLA Steel From Electrochemical Corrosion Investigation in Bicarbonate-Oil Aqueous Emulsions**. International Journal Of Electrochemical Science., p. 3026-3038. fev. 2013.
- LIBES,S., **Introduction to Marine Biogeochemistry**, CRC Press, Boca Raton Ann Arbot London,1992.
- GRAY, J.M.;PONTREMOLI, M., **Metallurgical options forr API grade X70 and X80 linnepipe**. In : International Conference Pipe Technology, Rome- Italy ,1987.
- GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio de janeiro: Livros Técnicos e Científicos,2001.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 3ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, 2011.

GOMES, E. A. **Tratamento combinado da água produzida de petróleo por eletroflotação e processo fenton.** Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processo. Universidade Tiradentes. Aracaju/SE: 2009.

GONÇALVES, F. G. P., **Estudo da Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável Martensítico ASTM A743 CA - 6NM. 2014.** 54 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência de Materiais, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

HILBERT, L. R; BAGGE-RAVN, D.; KOLD, J.; GRAM, L. **Influence of Surface Roughness of Stainless Steel on Microbial Adhesion and Corrosion Resistance.** International Biodeterioration & Biodeterioration, v. 52, p. 175–185, 2003.

FARAH, M. A. **Caracterização do petróleo e seus derivados** - Programa Trainees Petrobras 2002 - Engenheiro de processamento júnior. Rio de Janeiro, RJ. 2003.

FERREIRA, L. A., COSTACURTA, R. F., ALBERTI S.M., ZDEBSKY, S.R. **Curso de formação de operadores de refinaria: química aplicada – corrosão** – Curitiba: PETROBRAS : UnicenP,. 32p,: il. ; 30cm. 2002.

FRAUCHES-SANTOS, C. A. **A Corrosão e os Agentes anticorrosivos.** Reista Virtual de Química, v. 20, 293-309. 20 dez 2013.

FRAZÃO, D. M., **estudo do processo de biocorrosão na superfície do aço carbono astm a283, exposto em óleo diesel s10 e água doce,** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Recife, 2015.

MAINIER, F. B., LETA, F. R., **O ensino de corrosão e de técnicas anticorrosivas compatíveis com o meio ambiente.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENSINO DE ENGENHARIA,29 – COBENGE, 2001, Anais ... Porto Alegre, Rio Grande do, 2001.

MÁRQUEZ, M. V. C. **Avaliação da resistência à corrosão do aço carbono ASTM 572 gr50 exposto a óleo cru, água do mar e misturas de óleo/água do mar em condições estáticas e dinâmicas,** dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco,2016.

MOAYED, M. H.; LAYCOCK, N. J.; NEWMAN, R. C. **Dependence of the Critical Pitting Temperature on surface roughness**. Corrosion Science, Elsevier. v. 45, n. 6, p. 1203-1216, 2003

NACE RP-07-75. **Standard recommended practice, preparation, installation, analysis and interpretation of corrosion coupons in oilfield operations**, 2005.

NOVASKI, O. **Introdução à Engenharia de Fabricação Mecânica**. Editora Blucher: São Paulo, p. 119, 2011.

NUNES, L. P. **Fundamentos de resistência á corrosão**. Rio de Janeiro : Interciência: IBP : ABRACO, 2007.

SILVA, M. C. **Determinação Experimental da Tenacidade á Fratura da Zona Termicamente Afetada de Junta Soldada de Aços API 5L X80**, 2009.

SHERIF, El-sayed M. et. al., **Electrochemical Studies on the Corrosion Behaviour of API X65 Pipeline Steel in Chloride Solution**. International Journal of Electrochemical Science, v. 8, p.9360-9370, 3 jul. 2013.

SHERIF, El-sayed M. **A comparative Study on the Electrochemical Corrosion Behaviour of Iron and X65 Steel in 4.0 wt% Sodium Chloride Solution after Different Exposure Intervals**. Molecules, v. 19, p.9962-9974, 3 jul. 2014.

SPECIFICATION for line pipe: **API specification 5L. American Petroleum Institute**. 43 Ed. Washigton. 154p. 2000.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of petroleum analysis**. John Wiley & Sons, New York, 2001.

SOUZA, E. D. DE. **Análise de corrosão por meio de perda de massa e espessura em aços pela ação da água produzida de poços petrolíferos**. São Cristóvão, 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Núcleo de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe.

STOUT, K. J; BLUNT, L. **Three-dimensional surface topography**. 2.ed. London: Penton Press., p. 285, 2000.

TALBOT, D e TALBOT, J. **Corrosion Science and Technology**. Boca Raton: CRC press, 1998., 406 p.

TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**, 2ed, São Paulo, Edusp, 2005.

THOMAS, J. E., **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2001.

VIEIRA, M. R. S. **Avaliação de ensaios simulativos de corrosão e biocorrosão em sistemas estático e dinâmico de revestimentos aplicados em aço carbono**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Recife, 2008.

VIEIRA, M. R. S. **Estudo dos processos de corrosão e biocorrosão causados por fluidos da indústria de petróleo**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Recife, 2013.

VIDELA, H.A. **Biocorrosão, biofouling e biodeterioração de materiais**. 1. ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda., 2003. 160 p.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora 129 da Universidade São Paulo, 2003.

ZHANG, G A; CHENG, Y F. **Electrochemical corrosion of X65 pipe in oil/water emulsion**. Corrosion Science, p. 901-907. abr. 2009.