

BRUNO SECASSI CALTABELLOTTA

**CORROSÃO PELO O_2 NA ÁREA DE ÓLEO E GÁS: DISCUSSÃO
SOBRE O VALOR LIMIAR DE CONTAMINAÇÃO**

**Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do diploma de Engenharia de Petróleo.**

SANTOS

2020

BRUNO SECASSI CALTABELLOTTA

**CORROSÃO PELO O_2 NA ÁREA DE ÓLEO E GÁS: DISCUSSÃO
SOBRE O VALOR LIMIAR DE CONTAMINAÇÃO**

**Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do diploma de Engenharia de Petróleo.**

**Área de concentração: Corrosão na Área
de Óleo e Gás**

Orientador: Prof. Dr. Jean Vicente Ferrari

SANTOS

2020

FICHA CATALOGRÁFICA

Caltabellotta, Bruno Secassi

Corrosão pelo oxigênio na área do óleo e gás: discussão sobre o valor limiar de contaminação / B. S. Caltabellotta -- São Paulo, 2020.
52 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo.

1.Engenharia de Petróleo 2.Engenharia de Reservatórios 3.Corrosão pelo oxigênio 4.Valor limiar de contaminação I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo II.t.

AGRADECIMENTOS

Meus mais sinceros agradecimentos aos meus pais, por financiarem meus estudos e me possibilitarem ter a base para poder me dedicar, durante anos, aos estudos.

Obrigado também a Escola Politécnica da USP, por ser uma faculdade de tanta excelência, com professores abertos e muito interessados em ajudar os alunos.

Obrigado a minha namorada, a Thais, por estar junto comigo durante toda esta jornada, me fazendo acreditar em mim mesmo e me guiando em diversos momentos.

Obrigado a minha gata, a Nica, por estar comigo durante todo este tempo, e ter me acompanhado em Santos quando eu estava só.

Obrigado ao meu irmão, por existir.

RESUMO

Revisões sistemáticas da literatura e estudos sobre corrosão estão se tornando cada vez mais comuns na Engenharia de Petróleo e, portanto, torna-se ainda mais importante buscar a confiabilidade de tais estudos. O objetivo deste trabalho é apresentar a análise de estudos publicados sobre o processo de corrosão pelo O_2 na área de óleo e gás, para assim avaliar a confiabilidade do valor limiar de 1-10 ppb de contaminação, valor este adotado como senso comum dentro da área, bem como apontar alguns desafios relacionados a este tema na Engenharia de Petróleo. A pesquisa é baseada na análise aprofundada de publicações como papers, artigos científicos, banners e outros materiais que abordam o tema em questão. Verificou-se neste trabalho a influência de diversos fatores influenciadores na corrosão por O_2 e buscou-se discutir acerca do valor limiar de contaminação, ou seja, máxima tolerância a concentração de oxigênio para que o processo apresente mínima corrosão causada por ele. A partir dos resultados analisados podemos concluir que, embora estudos de corrosão sejam importantes, a não-sistematização dos procedimentos experimentais ou de estudos simulados dificulta a comparação dos resultados, além do fato de que parâmetros operacionais de campo podem alternar de maneira imprevisível. Pôde-se também encontrar questões que precisam ser mais aprofundadas futuramente, para que assim, seja possível transformar uma situação teórica o mais próximo possível de uma situação real.

Palavras-chave: corrosão, O_2 , valor limiar, Engenharia de Petróleo.

ABSTRACT

Systematic reviews of the literature and studies on corrosion are becoming increasingly common in Petroleum Engineering and, therefore, it becomes even more important to pursue these analyzes. This work presents an analysis of works published elsewhere on the process of corrosion by O_2 in the oil and gas area, to evaluate the limit values of 1-10 ppb of contamination (value adopted as common sense in the area), as well to point out some challenges related to this theme in Petroleum Engineering. The research is based on the analysis of publications, such as papers, scientific articles, and other materials that address the topic in question. It was verified that, despite studies referenced the same theme, there are nonsystematic approaches when dealing with such a relevant and recurring subject today. From the results analyzed, we can conclude that, although corrosion studies are important, we cannot always fully use their results, as each study considers the specific and theoretical conditions for its tests, meanwhile, the reality has characteristics that can alternate from unpredictable way. You can also find the questions that need to be further investigated in the future, so that it is possible to get as close as possible to a hypothetical situation that is as close as possible to a real situation.

Keywords: corrosion, threshold value, O_2 , Petroleum Engineering.

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

Figura 1. Esquema dos temas abordados.

Figura 2. Efeito da velocidade do fluxo de fluido na taxa de corrosão do aço inoxidável super 13Cr. (Zhen Li et al, 2017)

Figura 3. Taxa de corrosão como função do oxigênio dissolvido e taxa do fluxo de injeção. (Eggum, 2015)

Figura 4. Taxa de corrosão como função da concentração de oxigênio dissolvido e temperatura para fluxo de 7 m/s. (Eggum, 2015)

Figura 5. Taxa de corrosão (sem cloro residual) como função do oxigênio dissolvido e do fluxo de injeção. (Eggum, 2015)

Figura 6. Taxa de corrosão (com cloro residual) como função do oxigênio dissolvido e do fluxo de injeção. (Eggum, 2015)

Tabela 1. Ameaça de corrosão interna na Alvheim FPSO. (Force, 2011)

Tabela 2. Classificação PoF para corrosão por O_2 em água do mar e sistema de drenagem aberto. (Force, 2011)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	OBJETIVO.....	11
3	JUSTIFICATIVA	12
4	METODOLOGIA.....	13
5	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
5.1	Corrosão na área de óleo e gás	14
5.1.1	Corrosão sob tensão (stress corrosion cracking).....	16
5.1.2	Corrosão induzida microbiologicamente (microbiologically induced corrosion).17	
5.1.3	Corrosão por erosão (erosion corrosion)	18
5.1.4	Corrosão por fresta (crevice corrosion)	18
5.1.5	Corrosão galvânica (galvanic corrosion).....	19
5.1.6	Corrosão por oxigênio (corrosion).....	19
5.1.7	Corrosão ácida (sour corrosion or H_2S corrosion)	20
5.1.8	Corrosão pelo CO_2 (sweet corrosion ou CO_2 corrosion).....	20
5.2	Efeito do oxigênio na corrosão na área de óleo e gás.....	21
5.3	Corrosão pelo oxigênio e influência de outros fatores.....	22
5.3.1	Fluxo (sistemas sob agitação).....	23
5.3.2	Interferência do O_2 na camada protetora na corrosão por CO_2 ou H_2S	25
5.3.3	Temperatura	29
5.3.4	Influência do cloro na corrosão por O_2	30
5.3.5	Efeito das CRAs (Corrosion Resistant Alloys na indústria).....	32
5.4	Corrosão na indústria nuclear: medições de potenciais para controle corrosivo dos sistemas	34
5.5	Uso dos sequestrantes de oxigênio e mitigação.....	35
5.6	Risco e prevenção na produção offshore.....	36
6	DISCUSSÃO	41
7	CONCLUSÃO.....	45

8	REFERÊNCIAS	46
----------	--------------------------	-----------

1 INTRODUÇÃO

A corrosão dos metais ocorre rotineiramente nas tubulações e equipamentos da indústria de petróleo, devido às reações de oxirredução entre os metais e outros agentes do processo, que acontece devido aos diferentes potenciais de redução entre eles. Atualmente, a economia está cada vez mais competitiva entre seus diversos setores. Assim, muitas empresas buscam vantagens que as diferenciem do resto do mercado. Entende-se que para as empresas continuarem aumentando suas margens de lucro, várias medidas podem e devem ser tomadas. Neste aspecto, têm-se que a redução de custos é de suma relevância segundo Simbolon (2012), e podem ser realizadas incluindo as técnicas e materiais para proteção e prevenção contra a corrosão.

Um dos estudos publicados no congresso nacional realizado pela WCO (World Corrosion Organization), demonstrou que para o ano de 2012, o valor gasto com corrosão foi de aproximadamente 3% do PIB mundial, superando a marca de 2,2 trilhões de dólares (WCO, 2019). Em todas as fases de produção de óleo e gás, como na injeção, extração, refino, transporte e estocagem, percebe-se que os equipamentos sofrem ataques constantes de corrosão. Essa indústria possui uma grande variedade de ambientes corrosivos, segundo Lasebikan (2011). Considerando esse gasto com perdas relativas a corrosão e seu impacto econômico, é de extrema importância estudar métodos de controle e mitigação da corrosão.

Entre os diversos agentes causadores de corrosão pode-se citar o CO_2 (gás carbônico), o H_2S (sulfeto de hidrogênio), o O_2 (oxigênio), que são influenciados pelo fluxo, salinidade, liga metálica e temperatura, segundo Eggum (2015). A corrosão por CO_2 (dióxido de carbono) é um dos maiores problemas encontrados na indústria do petróleo. O CO_2 seco não apresenta características corrosivas, porém, ao se dissolver em água, forma o H_2CO_3 (Ácido Carbônico). O ácido na forma aquosa dissociado, ao entrar em contato com superfícies metálicas desencadeia reações eletroquímicas que abrangem a dissolução anódica do metal e a evolução catódica do hidrogênio provocando a corrosão (Quintela, 2010). Ambos CO_2 e H_2S são fatores preocupantes na produção de óleo e gás, ou seja, na extração, já que podem estar presentes em altas concentrações nos reservatórios, especialmente o CO_2 . Já o O_2 é o principal agente causador de corrosão durante operações de injeção, prejudicando

diretamente a vida útil de tubulações e equipamentos destes cenários, e, será o objeto principal de estudo deste presente trabalho.

A indústria de óleo e gás assume valores e medidas para estabelecer padrões de análises para a tomada de decisões. Um exemplo de padrão adotado na área de prevenção de corrosão, é o limite de concentração de oxigênio dissolvido em água utilizado para a escolha dos materiais mais apropriados. O valor de concentração de oxigênio dissolvido selecionado pelo mercado abrange a faixa de 1-10 ppb (parte por bilhão), segundo Qing (2017). Levando em consideração os altos custos para realização das operações de sequestro do oxigênio, a literatura busca desenvolver ferramentas que auxiliem a fundamentar este valor limiar de contaminação por O_2 , uma vez que é o mais utilizado.

Tendo em vista os aspectos mencionados anteriormente, formaram-se os objetivos do trabalho. O objetivo geral consiste em apresentar uma discussão a respeito do limite do oxigênio dissolvido na indústria do petróleo. Contudo, a fim de fornecer um resultado mais eficiente a este objetivo geral, outros objetivos mais específicos também foram delineados. Os métodos procederam-se a partir de uma revisão sistemática da literatura por meio de pesquisa bibliográfica de obras e artigos publicados no período de 1903 a 2017, utilizando as bases de dados ScienceDirect, OnePetro, Medline, Lilacs, SciELO.

Com isso, a pesquisa em questão, inicia-se abordando a corrosão na indústria de óleo e gás e o efeito do oxigênio neste processo, segue pela análise da literatura a qual retrata principalmente os agentes influenciadores do limite de oxigênio dissolvido e os seus desafios na indústria de petróleo. Finalmente, dado os conceitos praticados hoje pelas empresas, a necessidade de reconhecer os prós e contras em torno deste tema, faz-se necessário. Desta forma, este trabalho de conclusão de curso tem como base a seguinte questão: Quais os fundamentos para a concentração adotada e a importância dos limites do valor de oxigênio dissolvido, aplicados pela indústria de óleo e do gás? Acredita-se como uma possível hipótese, que essa seja uma medida crucial, onde as empresas passam a investir na redução da corrosão, visando usufruir de alguns benefícios desta estratégia posteriormente, a qual a longo prazo poderá proporcionar aos tubos e equipamentos uma vida útil mais prolongada, e conseqüentemente diminuir as despesas com manutenção e/ou troca de tubos e equipamentos.

Também, utiliza-se neste trabalho, a indústria nuclear para fazer comparações acerca do tema, já que nesta indústria, devido ao uso de trocadores de calor em condições de elevadas temperaturas e pressões, é necessária a utilização de água ultrapura, ou seja, em concentrações menores de O_2 do que na indústria de óleo e gás (Honeywell, 2013).

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral:

Este trabalho tem como objetivo, sistematizar e analisar alguns trabalhos publicados sobre a corrosão pelo O_2 na área da Engenharia de Petróleo, levantando uma discussão acerca do valor limiar de 1-10 ppb de contaminação, mas não restrito somente a este valor, visto que outros fatores como o fluxo, a temperatura, a salinidade e as ligas metálicas também serão considerados no âmbito deste tipo de corrosão pelo O_2 .

2.2 Objetivo específico:

- Identificar quais são as ligas e os aços mais utilizados na área do petróleo e gás, através de pesquisa bibliográfica.

- Comparar os diferentes níveis de concentração de oxigênio dissolvido e suas diferentes consequências em diferentes ligas resistentes a corrosão (CRAs – corrosion resistant alloys).

- Analisar como as consequências da presença de diferentes níveis do O_2 influenciam nas ligas e aços que constituem os dutos e as máquinas, através de pesquisa bibliográfica.

- Verificar como os efeitos do fluxo, salinidade e a temperatura influenciam na corrosão por O_2 .

- Realizar uma comparação com uma indústria que também usa oxigênio em baixas concentrações, como é o caso da indústria nuclear.

- Analisar medidas de mitigação e de sequestrantes de oxigênio.

3 JUSTIFICATIVA

A corrosão é um tema que se faz presente em algumas disciplinas da graduação das diversas áreas da engenharia. No caso da Engenharia de Petróleo, sabe-se que este é motivo de preocupação desde o início da vida útil de qualquer exploração, seja onshore, seja offshore. Seu grau de influência e complexidade são bastante relevantes na Engenharia de Petróleo, estudar este tema faz-se necessário para profissionais que desejam prolongar a vida útil de um material e mitigar problemas causados pela corrosão.

O público alvo deste projeto são, principalmente, os estudantes do curso Engenharia de Petróleo, empresas e profissionais relacionados à área. Pesquisadores, professores, e membros da SPE (Sociedade de Engenheiros de Petróleo).

4 METODOLOGIA

Para formulação deste trabalho, buscou-se definições, conceitos e pesquisas visando embasar o tema “corrosão pelo O_2 na área de óleo e gás: discussão sobre o valor limiar de contaminação”. É um trabalho de revisão sistemática das literaturas e dos fundamentos presentes nas diferentes referências acerca do tema da corrosão por O_2 . Para tal, analisou-se artigos publicados de 1903 a 2017, utilizando as bases de dados ScienceDirect, OnePetro, SciELO, entre outras.

Desta forma, a pesquisa em questão, inicia-se abordando a corrosão na área de óleo e gás, o efeito do oxigênio neste processo, segue para análise da literatura a qual aborda principalmente o limite de oxigênio dissolvido e os seus desafios na indústria, verificando como o fluxo, a salinidade, a liga metálica e a temperatura influenciam neste valor. Finalmente, dado os conceitos praticados hoje pelas empresas, a necessidade de reconhecer os prós e contras em potencial desta abordagem deve ser compreendida.

A seguir, o esquema de alguns temas chaves buscados nas pesquisas, sempre buscando identificar o papel da contaminação do oxigênio nos resultados obtidos, verificando como cada fator influencia na corrosão causada pelo O_2 :

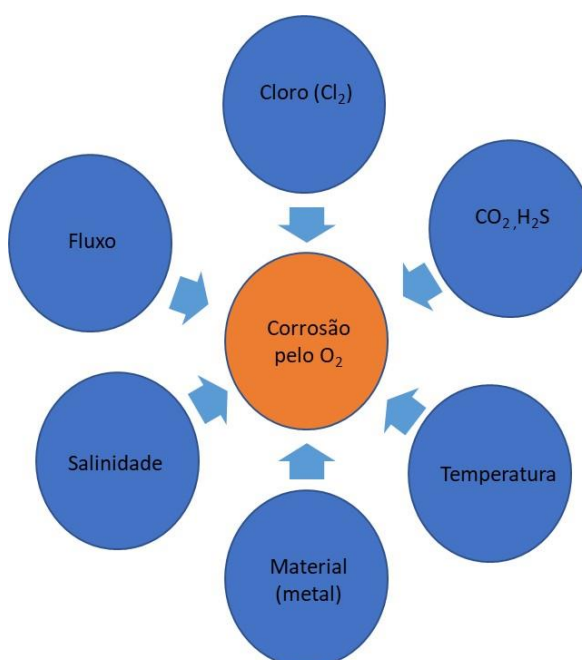


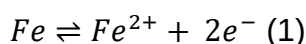
Figura 1. Esquema dos temas abordados.

5 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

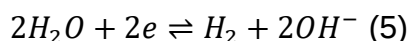
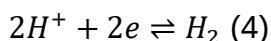
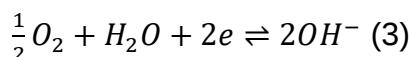
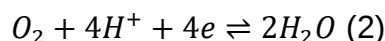
5.1 Corrosão na área de óleo e gás

A reação de redução do oxigênio sobre os materiais ferrosos tem altos impactos na indústria de óleo e gás. Sabe-se que quando há o contato entre um meio aquoso contendo espécies corrosivas (ex.: H^+ ou O_2) e um aço-carbono ocorre a corrosão. Neste processo, os átomos do metal cedem elétron em uma região do material denominada como ânodo, enquanto esse elétron cedido é absorvido por átomos na região catódica, sendo que ambas as regiões podem ocorrer em um mesmo material. A solução eletrolítica é o meio que permite que ambos os eletrodos entrem em contato, portanto é um meio para que haja essa troca de elétrons afim de balancear as cargas positivas e negativas. Nesse contato são gerados íons com cargas positiva, que em contato com a solução eletrolítica podem se ligar com outros grupos de átomos carregados negativamente (Popoola et al., 2013).

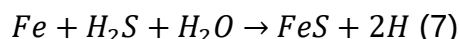
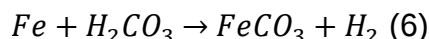
Reação anódica para o aço e o ferro, segundo Popoola et al. (2013):



Ao liberar os elétrons, pelo maior potencial de redução em relação ao ferro, há quatro reações catódicas comuns. Segundo Popoola et al. (2013), na reação (2) ocorre a redução do oxigênio em solução ácida, na reação (3) ocorre a redução do oxigênio em solução neutra ou básica, na reação (4) ocorre a evolução do hidrogênio em solução ácida e na equação (5) ocorre liberação do hidrogênio em água neutra.



Das reações catódicas anteriormente apresentadas, verifica-se também a importância da acidificação do meio nos processos corrosivos. Na indústria de óleo e gás, é muito comum a presença dos gases corrosivos como CO_2 e H_2S e em meio aquoso. Quando esses componentes se combinam, segundo Popoola et al. (2013) as seguintes reações globais do processo corrosivo podem ocorrer para o CO_2 e para o H_2S , respectivamente:



Existe a possibilidade de ocorrerem as duas reações (6 e 7), caso ambos os gases estejam presentes, além daquelas apresentadas para a redução do oxigênio (2 e 3). Em relação as demais espécies corrosivas, Heiderbach (2011) menciona que o oxigênio é o mais corrosivo. O autor mostra que a taxa de corrosão do aço-carbono pelo oxigênio, na faixa de concentração de 1 ppm até 8 ppm, é maior do que pelo CO_2 , mesmo este último gás estando presente numa maior concentração (de 50 ppm a 400 ppm).

Classificar os processos de corrosão na indústria de óleo e gás é complexo, já que essa classificação pode ser dividida pelo mecanismo de ataque, pela aparência dos danos da corrosão, por qual área da indústria ela ocorre e por quais são os métodos preventivos que devem ser tomados. Em todos os casos de corrosão, o eletrólito deve estar presente para que a reação ocorra, além das espécies corrosivas mencionadas anteriormente (Li et al., 2017).

A temperatura, a geometria da tubulação, o local do processo, a composição do fluido, a velocidade do fluxo são todos fatores que influenciam o mecanismo de corrosão (Popoola et al., 2013). Quanto aos mecanismos, de acordo com Oxford e Foss (1958), na indústria de óleo e gás, os mais conhecidos são: corrosão sob tensão (stress corrosion cracking), corrosão microbológica (microbiologically induced corrosion), corrosão por erosão (erosion corrosion), corrosão por fresta (crevice corrosion), corrosão galvânica (galvanic corrosion), corrosão por oxigênio (oxygen corrosion), corrosão ácida (sour corrosion) e corrosão pelo CO_2 (sweet corrosion).

5.1.1 Corrosão sob tensão (stress corrosion cracking)

Devido às falhas causadas por vários fatores aliados ao ambiente ao redor do material do tubo, a corrosão sob tensão (SCC) é um tipo de falha assistida pelo meio, segundo Poopola et al. (2013). Em um estudo realizado por Baker (2004), dentre as formas de se identificar esse tipo de corrosão, as mais características são: aparecimento, na parte externa do tubo, de inúmeras rachaduras paralelas e alto pH do ambiente circundante.

Esse tipo de corrosão ocorre de forma localizada e acaba induzindo fissuras (falhas) em metais pela ação conjunta de uma tensão de tração e um meio corrosivo para um determinado material. Sua velocidade de propagação varia muito, mas abrange o range de 0,01 a 10 mm/h, dependendo da situação específica de cada ambiente e de cada material envolvido (Wilhelm, Kane, 1987).

Liu et al. (2010), estudo a respeito do efeito do O_2 dissolvido na corrosão sob tensão de tubulações de aço-carbono X70, em meio com pH próximo da neutralidade, menciona que o oxigênio pode influenciar tanto os processos anódicos como os catódicos, aumentando o risco de corrosão sob tensão do material. Como exemplo, no processo anódico, o aumento do O_2 pode afetar o filme passivo e sua composição, consequentemente agravando a corrosão. Neste mesmo estudo, embora muita atenção tenha sido dada às investigações da corrosão sob tensão nestas condições de pH próximo da neutralidade, o efeito do oxigênio ainda não é muito claro na corrosão sob tensão.

No âmbito da indústria nuclear, Weeks et al. (1985), menciona que, em relação ao meio, o oxigênio tem papel fundamental para a ocorrência de corrosão sob tensão intergranular, em reatores com regiões sensibilizadas de aço inoxidável de água fervente (BWR – boiling water reactor), tanto na iniciação quanto na propagação das falhas. Os autores enfatizam que o oxigênio tem efeito sobre o potencial eletroquímico do aço inoxidável sensibilizado: uma vez formada, a falha continua a se propagar, ao menos que o potencial eletroquímico seja alterado pela redução do nível de oxigênio no meio.

5.1.2 Corrosão induzida microbiologicamente (microbiologically induced corrosion)

Esse tipo de corrosão ocorre devido às atividades bacterianas, que resultam em gases corrosivos como CO_2 , H_2S e ácidos orgânicos, que são agentes causadores de corrosão nos tubos e equipamentos, além de contribuírem para o aumento da toxicidade do fluido que passa pelos tubos, segundo Ossai (2012).

Nalli (2010), em seu trabalho sobre a corrosão e sua mitigação na indústria de óleo e gás, enfatiza que a atividade das bactérias pode gerar maior corrosão em pontos específicos, característicos por possuírem água neutra estagnada, levando a maior formação de colônias nesses ambientes, que permite a maior corrosão sob elas. Segundo Lazar (1985), abundante flora microbiana (colônias) foi encontrada em águas de formação de campos petrolíferos, contendo uma vasta quantidade de espécies. Uma das espécies, a *Escherichia*, está associada com a despolarização do hidrogênio catódico (desaparecimento do hidrogênio que se forma no eletrodo cátodo), devido a presença de uma enzima conhecida como hidrogenase, que por sua vez utiliza hidrogênio molecular, consequentemente causando corrosão de aços e tubos na área de óleo e gás, segundo Gates e Parent (1976).

Outras espécies de bactérias, quando se unem, formam um depósito com aparência de uma grande massa escura, chamada de limo (conjunto de polissacarídeos). A aderência de limo nas paredes dos poros dos poços de petróleo pode causar obstrução (Singer, 1985).

É importante mencionar também que a atividade das bactérias, como as sulfato redutoras, possuem atividade em meio anaeróbio. Neste sentido, o controle de oxigênio (redução de oxigênio) para se evitar a corrosão por este gás em sistemas de injeção, deve ser acompanhado pelo uso e controle com biocidas (Poopola et al., 2013).

5.1.3 Corrosão por erosão (erosion corrosion)

Segundo Hassani (2012), esse mecanismo de corrosão ocorre quando há a remoção progressiva da camada passiva de produtos de corrosão da parede do tubo, gerando o aumento da taxa de corrosão. Essa remoção é resultado do cisalhamento e alta turbulência na parede dos tubos. O filme de camada passiva é uma fina camada de produto de corrosão que acaba por contribuir na estabilização do processo corrosivo corrosão e, com isso, diminuindo sua velocidade.

Segundo Nalli (2010), a corrosão por erosão é frequentemente vista em locais com regime de fluxo turbulento. As taxas de corrosão nesse regime são maiores, segundo Ajeel e Ahmed (2008), e dependem também da taxa de fluxo do fluido, da forma e densidade dos materiais sólidos presentes no fluido.

Esse tipo de corrosão costuma ser esquecido, ou reconhecido como sendo causado por desgaste. Portanto, altas velocidades e presença de material abrasivo nos fluidos utilizados na indústria de óleo e gás contribuem para este processo de corrosão. Como o fluxo facilita o acesso do oxigênio na superfície do metal, este tem bastante influência sobre o mecanismo de corrosão pelo oxigênio.

5.1.4 Corrosão por fresta (crevice corrosion)

Esse tipo de corrosão ocorre de forma localizada em frestas, quando o fluido fica estagnado nesse local. Este processo é devido a uma diferença de concentração das espécies que causam a corrosão sobre a superfície de um metal, segundo Roberge (2000) e, as diferenças de concentração de oxigênio dentro e fora da fresta levam a este tipo de mecanismo. Neste caso, dentro das frestas há uma depleção de oxigênio e fora da fresta há uma maior concentração de oxigênio, o que resulta na corrosão dentro da fresta (anódica) em relação à região fora da fresta (catódica) (Hudgins, 1969).

5.1.5 Corrosão galvânica (galvanic corrosion)

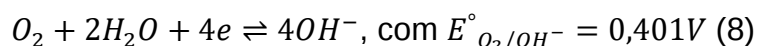
A corrosão galvânica ocorre quando dois materiais com diferentes potenciais eletroquímicos entram em contato num eletrólito. Neste cenário, o metal com menor potencial de redução será o ânodo, eletrodo que perde íons metálicos para equilibrar o fluxo de elétrons, segundo Martin (1982) e Nalli (2010). Os problemas se agravam proporcionalmente ao quanto a área do eletrodo cátodo for maior que a área do eletrodo ânodo, segundo Brondel (1994).

5.1.6 Corrosão por oxigênio (corrosion)

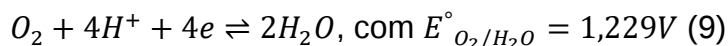
Este tipo de corrosão, que será o mais abordado durante o estudo, é um dos principais problemas enfrentados hoje na indústria de óleo e gás, principalmente, mas não restritos, aos sistemas de injeção de água, devido a reação de redução de oxigênio, que também pode consumir os elétrons provenientes da reação anódica do ferro (Reação 1). É um problema comum também em sistemas que usam trocadores de calor.

Em seu livro, Panossian (1993) diz ser inevitável a redução do oxigênio nas soluções aquosas em contato com o ar. A reação de redução do oxigênio depende de inúmeros outros fatores, como por exemplo, o pH da solução.

Para meios neutros e alcalinos, ou seja, soluções com $\text{pH} \geq 7$, temos:



Para meios ácidos, ou seja, soluções com $\text{pH} < 7$, temos:



Como estes potenciais de equilíbrio (E°) referem-se somente às ações destes elementos presentes nas reações, sabe-se que na prática encontrada na indústria, as condições normalmente são distintas, portanto torna-se de suma importância verificar o grau de dependência desse potencial de equilíbrio para com os elementos envolvidos.

Segundo Panossian (1993), a equação de Nernst para a reação (9), é uma

reação que relaciona o potencial de redução de oxigênio (E_{O_2/OH^-}) apenas com a constante de Faraday (F), com a atividade (a), com a pressão parcial do oxigênio (P_{O_2}) e com o pH da solução, isso para qualquer pH:

$$E_{O_2/OH^-} = E^\circ_{O_2/OH^-} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}}{a_{OH^-}^4} \quad (10)$$

$$E_{O_2/OH^-} = 1,23 - 0,059 \text{ pH} + 0,015 \log P_{O_2} \quad (11)$$

Analizando a equação 11, verifica-se que o potencial de equilíbrio de redução do oxigênio diminui quanto mais ácida apresentar-se a solução.

5.1.7 Corrosão ácida (sour corrosion or H_2S corrosion)

Esse tipo de corrosão é muito prejudicial à tubulação de perfuração. O sulfeto de hidrogênio (H_2S) se torna um agente corrosivo quando na presença de água, segundo Ray (1978), podendo levar a falhas por fragilização nos tubos (Nalli, 2010).

O H_2S , quando presente na água, é dissolvido (funcionando como fonte de íons hidrogênio) e é um ácido fraco. Como produtos da corrosão são gerados os sulfetos de ferro ($FeSx$) e hidrogênio, em baixas temperaturas o sulfeto gera uma escama que pode ser uma barreira contra a corrosão, retardando a reação (Brondel, 1994).

A equação global da corrosão ácida pode ser expressa pela equação 12 a seguir:



5.1.8 Corrosão pelo CO_2 (sweet corrosion ou CO_2 corrosion)

A corrosão pelo CO_2 tem sido um dos maiores problemas nos equipamentos de produção e transporte de óleo e gás por muitos anos, segundo Kermani e Harrop (1996), pois o CO_2 é um dos maiores agentes corrosivos nessa indústria (Nalli, 2010). O mecanismo se assemelha com o da corrosão ácida, o gás seco em si não é corrosivo nas condições normais de produção na indústria de óleo e gás, mas dissociado em uma fase aquosa é quando promove uma reação eletroquímica entre o metal e a fase aquosa (Kermani e Smith, 1997).

O gás carbônico se mistura na água, formando o ácido carbônico, que é ácido. Esse tipo de corrosão é influenciado por diversos fatores, como por exemplo, temperatura, aumento do pH, composição da mistura aquosa, condição de fluxo e características da liga, segundo Nalli (2010), e é a maior forma de ataque encontrada na produção na indústria de óleo e gás (Kermani e Smith, 1997). Em temperaturas elevadas, é formada uma camada de carbonato de ferro na tubulação que funciona como uma medida de proteção. Mais adiante, será visto neste trabalho como o O_2 pode influenciar nessa camada passiva de proteção.

Essa corrosão pode aparecer de duas maneiras principais: ataque tipo mesa, corrosão localizada presente em fluxo de média velocidade; por pites, corrosão localizada que gera uma penetração maior e retirada de metal em uma área pequena (Dunlop, 1984).

5.2 Efeito do oxigênio na corrosão na área de óleo e gás

Sabe-se que o oxigênio é um forte oxidante e um grande causador de corrosão em tubos e máquinas na indústria de óleo e gás, onde ele se encontra dissolvido nos fluidos. Sua infiltração no sistema pode ocorrer de várias maneiras, como por exemplo, em certas aberturas de processo, vazamentos, revestimentos. Como despolarizador e aceptor de elétrons, o O_2 acelera a destruição anódica do metal (Weeter, 1965). A corrosão por oxigênio é uma das maiores ameaças nos sistemas de injeção de água, particularmente quando se injeta água do mar para manter a pressão do reservatório, segundo Eggum (2015).

Segundo Snavely (1971), fluidos de perfuração com fluxos de alta velocidade sobre as superfícies de um tubo de perfuração, fornecem ininterruptamente oxigênio ao metal e são agravantes para a estrutura em concentrações baixas de aproximadamente 5 ppb. Logo, alguns artigos utilizados apresentaram-se como um dos primeiros estudos que foram capazes de demonstrar dados sobre um determinado valor de concentração de oxigênio. Há indícios pouco elucidados e discutidos que demonstram que esse valor é utilizado como forma de precaução, para que não haja corrosão em nenhum lugar do sistema, segundo Popoola et al. (2013).

No estudo realizado por Eggum (2015), foram usadas abordagens sobre modelagem mecanicista (modelagem teórica) e semiempírica (parte da modelagem

teórica e aproxima-se da modelagem prática por meio de aproximações) para corrosão por oxigênio em ambientes aquosos, e tentou abranger uma vasta quantidade de plataformas sobre várias condições diferentes (concentrações de oxigênio, velocidades de fluxo, temperaturas). No trabalho, o valor limiar de 50 ppb de O_2 dissolvido, mencionado na norma NACE para controle e monitoramento de corrosão em sistemas de injeção de água do mar (SP0499 – 2012) foi o utilizado como referência para comparações nas modelagens.

Neste mesmo estudo de Eggum (2015), foi utilizada a modelagem preditiva de corrosão interna (ICPM), que não exige o desligamento do equipamento de processo, para fornecer um modelo viável que operadores e consultores possam usar para prever a taxa de corrosão em um sistema real, prevendo alterações nas variáveis operacionais, e mostrou que a manutenção de uma concentração de oxigênio dissolvido em concentração menor que 10 ppb é fundamental para evitar perdas graves de metal, porém sabe-se que isso nem sempre é possível, devido a problemas no sistema, desligamento rotineiro do equipamento removedor de oxigênio, falhas de equipamento, o que pode levar a corrosão (a qual pode ser maior caso haja cloro residual utilizado para controle bacteriano).

Costuma-se utilizar a concentração de oxigênio de 10 ppb no caso da injeção de água controlada. Porém quando é realizada a injeção de biocida (levando a presença de cloro residual na água), a remoção de oxigênio é temporariamente paralisada o que pode elevar o teor de oxigênio dissolvido para 300 ppb. Nestas condições, os modelos teóricos não ajudam tanto, entrando os modelos mais práticos para atuar (Eggum, 2015).

5.3 Corrosão pelo oxigênio e influência de outros fatores

Neste tópico serão apresentados os principais agentes influenciadores na corrosão por oxigênio, buscando entender detalhadamente como eles influenciam no processo de corrosão, como eles influenciam nos testes feitos com diversas ligas, e como eles influenciam no limite de oxigênio dissolvido para que a corrosão no processo seja mitigada.

5.3.1 Fluxo (sistemas sob agitação)

Nas modelagens mecanicista e semiempírica para corrosão por oxigênio em ambientes aquosos citadas anteriormente e realizadas por Eggum (2015), tentou-se abranger uma vasta quantidade de plataformas sobre várias condições diferentes (concentrações de oxigênio, velocidades de fluxo, temperaturas), e foi visto que a prática padrão da NACE para controle e monitoramento de corrosão em sistemas de injeção de água do mar (SP0499 – 2012) recomenda, para padrões operacionais seguros, menos de 6 m/s de velocidade de fluxo.

No estudo feito por Li et al. (2017), com objetivo de analisar o efeito da velocidade do fluxo na reação de corrosão dos materiais, foi feita uma análise de um aço muito utilizado na produção de dutos na indústria de óleo e gás, o aço inoxidável super 13-Cr, em uma solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl), no qual foram medidas suas características com um sistema de fluxo em diferentes velocidades, com o potencial de circuito aberto e a curva de polarização sendo verificados constantemente. Os resultados deste estudo mostraram que o aumento da tensão de cisalhamento da parede causado pela alta velocidade de fluxo acabaram por gerar a quebra dos filmes passivos e por fim, a exposição de metal no meio corrosivo, o que gerou o aumento da taxa de corrosão.

Além disso, no estudo de Li et al. (2017), foi observado que a taxa de corrosão aumenta significativamente quando a velocidade do fluxo é inferior a 0-10 m/s, mas diminui após atingir um valor máximo. Foi observado que quando o fluxo era mantido em baixas velocidades, a quebra local do filme passivo na superfície do metal resultou em dissolução e corrosão por penetração do aço. Quando a velocidade de fluxo foi de aumentada para 10 m/s, gerou aumento da tensão de cisalhamento da parede, o que levou ao estreitamento da camada de difusão da concentração de oxigênio, com o gás atingindo cada vez mais uma superfície metálica, de modo que a taxa de corrosão pelo fluxo aumenta. Com a velocidade do fluxo, na faixa de 10,0-21,4 m/s, o aumento na velocidade do fluxo faz com que a tensão de cisalhamento continue a aumentar e mais oxigênio seja fornecido à superfície do eletrodo.

Essas conclusões já haviam sido citadas por Yong e Lin (2002), confirmando que a quebra dos filmes passivos da superfície do metal é causada pela participação do oxigênio na reação de passivação anódica. O processo de corrosão é alterado de

controle catódico para anódico, o que tem como resultado a diminuição na taxa de corrosão, à medida que a velocidade do fluxo aumenta. A figura 2 a seguir, representa um gráfico adaptado do efeito da velocidade do fluxo na taxa de corrosão do aço inoxidável super 13Cr, com uma solução 3,5% NaCl e ângulo de injeção de 45°.

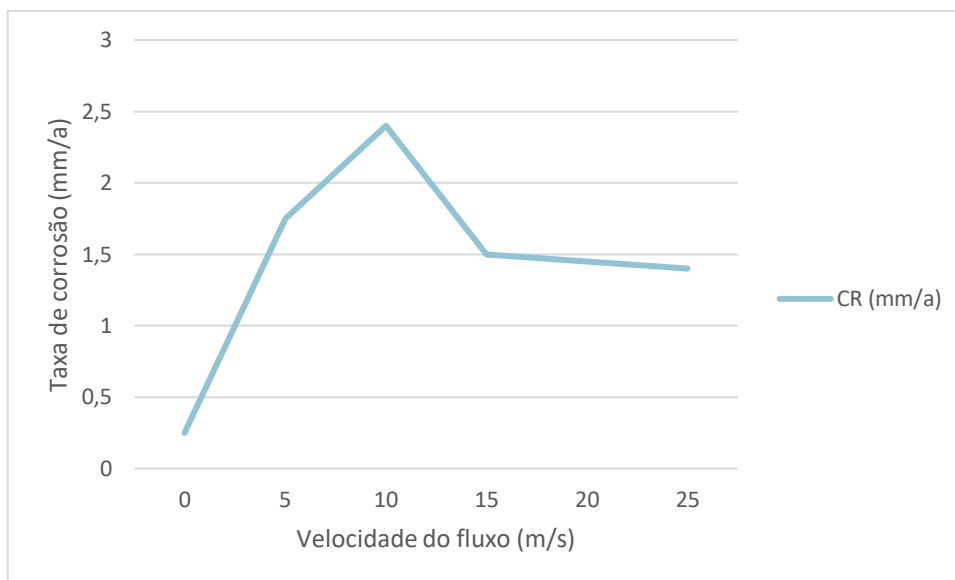


Figura 2. Adaptado da fonte Zhen Li et al. (2017). Efeito da velocidade do fluxo de fluido na taxa de corrosão do aço inoxidável super 13Cr - Camada protetora.

A figura 3 a seguir, adaptada de Eggum (2015), mostra a taxa de corrosão em função da concentração de oxigênio dissolvido. As curvas representam diferentes taxas de fluxo de 1 a 10 m/s, intervalo apropriado para sistemas de injeção de água. Percebe-se duas tendências claras previstas pelo modelo, a taxa de corrosão aumenta monotonicamente com a concentração de oxigênio e aumenta monotonicamente com taxa de fluxo.

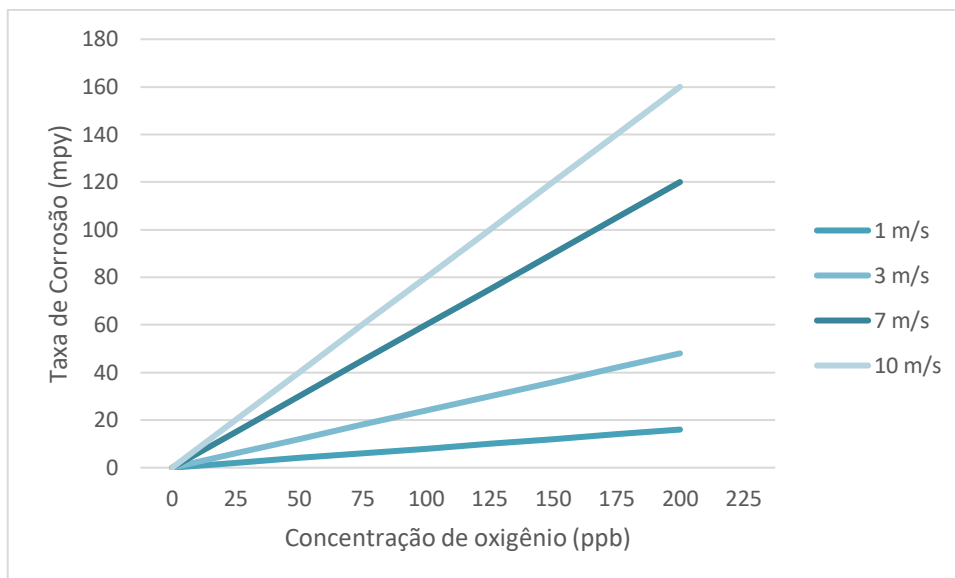


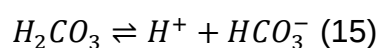
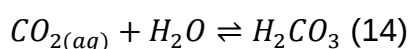
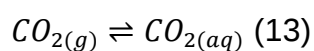
Figura 3. Adaptado da fonte Eggum (2015). Taxa de corrosão como função do oxigênio dissolvido e taxa do fluxo de injeção.

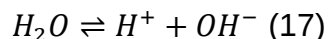
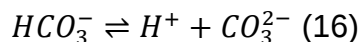
É possível observar que abaixo de 10 ppb de oxigênio dissolvido, uma ampla gama de taxas de fluxo são aceitáveis e leva a taxas de corrosão baixas e moderadas, e acima de 50 ppb quase qualquer taxa de fluxo razoável leva a corrosão severa. O gráfico adaptado está em mpy (mils per year), convertendo para o sistema internacional de medidas, temos que 5 mpy são 0,127 mm/ano e, portanto, 1 mpy são cerca de 0,0254 mm/ano.

5.3.2 Interferência do O_2 na camada protetora na corrosão por CO_2 ou H_2S

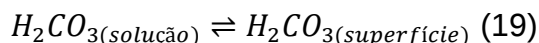
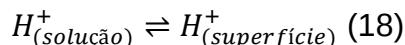
Para explicar o mecanismo de formação da camada de carbonato de ferro ($FeCO_3$) foi utilizado o estudo realizado por Ferreira (2016). Tendo em vista que é um processo complexo que envolve a dissolução anódica do aço e a evolução catódica do hidrogênio, o mecanismo pode ser dividido em quatro etapas:

i) As reações químicas no seio da solução:



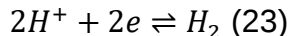
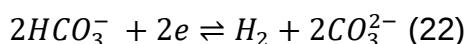
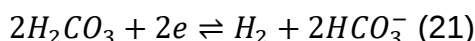


ii) Transferência de massa das espécies corrosivas para superfície do aço:

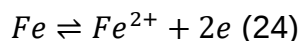


iii) Reações eletroquímicas na superfície do aço:

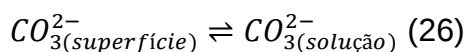
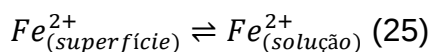
Reações catódicas:



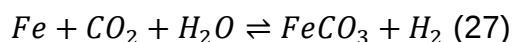
Reações anódicas:



iv) Transporte dos produtos de corrosão para o seio da solução:



A reação global é:



Sabe-se pela cinética eletroquímica e pela energia livre de Gibbs que, em uma solução química onde as espécies se encontram em altas quantidades, o limite de solubilidade do sal pode ser ultrapassado e, com isso, ocorrer formação de carbonato de ferro ($FeCO_3$) por meio da precipitação na superfície do aço. No estudo realizado

por Ferreira (2016), viu-se também que o processo de precipitação envolve inicialmente uma nucleação heterogênea na superfície, seguida de uma nucleação homogênea no interior dos poros originados, após essa fase, tem-se o crescimento ordenado e cristalino da camada superficial que pode ser protetora, controlando e/ou reduzindo a taxa de corrosão do aço.

Na corrosão por CO_2 , quando a concentração dos íons Fe^{2+} e CO_3^{2-} excede o limite de solubilidade na solução aquosa, a solução apresenta-se instável, pois o potencial químico dos íons em solução é mais alto do que na fase sólida (Ferreira, 2016).

Por isso, com respeito à formação da camada de carbonato de ferro, a supersaturação é a principal força dessa formação, porém, foi visto por Mozart (2015) que, existem outras variáveis para as quais a camada de carbonato de ferro apresentará efeitos adversos – para tal, pode-se citar a presença de determinadas espécies em solução. A presença de oxigênio condiciona a formação de óxidos de ferro, que resulta na diminuição da quantidade de ferro disponível para a camada de carbonato de ferro (Mozart, 2015).

No estudo realizado por Yue (2017), verifica-se o efeito e traços de oxigênio dissolvido (10 – 1000 ppb) na estabilidade do filme passivo gerado no aço inoxidável super 13Cr sob condições de CO_2/H_2S elevados (cenário predominante na produção de petróleo e gás), utilizando caracterização eletroquímica (por exemplo, polarização cíclica e análise de superfície).

O aço inoxidável citado é predominantemente usado em condições anaeróbicas (sem oxigênio) nas indústrias de petróleo e nuclear, devido a sua alta resistência à corrosão resultante do filme de passivação Cr_2O_3 formado com a adição de aproximadamente 13%Cr. No entanto, segundo Yue (2017), estudos para testar seus limites ainda permanecem sem solução devido a complexidade dos fatores operacionais e ambientais.

Sabe-se que, em soluções de salmoura de cloreto de sódio, o O_2 interfere consideravelmente nos filmes de passivação superficial dos aços inoxidáveis. Nos estudos de Mozart (2015) verificou-se que, até 10 ppb de oxigênio dissolvido aumenta-se o potencial de corrosão dos aços inoxidáveis a altas temperaturas, alterando assim os produtos de película externa de óxido. Assim, pode-se inferir que o baixo desempenho de resistência à corrosão desses materiais seja devido as variações no filme passivo da superfície.

No estudo realizado por Yue (2017) foi mostrado que traços de O_2 , isto é, aproximadamente 50 ppb, produziram efeitos mais altos na estabilidade de passivação da superfície de aços inoxidáveis duplex e super duplex (tipos de aços inoxidáveis que apresentam a maior resistência à corrosão ao ambiente marinho, devido à sua habilidade em se passivar, ou seja, acionar a camada superficial que é responsável pela proteção do aço em meios agressivos), e apresentam também elevados níveis de resistência mecânica, segundo De Melo e Filho (2017), do que 2 bar de CO_2 . Inclusive, a ação combinada do oxigênio e cloreto dissolvidos acelerou bastante as taxas de crescimento de trincas por corrosão sob tensão (SCC) em aços inoxidáveis.

De acordo com Yue (2017), em seus testes de laboratório com metais com resistência a trincas por estresse de sulfeto, o limite máximo permitido de oxigênio dissolvido é de 50 ppb, porém, a temperatura, o tipo de material, o valor de pH e o meio, alteram o efeito do oxigênio dissolvido nas propriedades de passivação da superfície de aços inoxidáveis, ficando complicado determinar sua exclusiva influência.

Nesse estudo realizado por Yue (2017), foi verificado o impacto de níveis (10-1000 ppb) de oxigênio dissolvido sob condições de CO_2/H_2S no aço inoxidável super 13Cr, em ambientes com raros níveis de oxigênio dissolvido, com efeito passivo reduzido, quando o oxigênio dissolvido aumentou de 100 ppb para 1000 ppb sob condições de CO_2 e H_2S à temperatura ambiente. O oxigênio dissolvido tornou-se o fator dominante na corrosão quando ele estava a 1000 ppb. Entretanto, em altas temperaturas, seu efeito foi menos significativo. Sob condições saturadas de CO_2 , o efeito do oxigênio dissolvido dependeu, principalmente, do valor do pH, que por sua vez depende da solubilidade do CO_2 . Embora 100 ppb de oxigênio dissolvido terem influenciado pouco as propriedades de um aço super 13Cr à temperatura e pressão ambiente, o nível sensível de oxigênio dissolvido foi inferior a 100 ppb a 120°C, e bem abaixo de 10 ppb a 140°C (Ferreira, 2016).

Por fim, a influência do H_2S na resistência à corrosão de um super 13Cr está relacionado à adsorção de átomos de enxofre no filme de passivação. Nesse caso, o oxigênio dissolvido ajudou a geração de átomos de enxofre, diminuindo as propriedades de passivação e re-passivação do aço em 100 ppb. Em soluções livres de CO_2/H_2S , o efeito do oxigênio dissolvido reduziu a estabilidade da passivação à

temperatura e pressão ambiente. Assim, apenas 10 ppb de oxigênio dissolvido reduziram a inclinação da curva de passivação em altas temperaturas (120 e 140°C) e alta pressão (1,5MPa). O efeito do oxigênio dissolvido refletiu-se principalmente na redução das propriedades de re-passivação, ao aumentar os níveis de oxigênio dissolvido de 10 para 100 ppb (Yue, 2017).

5.3.3 Temperatura

No estudo realizado por Song (2012), os efeitos do O_2 e, implicitamente, das espécies de enxofre oxidado na corrosão ácida foram avaliadas em uma série de experimentos com células de vidro de dois estágios em diferentes temperaturas diferentes (25, 40, 60 e 80°C). No estágio I, as soluções aquosas foram purgadas com uma mistura de gás sulfeto de hidrogênio (H_2S) e oxigênio. As quantidades de íons SO_4^{2-} aumentaram com o aumento da temperatura. No estágio II, os cupons de corrosão foram expostos nas salmouras resultantes do estágio I. As taxas mais altas de corrosão foram observadas a 60°C. A presença dos produtos de reação de H_2S e O_2 teve um efeito mais significativo em relação à corrosão localizada em altas temperaturas. Ataques pequenos foram observados em temperaturas mais baixas (25°C, 40°C), enquanto que a 60°C e 80°C ocorreram pites grandes e ataques localizados profundos.

A taxa de corrosão é dependente da temperatura, com um aumento da temperatura ocorre o aumento na taxa de corrosão. Isso decorre de um aumento na taxa de difusão de oxigênio para a superfície, uma diminuição na quantidade de energia que precisa ser adicionada para atingir a energia de ativação para a reação eletroquímica e alterações na viscosidade do fluido (Eggum, 2015).

A figura 4 mostra a mudança na taxa de corrosão prevista para diferentes temperaturas, a uma vazão de 7 m/s. Como esperado, a taxa de corrosão para uma dada concentração de oxigênio é sempre mais alta em uma temperatura mais alta.

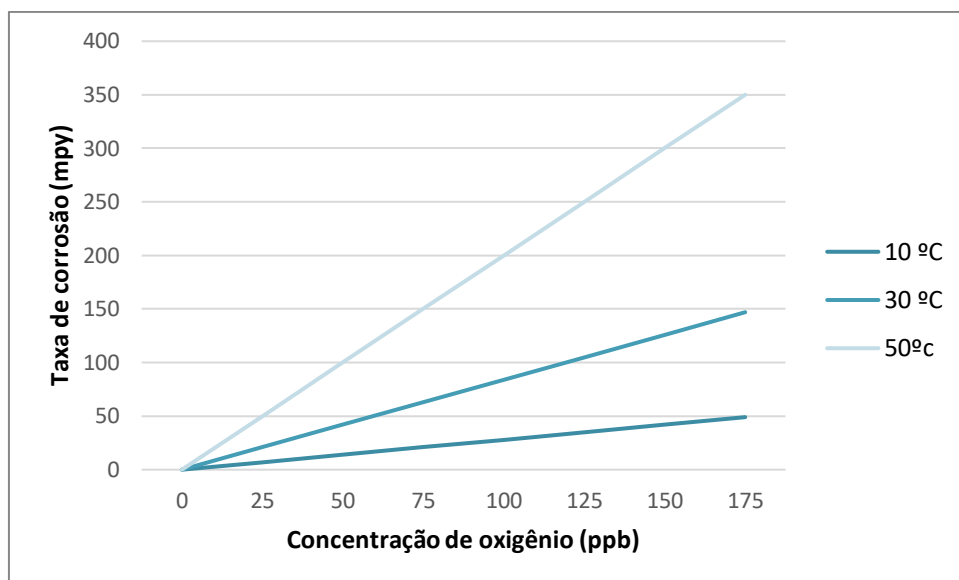


Figura 4. Adaptado da fonte Eggum (2015). Taxa de corrosão como função da concentração de oxigênio dissolvido e temperatura para fluxo de 7 m/s.

5.3.4 Influência do cloro na corrosão por O_2

No estudo realizado por Eggum (2015), foi visto que pode ser prejudicial à integridade dos tubos ter resíduos de cloro na água injetada, pois ela contribui para a taxa de corrosão interna. Normalmente, a água do mar é tratada com cloro, passada através de colunas de desaeração e produtos químicos sequestrantes de oxigênio, antes que o fluido seja injetado para reduzir o efeito da corrosão por O_2 .

No estudo realizado por Fischer et al. (1996), em trabalho experimental sobre corrosão de oxigênio em sistemas de água do mar desoxigenada, mostraram que a presença de cloro residual criou condições em que a taxa de corrosão era mais dependente da velocidade do fluxo e, era também maior que a taxa de corrosão prevista para diferentes concentrações de oxigênio, dissolvido em diferentes condições.

O cloro é adicionado aos sistemas de injeção de água do mar para eliminar as bactérias e, normalmente, é injetado antes da desaeração. A adição de sequestrante de oxigênio, normalmente após a desaeração, também elimina o cloro residual. Na prática, quando o cloro residual está presente, a degradação do material torna-se mais um problema de erosão-corrosão, segundo Eggum (2015).

Nesse caso, uma abordagem mais útil é utilizar uma erosão API RP 14E modificada Eggum (2015), cuja expressão governante é:

$$Ve = \frac{C}{Pm^{0,5}} \quad (28)$$

Onde, Ve é a velocidade de erosão (m/s), Pm é a densidade do líquido na pressão e temperatura da operação (Kg/m^3), e C é um coeficiente empírico. Em sistemas de injeção de água de aço carbono, o coeficiente C pode ser calculado segundo Eggum (2015):

$$C = 33,091 * \left(\frac{R}{C_0}\right)^{1,11} * e^{-0,022T} \quad (29)$$

Onde C_0 é a concentração de oxigênio (em ppb), T é a temperatura (em °C), e R é a taxa máxima de corrosão desejada (mm/ano).

Eggum (2015), mostrou em seu estudo que, se a taxa máxima de corrosão é 5 mpy (0,127 mm/ano), com oxigênio em concentrações de 10 ppb e sem a presença de cloro, o limite de velocidade de corrosão-erosão é de 8,17 m/s. No entanto, quando o cloro está presente como resíduo (0,5 ppm), o limite de velocidade cai para 3,76 m/s. Porque esses resíduos muitas vezes entram nas linhas de fluxo e colunas de tubulação durante os períodos em que o eliminador de oxigênio é interrompido, os limites de velocidade caem ainda mais devido ao aumento dos níveis de oxigênio, por exemplo, para 0,29 m/s com oxigênio de 100 ppb e cloro residual.

Nas figuras 5 e 6 a seguir, são mostrados os resultados de taxas de corrosão para sistemas com e sem a presença de cloro dissolvido. A taxa de corrosão aumenta com o aumento da concentração de oxigênio e da taxa de fluxo, porém a contribuição relevante do estudo de Eggum (2015), é a aproximada duplicação da taxa de corrosão em sistemas com cloro residual.

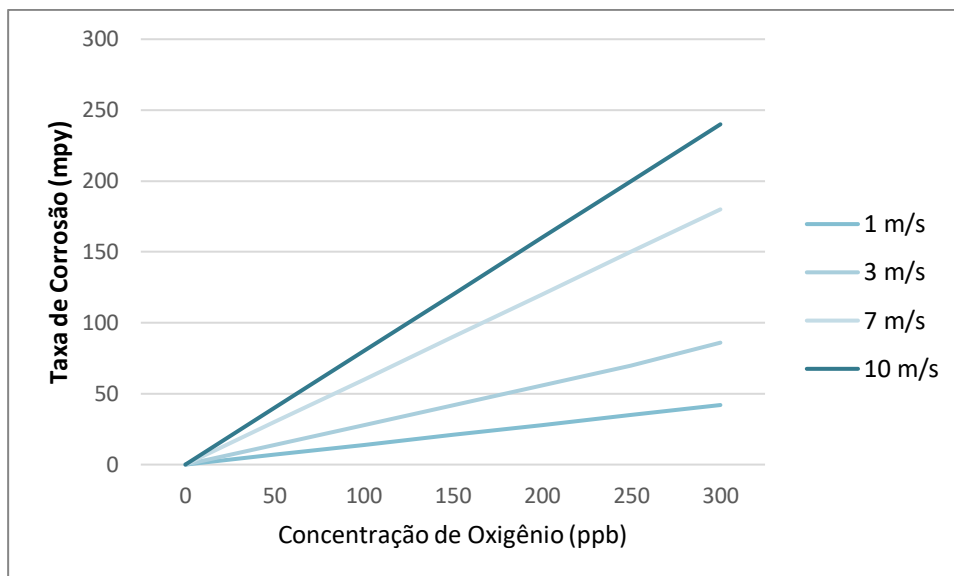


Figura 5. Adaptado da fonte Eggum (2015). Taxa de corrosão (sem cloro residual) como função do oxigênio dissolvido e do fluxo de injeção.

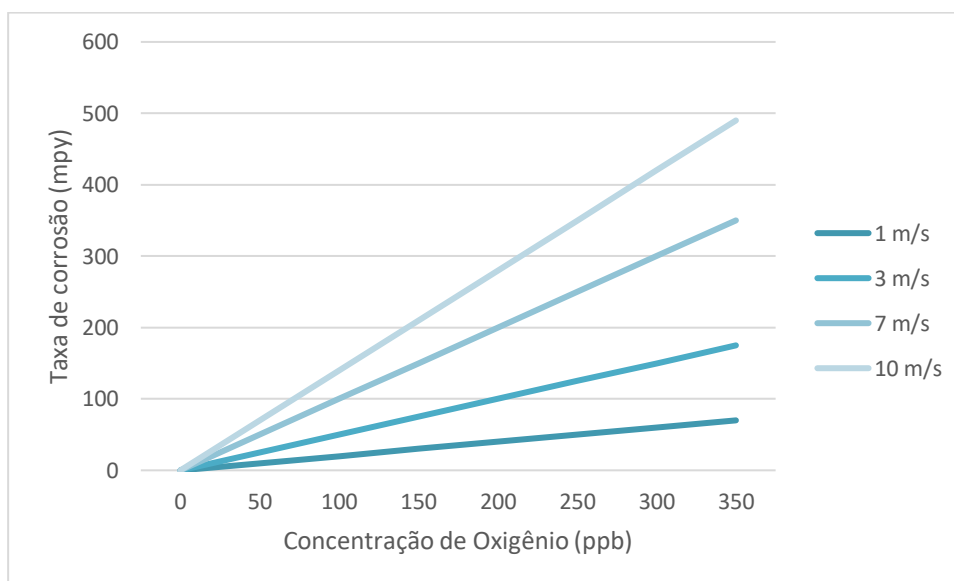


Figura 6. Adaptado da fonte Eggum (2015). Taxa de corrosão (com cloro residual) como função do oxigênio dissolvido e do fluxo de injeção.

5.3.5 Efeito das CRAs (Corrosion Resistant Alloys na indústria)

Segundo Eggum (2015), foram usadas abordagens sobre modelagem mecanicista (teórica) e semiempírica (teórica com constantes tentando simular a

realidade) para corrosão por oxigênio em ambientes aquosos, e tentou abranger uma vasta quantidade de plataformas sobre várias condições diferentes (concentrações de oxigênio, velocidades de fluxo, temperaturas), e foi visto que a prática padrão da NACE para controle e monitoramento de corrosão em sistemas de injeção de água do mar (SP0499 – 2012) recomenda, para padrões operacionais seguros, que linhas de aço carbono sejam projetadas com uma vida útil de cinco a sete anos antes que reparos sejam necessários.

As ligas resistentes a corrosão (“CRA – *Corrosion Resistant Alloys*”) também podem sofrer com a corrosão localizada em soluções salinas contendo oxigênio, dependendo da liga empregada, a tolerância ao nível de oxigênio dissolvido pode variar. Segundo Qing (2017), foram realizados testes de corrosão por pite para determinar o limite de oxigênio dissolvido para aço inoxidável austenítico 316L (ASS) (UNS S31603) e aço inoxidável super duplex de 25% Cr (UNS S32750) (SDSS) em soluções salinas. As variáveis foram temperatura, concentração de íon cloreto, concentração de oxigênio e acabamento da superfície. UNS S31603 foi suscetível a corrosão por pites nas duas soluções de sal (9,6 e 61g/L íons cloreto) com 100 ppb de oxigênio dissolvido a 50 e 60°C. Contudo, UNS S32750 foi resistente a corrosão por pite nas duas soluções de sal (101 e 152g/L íons cloreto) com 100 ppb de oxigênio dissolvido a 50 e 60°C.

Os níveis aceitos para o oxigênio dissolvido são especificados por alguns padrões, por exemplo, 10 ppb são recomendados para aço inoxidável supermartensítico (SMSS) a 13% Cr (UNS S41000) e um nível abaixo de 20 ppb para o aço inoxidável duplex (DSS) a 22% Cr (UNS S31803) para injeção de água produzida, e um range de 20-80 ppb é geralmente recomendado para o sistema de injeção de água, segundo Eggum (2015).

Sendo assim, a indústria de óleo e gás utiliza uma abordagem mais conservadora para especificar o limite superior de 10 ppb de oxigênio dissolvido, que é usado como regra geral na seleção de materiais e na avaliação de desempenho. Porém, é provável que ocorram violações intermitentes do limite superior às vezes em serviço, como o processo de injeção de inibidor que pode introduzir oxigênio ao sistema (Qing, 2017).

Em alguns casos, o eliminador de oxigênio adicionado pode ser insuficiente para reduzir os níveis de oxigênio dissolvido abaixo de 10 ppb. Níveis mais altos de oxigênio dissolvido, por exemplo, 50 a 500 ppb podem ser encontrados no sistema de

injeção de água mista (mistura de água de produção com água do mar desaerada), segundo Eggum (2015).

Quando há um risco potencial de ultrapassar o limite superior da operação, geralmente, é selecionado um aço de maior resistência a corrosão, por exemplo, o UNS N06625, consequentemente, impactando o custo dos componentes. Dessa forma, entende-se que são necessários mais trabalhos para estabelecer os limites de oxigênio dissolvido para SDSS e outros CRAs (por exemplo, aços inoxidáveis duplex e 22%Cr e aços inoxidáveis martensíticos 13% Cr, segundo Qing (2017).

5.4 Corrosão na indústria nuclear: medições de potenciais para controle corrosivo dos sistemas

Na indústria nuclear é necessária, além da utilização de água ultrapura, concentrações menores de O_2 do que na indústria de óleo e gás. Neste trabalho, o tema é abordado para efeitos de comparações a respeito do tema e para introduzir as medidas eletroquímicas normalmente realizadas, além das medidas realizadas pelos medidores de oxigênio dissolvido.

Chegar próximo de um valor limite para a concentração de oxigênio nessa indústria pode significar ser um valor menor do que o utilizado na indústria de óleo e gás, já que nesta não é necessária a utilização de água ultrapura. Buscando mostrar como realizar as medições de oxidação/redução nos sistemas, para verificar as diferenças e transições em vários pontos do sistema e como as variáveis geram influência.

Segundo Honeywell (2013), a medida do Potencial Redox (ORP) vem sendo muito utilizada nas plantas de energia nuclear para mostrar o potencial de corrosão de um sistema, assim como o Potencial Eletroquímico (ECP) e o Potencial de Corrosão. As reações do sistema e a resposta dos medidores dependem de uma série de fatores semelhantes a indústria de óleo e gás, como por exemplo, as espécies oxidantes (oxigênio e cobre), as espécies redutoras (hidrogênio e sequestradores de oxigênio), fluxo, temperatura, entre outros. Sabe-se que, distribuir os medidores pelo sistema, ajuda a comparar o potencial de oxidação/redução para diferentes variações e transições do sistema, conseguindo aumentar a precisão do experimento, e descobrir quanto determinado fator está influenciando. A medida do potencial redox

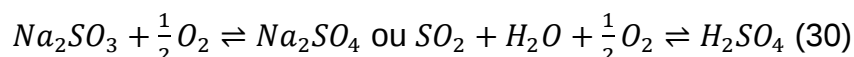
(ORP), utiliza um eletrodo de referência Ag/AgCl com um eletrodo de platina para medir o potencial, enquanto o ECP utiliza o mesmo eletrodo de referência com o sistema metalúrgico em si como eletrodo medidor (trabalho). O primeiro é muito usado na indústria de óleo e gás, enquanto o segundo é muito utilizado na indústria nuclear, segundo Honeywell (2013). Neste mesmo trabalho, foi visto que em uma planta de energia nuclear, a concentração de oxigênio é mantida abaixo de 10 ppb no condensador principal, porém quando ele é desligado para limpeza, resulta em um crescimento de até 50 ppb, com os medidores de ORP captando mudança em seus sinais (-200mV SHE para -100mV SHE). Quando o condensador volta para operação normal, a concentração de oxigênio chega a 20 ppb e o ORP capta mudança em seus sinais.

No entanto, é possível observar que diferentes propriedades de planta para planta, como por exemplo, concentração de oxigênio, temperatura, concentração de sequestradores de oxigênio, pH e diferente metalurgia geram reações diferentes no ORP em cada área do processo, por isso devem existir diversas medições em diversas partes dos processos de produção.

5.5 Uso dos sequestrantes de oxigênio e mitigação

Para analisar os métodos de remoção de oxigênio, foi utilizado o estudo realizado por Popoola et al. (2013). Esses métodos de remoção podem ser mecânicos ou métodos químicos, segundo Snavelly (1971).

Inicialmente, Frank e Speller (1922) descrevem que um dos mais comum e econômico na indústria de óleo e gás é o químico e trata-se da adição de sulfito de sódio ou dióxido de enxofre:



No entanto, os mesmos fizeram experimentos e verificaram que essa reação dos íons sulfito era muito sensível a catalisadores. Fuller e Crist (1941) fizeram novos experimentos e concluíram que era necessária a presença de catalisador para essa reação, e que ela independia da concentração de oxigênio. Pye (1947) testou alguns catalisadores e verificou que foram eficientes, íon cobalto, íon cobre, manganês, entre

outros. Porém, Winkemann (1955) usou métodos poligráficos para estudar essa mesma reação do íon sulfito e acabou por verificar que a taxa da reação é proporcional ao pH. Entretanto, Popoola et al. (2013) mostrou a impossibilidade em se prever a cinética da reação, visto que a água do mar contém uma grande quantidade de partículas dissolvidas que acabam por influenciar a reação, as vezes positivamente, ou seja, acelerando-a ou negativamente (diminuindo) ou até prevenindo a reação de ocorrer, o que dificulta os pesquisadores de aprofundar os estudos.

Um fator a ser considerado é como realizar as medições de oxidação/redução nos sistemas, e o quão importante é compará-las para verificar as diferenças e transições nos diferentes pontos do sistema e como as variáveis influenciam. Nesse momento tanto as reações do sistema quanto a resposta dos medidores dependem de uma série de fatores, como por exemplo, as espécies redutoras (hidrogênio e sequestradores de oxigênio), as espécies oxidantes (oxigênio e cobre), fluxo, temperatura, entre outros (Popoola et al., 2013).

5.6 Risco e prevenção na produção offshore

Simbolon (2012), especializado em Tecnologia Offshore e especializado em gerenciamento de riscos, discorre sobre os KPIs (Key Performance Indicators), altamente necessários para avaliar o desempenho da integridade dos materiais, sendo selecionados os indicadores mais fundamentais à integridade do material, por isso eles acabam sendo uma análise para gerenciamento de risco à corrosão. Por meio da análise da Probabilidade de Falha (PoF - Probability of Fail) e da Consequência da Falha (CoF - Consequence of the Failure) para sistemas específicos, sabe-se que qualquer alteração nos parâmetros do processo certamente afetará essa análise e o sistema de gerenciamento de corrosão, e será detectada nos KPIs.

O objetivo desta tese do Simbolon (2012) é melhorar o sistema de gerenciamento, desenvolvendo indicadores de desempenho de todos os mecanismos de degradação internos plausíveis, e seus respectivos limites. Nesta tabela 1, tolerância à corrosão refere-se a perda de espessura permitida da tubulação, CS refere-se ao aço-carbono, sendo o menos resistente contra a corrosão segundo a

tese, SSC refere-se ao cracking por estresse de sulfeto, MIC refere-se à corrosão microbiologicamente influenciada e UDC refere-se a corrosão sob depósito.

Tabela1. Adaptado da fonte Force (2011). Ameaça de corrosão interna em uma Alvheim FPSO.

Material	Tolerância à corrosão	Número do sistema	Serviço	Ameaças de corrosão interna
CS	3 mm	20	Estabilização e separação de óleo bruto	Corrosão pelo CO_2 , SSC, MIC, UDC, Corrosão Galvânica, Corrosão por erosão, Corrosão por fadiga
		21	Medição de óleo bruto	Corrosão pelo CO_2 , SSC, MIC, UDC, Corrosão Galvânica, Corrosão por erosão, Corrosão por fadiga
		23	Re-Compressão	Corrosão pelo CO_2 , SSC, MIC, UDC, Corrosão Galvânica, Corrosão por erosão, Corrosão por fadiga
		24	Desidratação de gás	Corrosão pelo CO_2 , SSC, MIC, UDC, Corrosão Galvânica, Corrosão por erosão, Corrosão por fadiga
		27	Exportação de gás	Corrosão pelo CO_2 , SSC, MIC, UDC, Corrosão Galvânica, Corrosão por erosão, Corrosão por fadiga
		41	Meio de aquecimento	Corrosão pelo O_2 , MIC, UDC, Corrosão Galvânica, Corrosão por erosão
		43	Ventilação, recuperação e gás de cobertura	Corrosão pelo CO_2 , SSC, MIC, UDC, Corrosão Galvânica, Corrosão por erosão, Corrosão por fadiga
		45	Gasolina	Corrosão pelo CO_2 , SSC, MIC, UDC, Corrosão Galvânica, Corrosão por erosão, Corrosão por fadiga
		46	Metanol	Nenhum
		63	Ar comprimido	Nenhum
		64	Gás inerte	Nenhum
		16	Linhas de fluxo de topo	SSC e corrosão por erosão

Material	Tolerância à corrosão	Número do sistema	Servico	Ameaças de corrosão interna
22Cr Duplex	0 mm	20	Estabilização e separação de óleo bruto	SSC e corrosão por erosão
		27	Exportação de gás	SSC e corrosão por erosão
		29	Injeção de água	SSC e corrosão por erosão
		44	Água produzida	SSC e corrosão por erosão
		53	Água de alta pressão	Nenhum
		56	Dreno aberto	Corrosão pelo O_2
		57	Dreno fechado	SSC e corrosão por erosão
		50	Água do mar	Corrosão pelo O_2 e corrosão por erosão
25Cr Duplex	0 mm	56	Dreno aberto	Corrosão pelo O_2
		16	Processo de descompressão	SSC e corrosão por erosão
316SS	0 mm	20	Estabilização e separação de óleo bruto	SSC e corrosão por erosão
		23	Re-Compressão	SSC e corrosão por erosão
		24	Desidratação de gás	SSC e corrosão por erosão
		27	Exportação de gás	SSC e corrosão por erosão
		42	Injeção química	Nenhum
		43	Ventilação, recuperação e gás de cobertura	SSC e corrosão por erosão
		46	Metanol	Nenhum
		53	Água fresca	Nenhum
		57	Dreno fechado	SSC e corrosão por erosão
		62	Óleo diesel	SSC e corrosão por erosão
		63	Ar comprimido	Nenhum
		64	Gás inserido	Nenhum
		65	Óleo hidráulico	SSC e corrosão por erosão

Como mostrado na tabela 1, o aço inoxidável duplex (22Cr e 25Cr) no sistema exposta à água do mar é suscetível a esse mecanismo de degradação interna. A água produzida a partir dos separadores é inserida no reservatório para que possamos concluir que o sistema de injeção de água não tem suscetibilidade à corrosão por O_2 . O ranking de PoF para corrosão é mencionado na tabela 2 a seguir. Essa tabela 2 é obtida diretamente do Force (2001) e nenhuma avaliação adicional é feita. Enquanto isso, Norsok (2004) recomenda que o nível máximo equivalente seja de 50 ppb por

90% de seu tempo em operação e 200 ppb por 10% de seu tempo de operação em um sistema não contínuo e Roberge (2007) afirma que a redução de níveis de oxigênio abaixo de 20 ppb têm um efeito significativo na corrosão de tubos de aço carbono. Nesse caso, Roberge (2000) confirma o limiar de O_2 de Force (2001).

Tabela 2. Classificação PoF para corrosão por O_2 em água do mar e sistema de drenagem aberto (Force, 2011).

Material	PoF Ranking	Critério
22Cr	Alto	$O_2 \geq 20 \text{ ppb}$ and $Cl_2 \geq 100 \text{ ppb}$
	Médio	$O_2 \geq 20 \text{ ppb}$ and $Cl_2 < 100 \text{ ppb}$
	Baixo	$O_2 < 20 \text{ ppb}$ and $Cl_2 < 100 \text{ ppb}$
25Cr & 6Mo	Médio	$O_2 \geq 20 \text{ ppb}$ and $Cl_2 \geq 100 \text{ ppb}$
	Baixo	$O_2 \geq 20 \text{ ppb}$ and $Cl_2 < 100 \text{ ppb}$
	Negligível	$O_2 < 20 \text{ ppb}$ and $Cl_2 < 100 \text{ ppb}$

Consultores de engenharia precisam determinar os danos internos nos materiais e dutos para assim prever a vida útil dos mesmos. Costuma-se usar o modelo mecanicista (teórico) para condições padrões do sistema, por exemplo quando um operador injeta água a 10 ppb e 6 m/s. Neste caso, quando é realizada a injeção de biocida onde o eliminador é impedido, levando resíduo de cloro, o oxigênio dissolvido fica em 300 ppb. Nesta situação, o modelo mecanicista não ajuda muito, sendo necessária a utilização do modelo prático (empírico). Para isso, segundo Eggum (2015), utiliza-se a fórmula abaixo:

$$\text{Perda Total de Metal} = \sum[(\text{Taxa de Perda de Metal}) \times (\text{Tempo de Operação})] \quad (31)$$

Dessa forma, a previsão da perda de metal pode ser mais precisa e determinar a perda acumulativa de metais fazendo recomendações para melhorar o desempenho futuro, seja na seleção de taxas de fluxo em diferentes condições operacionais, ou a otimização da dosagem, duração do inibidor ou efeitos diversos os quais permitem que os operadores estendam a vida útil das instalações. Logo, este modelo de dano acumulativo permite que os operadores e consultores determinem antecipadamente o efeito da alteração de parâmetros operacionais como vazão, temperatura, eliminador de O_2 e biocida – essa técnica é por meio da modelagem preditiva de

corrosão, dessa forma, não há interrupção na operação do equipamento. (Eggum, 2015)

6 DISCUSSÃO

Visando relacionar as presenças do cloro (Cl_2), fluxo, salinidade, temperatura e do tipo de material (liga) com suas respectivas influências diretas no limiar de concentração de oxigênio presente no processo de injeção na indústria de óleo e gás, foram analisados diversos artigos, revistas, *papers*, buscando fazer uma ordem cronológica a fim de chegar a uma conclusão.

Na busca pelos efeitos causados pelo fluxo, verifica-se que o aumento da tensão de cisalhamento na parede de tubos, gera uma quebra dos filmes passivos, expondo o material no meio corrosivo, o que leva ao aumento de corrosão. Na norma NACE (National Association of Corrosion Engineers), na prática padrão (SP0499 – 2012), para sistemas operacionais seguros, recomenda-se a velocidade de fluxo abaixo de 6 m/s. Os estudos de Eggum (2015) e Zhen Li et al. (2017) correlacionam os valores de taxa de corrosão, velocidade do fluxo e concentração de oxigênio, em que observou-se que abaixo de 10 ppb de oxigênio dissolvido, uma ampla gama de taxas de fluxo (1 - 10 m/s) são aceitáveis e gera taxas de corrosão baixas e moderadas, e acima de 50 ppb quase qualquer taxa de fluxo razoável gera corrosão severa.

A temperatura possui uma relação diretamente proporcional aos níveis de corrosão. Devido ao aumento na taxa de difusão de oxigênio para a superfície, o que torna menor a quantidade de energia que precisa ser adicionada para que seja atingida a energia de ativação da reação, ou seja, a reação ocorre com maior facilidade. Em seu estudo, Eggum (2015) considera que um fluxo padrão de 7 m/s, em temperaturas acima de 50 °C e uma concentração de oxigênio acima de 10 ppb já é suficiente para tornar a taxa de corrosão expressivamente elevada.

O cloro é utilizado nos sistemas de injeção como desinfetante, visando evitar a corrosão microbiológica (Ossai, 2012). No entanto, a presença de resíduos de cloro faz com que a taxa de corrosão seja maior para diferentes concentrações de oxigênio dissolvido. No estudo de Fisher et al. (2016), foi visto ainda que essa presença transformou a cinética da reação mais dependente da velocidade do fluxo. Uma concentração residual de 0,5 ppm de cloro e 10 ppb de oxigênio transformaram a tolerância do fluxo (para uma mesma perda de material) de 8,17 m/s para 3,76 m/s, quando comparadas sem a presença de cloro residual. Outro fator agravante na

presença de cloro residual é a degradação do material por erosão-corrosão, comparando diferentes fluxos com diferentes concentrações de oxigênio, percebeu-se uma aproximada duplicação da taxa de corrosão em sistema com cloro residual, segundo Eggum (2015).

Além disso, foi visto que o mecanismo de formação da camada de carbonato de ferro ($FeCO_3$), camada superficial que pode ser protetora, controlando e/ou reduzindo a taxa de corrosão no aço é devido a supersaturação deste produto na corrosão por CO_2 . Na presença de O_2 , ocorre a formação de óxidos de ferro que diminuem a quantidade de ferro disponível para a formação desta camada protetora, aumentando assim as taxas de corrosão nos dutos Eggum (2015).

Ao tentar identificar quais são as ligas e os aços mais utilizados na área do petróleo e gás, pôde-se perceber que as ligas de aço inoxidável 13Cr, aço inoxidável austenítico 316L (UNS S31603) (ASS), aço inoxidável super duplex de 25% Cr (UNS S32750) (SDSS), aço inoxidável supermartensítico (SMSS) a 13% Cr (UNS S41000), aço inoxidável duplex (DSS) a 22% Cr (UNS S31803) são as mais utilizadas pelos autores analisados.

Com base no estudo da literatura foi possível comparar os diferentes níveis de concentração de oxigênio dissolvido e suas diferentes consequências em diferentes ligas resistentes a corrosão (CRAs – corrosion resistant alloys), como por exemplo, o aço inoxidável austenítico 316L (UNS S31603) (ASS) foi suscetível a corrosão por pites nas duas soluções salinas (9,6 e 61g/L íons cloreto) com 100 ppb de oxigênio dissolvido a 50 e 60°C. Contudo, aço inoxidável super duplex de 25% Cr (UNS S32750) (SDSS) foi resistente a corrosão por pite nas duas soluções de sal (101 e 151g/L íons cloreto) com 100 ppb de oxigênio dissolvido a 50 e 60°C, 10 ppb são recomendados para aço inoxidável supermartensítico (SMSS) a 13% Cr (UNS S41000), um nível abaixo de 20 ppb para aço inoxidável duplex (DSS) A 22% Cr (UNS S31803) e uma variação de 20 - 80 ppb é geralmente recomendado para o sistema de injeção de água (Eggum, 2015).

A fim de relacionar o tema com outra indústria em que as reações do sistema e a resposta dos medidores dependem de uma série de fatores semelhantes a indústria de óleo e gás, cita-se a indústria nuclear. Nesta, existe a utilização de água ultrapura, a qual contém concentrações menores de oxigênio do que na indústria de óleo e gás. Foi verificado que a concentração de oxigênio é mantida abaixo de 10 ppb no condensador principal, mas na limpeza desse condensador o crescimento de até

50 ppb de oxigênio é captada pelos medidores, segundo Honeywell (2013). Desta forma, mesmo em uma indústria onde o controle da concentração de oxigênio é mais rigorosa, ainda assim, há aumentos esporádicos na concentração de oxigênio e dificuldade para se definir a cinética da reação.

Portanto, observou-se que esta dificuldade em se prever a cinética da reação é comum em ambas as indústrias. Na indústria de óleo e gás, em que a água do mar contém uma grande quantidade de partículas dissolvidas que acabam por influenciar a reação, as vezes positivamente, as vezes negativamente, o que dificulta os pesquisadores de aprofundar os estudos. É evidente que a manutenção de uma concentração de oxigênio menor que 10 ppb é fundamental para evitar graves perdas de metal, porém sabe-se que isso nem sempre é possível, devido a problemas do sistema, desligamento rotineiro do limpador de oxigênio, falhas de equipamento, que podem levar à corrosão.

Um destes problemas foi encontrado por Eggum (2015), o qual demonstra que quando é realizada a injeção de biocida, onde o eliminador de oxigênio é impedido, o oxigênio dissolvido pode se elevar a 300 ppb. Outro problema foi visto por Qing (2017), onde no sistema de injeção de água mista (mistura de água de produção com água do mar desaerada), o eliminador de oxigênio adicionado foi insuficiente para reduzir os níveis de oxigênio dissolvido, e níveis de 50 a 500 ppb foram encontrados. Nestes casos, Qing (2017) orienta que seja selecionado um aço de maior resistência a corrosão, por exemplo, o UNS N06625, o que acaba por impactar o custo dos componentes.

A prática padrão da NACE para controle e monitoramento de corrosão em sistemas de injeção de água do mar (SP0499 – 2012) recomenda, para padrões operacionais seguros, menos de 50 ppb de oxigênio dissolvido e menos de 6m/s de velocidade de fluxo, como anteriormente citado. No estudo de Norsok (2004), foi verificado a recomendação equivalente de 50 ppb por 90% do tempo em operação e 200 ppb por 10% de seu tempo de operação em um sistema, devido aos aumentos esporádicos de concentração de oxigênio.

Desta forma, foi possível verificar que a indústria de petróleo adaptou suas estratégias para mitigar os danos causados pela corrosão por O_2 , realizando os procedimentos necessários para manter a concentração abaixo de 10 ppb. Porém o conteúdo de oxigênio dissolvido pode variar dentro de um curto período de tempo, a depender do processo e de suas características. Devido a essa variação, o controle

preciso do conteúdo de oxigênio dissolvido durante um processo experimental, ainda não foi alcançado no modelo real e prático, visto a complexidade dos fatores ambientais e operacionais envolvidos. Desta forma, provavelmente, a indústria opta por utilizar valores baixos (10 ppb) visando precaver o processo de corrosão, até que novos estudos para testar os limites se desenvolvam.

Nestes estudos, seria necessário visar um modelo mecanicista e um fator de escala que fosse capaz de aproximá-lo de um modelo experimental (empírico). Para tal, o modelo semiempírico começa como mecanicista, porém em seguida, é modificado através do uso de coeficientes para coincidir com dados experimentais ou de campo. Modelos semiempíricos levam a uma compreensão mais profunda do efeito de todos os parâmetros que afetam a corrosão e que permitem que os consultores forneçam melhores conselhos e os operadores tomem melhores decisões sobre a integridade do sistema (Eggum, 2015).

7 CONCLUSÃO

Acerca de todos os dados levantados nesta monografia, pode-se instigar que o motivo pelo qual a indústria de óleo e gás prevê controlar o oxigênio em 10 ppb seja visando a precaução e a mitigação da corrosão dos materiais utilizados para revestimento dos dutos. Sendo assim, a indústria em questão utiliza uma abordagem mais conservadora para especificar o limite superior de 10 ppb de oxigênio dissolvido, que é usado como regra geral na seleção de materiais e na avaliação de desempenho, pois ela está baseada em modelos mecanicistas (teóricos), visados na literatura. Porém, foi visto que é muito provável que ocorram violações intermitentes do limite superior em diversas etapas do serviço, como o processo de injeção de inibidor, que pode introduzir oxigênio ao sistema, desligamento rotineiro do equipamento removedor de oxigênio, ou falhas do maquinário.

Pode-se entender que fatores adversos de difícil controle como temperatura, salinidade, uso de cloro potencializam a corrosão. Além disso, deve-se considerar que na indústria de óleo e gás, lidamos com elevados fluxos e por isso, até mesmo a baixa contaminação pode ser responsável por um efeito deletério intensificado do oxigênio. Somando a estes pontos, a injeção de água apresenta uma porção de cloro residual, que por sua vez possui a capacidade de potencializar a corrosão, portanto, entende-se que seja mais vantajoso deixar uma quantidade menor de oxigênio no sistema. Outro fator a ser considerado é a corrosão por CO_2 , que é influenciada pela presença do oxigênio, o qual atua impedindo a reação química responsável pela formação da camada protetora em dutos.

Logo, estudos para testar os limites (O_2) ainda parecem ser tema de debate, devido a complexibilidade dos fatores operacionais e ambientais. Sendo assim, precisa-se de novos trabalhos futuros para definir limites de concentração de oxigênio para diferentes ligas, e para isso precisam ser usados diversos tipos de medidores em diversas regiões do sistema e de preferência em condições práticas de produção, devido a alta complexidade de simular condições iguais as reais.

8 REFERENCIAS

1. AJEEL, Sami, AHMED, Mohammed Abdullatef: **Study synergy effect on erosion-corrosion in oil and gas pipelines.** *Engng and Technol*, 2008.
Disponível em: <
https://www.researchgate.net/publication/320613037_Study_Synergy_Effect_on_Erosion-Corrosion_in_Oil_Pipes> Acesso em: 02/05/2020 [online]
2. BAKER, M. J: **Stress corrosion cracking study**, 2004. Disponível em :
<http://www.polyguardproducts.com/products/pipeline/TechReference/SCCReport-FinalReportwithDatabase.pdf> Acesso em : 02/05/2020 [online]
3. BRONDEL D, et al: **Corrosion in the oil industry.** *Oilfield Rev*, 1994.
Disponível em: < <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/7250265>> Acesso em: 05/02/2020 [online]
4. De MELO, Felipe A. C.; FILHO, Severino. L.U **Estudo do processo de corrosão de aço carbono exposto a misturas de petróleo e águas salinas**, UFPE, 2017.
Disponível em: <https://www.ufpe.br/documents/616030/926745/Estudo_processo_a%C3%A7o.pdf/2629a050-78ff-4beb-9be8-ed56de972842> Acesso em: 16/08/2020 [online]
5. DUNLOP A, et al: **Fundamental considerations in sweet gas well corrosion. 1st edition.** *Houston: NACE*; 1984 Disponível em: <
<https://www.bcin.ca/bcin/detail.app?id=149293>> Acesso em: 05/05/2020 [online]
6. EGGUM, Troy et al. **Comprehensive Approach to Oxygen Analysis of Water Injection Systems**, *National Association of Corrosion Engineers; – Conference Paper*, Texas, 2015. Disponível em :< <https://www.onepetro.org/conference-paper/NACE-2015-5962>> Acesso em: 25/04/2020 [online]
7. FERREIRA, Lilian R. M. et al. **A formação da camada protetora de FeCO_3 e o controle da corrosão por CO_2 em condições de fluxo turbulento.** *Quím. Nova*, São Paulo, 2016. Disponível em
<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422016000901027&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 02/09/20 [online]
8. FISCHER, K.P. et al, “**Optimal Selection of Materials for Seawater Injection Systems Testing in Deoxygenated Seawater,**” *Corrosion*, 1996.
Disponível em: <https://www.asminternational.org/home/-/journal_content/56/33542825/NACE1996CP96593/PUBLICATION-CONFERENCEPAPER-TEMPLATE> Acesso em: 16/08/2020 [online]

9. FORCE, **RBI of Topside Equipment**. FORCE Technology, 2011 Disponível em: https://www.oceanologyinternational.com/__novadocuments/427515?v=636512665742730000 Acesso em :12/05/2020 [online]
10. FRANK, N. SPELLER, B.A.: **Control of corrosion of Deactivation of Water**. *Journal of Franklin Institute*, 1922. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016003222905332> Acesso em: 21/06/2020 [online]
11. FULLER, E. C.; CRIST, R. H. **Rate of oxidation of Sulfite Ions by Oxygen**, *Journal of the American Chemical Society*, 1941. Disponível em :< <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01851a041> > Acesso em: 02/09/20 [online]
12. GATES, G.P.L, PARENT, C.F: **Water quality control presents challenge in giant Wilmington Field**. *Oil Gas*, v. 2, p. 32-388, 1976.
13. HASSANI, S. et al: **Flow loop study of NaCl concentration effect on erosion corrosion of carbon steel in CO₂ saturated systems**. *Corrossion*, 2012. Disponível em: < <https://www.corrosionjournal.org/doi/abs/10.5006/1.3683229> > Acesso em: 02/05/2020 [online]
14. HEIDERSBACH, Robert. (2011). **In Metallurgy and Corrosion Control in Oil and Gas Production**. *Corrosive Environments* <<https://doi.org/10.1002/9780470925782.ch3>>[online]
15. HONEYWELL, **Power Plant Chemistry Measurement Advancements: Oxidation Reduction Potencial**, – *Industrial Automation and Control Solutions from Honeywell*, 2013 Disponível em :< <https://www.honeywellprocess.com/library/marketing/notes/power-plant-chemistry-measurement-advancements-orp.pdf> > Acesso em: 12/05/2020 [online]
16. HUDGINS Charles. M: **A review of corrosion problems in the petroleum industry**. *Mater Prot* 1969 Disponível em :<<https://chemport.cas.org/cgi-bin/sdcgi?APP=ftslink&action=reflink&origin=npg&version=1.0&coi=1%3ACAS%3A528%3ADyaF1MXmvFOktA%3D%3D&md5=f57d95d41dfca413c5d5f31444f701d7> > Acesso em: 05/02/2020 [online]
17. KERMANI M.B, SMITH, L.M: **CO₂ corrosion control in oil and gas production: design considerations**. London: *The Institute of Materials, European Federation of Corrosion Publications*; 1997. [online]

18. KERMANI, M.B, HARROP.D: **The impact of corrosion on the oil and gas industry.** *Production Facilities*; 1996. Disponível em: < <https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-29784-PA> > Acesso em: 02/05/2020 [online]
19. LASEBIKAN, B. **A hydrogen sulphide on ammonium bisulphite when used as an oxygen scavenger in aqueous solutions.** *Corrosion Science*, 2011. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0010938X11004240> > Acesso em :16/08/2020 [online]
20. LAZAR. I, **Constantinescu P: Field trials results of microbial enhanced oil recovery In Microbes and oil recovery.** *Bioresources Publications*; 1985. Disponível em:< <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/3153592/>> Acesso em: 02/05/20[online]
21. Liu, Zhi-yong, et al. **Effect of Dissolved Oxygen on Stress Corrosion Cracking of X70 Pipeline Steel in Near-Neutral pH Solution.** *Corrosion NATE INTERNATIONAL*. p.201-455, 2010. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/250395333_Effect_of_Dissolved_Oxygen_on_Stress_Corrosion_Cracking_of_X70_Pipeline_Steel_in_Near-Neutral_pH_Solution> Acesso em: 09/10 [online]
22. MARTIN, R.L: **Use of electrochemical methods to evaluate corrosion inhibitors under laboratory and field condition.** *Manchester: UMIST conference of electrochemical techniques*; 1982. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376736106800208>> Acesso em: 02/05/2020 [online]
23. MOZART, Patricia Camelo. **Formação da camada de carbonato de ferro(feco3) na corrosão com dióxido de carbono (CO₂)- departamento de engenharia química e de materiais- PIPIC**, v. 2, p. 7-76 ,2015 Disponível em: http://www.puc-rio.br/pibic/relatorio_resumo2016/relatorios_pdf/ctc/DEQM/DEQM-Patricia%20Camelo%20Mozart.pdf> Acesso em: 21/06/2020 [online]
24. NALLI, K. Appendix VI: **Corrosion and Its Mitigation in the Oil and Gas Industries.** *In Process Plant Equipment*, 2012. <https://doi.org/10.1002/9781118162569.app6>.
25. NORSOK, **Material Selection.** *Standards Norway*, 2004 Disponível em :<https://www.standard.no/en/webshop/norsok/?gclid=EAlaIQobChMIsJ_AnMn>

- n7AIVUgWRCh1z7wTxEAAYASAAEgLe9PD_BwE#.X6HtolhKgy0> Acesso em: 06/07/2020 [online]
26. OSSAI, C.I: **Advances in asset management techniques: an overview of corrosion mechanisms and mitigation strategies for oil and gas pipelines**, *ISRN Corro*, 2012. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/258404050_Advances_in_Asset_Management_Techniques_An_Overview_of_Corrosion_Mechanisms_and_Mitigation_Strategies_for_Oil_and_Gas_Pipelines> Acesso em: 02/05/2020 [online]
 27. OXFORD, W.F, FOSS, R.E: **Corrosion of oil and gas well equipment**. 87th edition. Division of Production, American Petroleum Institute; Dallas, 1958. [online]
 28. PANOSSIAN, Zehbour; SANTOS, Celia Aparecida Lino. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**, 1.ed. *Instituto de Pesquisas Tecnológicas*, – São Paulo: 1993. Disponível em :< <https://www.docsity.com/pt/corrosao-em-materiais-metalicos-na-industria-quimica/4977508/>> Acesso em: 12/05/2020 [online]
 29. Popoola, L.T., Grema, A.S., Latinwo, G.K. *et al.* **Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation**. *Int J Ind Chem* v. 3, p. 129-137, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/2228-5547-4-35> Acesso em 02/09/2020 [online]
 30. PYE, David J.: **Chemical Fixation of Oxygen**, *Water Works Assn*, 1947. Disponível em <https://awwa.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/j.1551-8833.1947.tb20594.x>>: Acesso em: 02/09 [online]
 31. QING, Lu, **Determining the Dissolved Oxygen (DO) Concentration Limit in Saline Solutions for Safe Operation of Corrosion Resistant Alloys (CRA)**, *National Association of Corrosion Engineers; Conference Paper*, 2017. Disponível em:< <https://store.nace.org/determining-the-dissolved-oxygen-do-concentration-limit-for-safe-operation-of-cras-in-saline-solut>> Acesso em:02/09/20 [online]
 32. QUINTELA, Raíssa Victor, **CORROSÃO POR CO₂** – *Departamento de engenharia química e de materiais*,2010. Disponível em: < http://www.puc-rio.br/pibic/relatorio_resumo2017/relatorios_pdf/ctc/DEQM/DEQM-Ra%C3%ADssa_Quintela.pdf> Acesso em:21/08/2020 [online]
 33. RAY, J.D, et al **Use of reactive iron oxide to remove H₂S from drilling fluid**. 53rd *Annu. Fall Tech. Conf. of AIME*; 1978. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/JOURNAL-PAPER/SPE-7498-PA>> ACESSO EM :05/05/2020 [online]

34. ROBERGE, Pierre. R: **Corrosion Inspection and Monitoring**. *John Wiley & Sons*, 2007. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=42jC6uy-> > Acesso em :02/05/2020 [online]

35. ROBERGE, Pierre. R: **Handbook of corrosion engineering**, *McGraw-Hill*; NY, 2000. Disponível em : <<https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9780071750370> > Acesso em :02/05/2020[online]

36. SIMBOLON, Fery. **Master in Offshore Technology Specialization in Risk Management**. *University of Stavanger. Faculty of Science and Technology*; v.5, p.220-331, 2012. Disponível em: <https://corporater.com/en/risk-management-system-nordics/?cmc=ga_nord_risk3&gclid=EAlaQobChMI-aHaqpDI7AIVioORCh235g9aEAAYASAAEgJf9vD_BwE > Acesso em:21/06/2020 [online]

37. SINGER, M.E: **Microbial biosurfactants**. *In Microbes and oil recovery. Bioresources Publications*; 1985. [online]

38. SNAVELLY, E.S Jr **Chemical Removal of Oxygen from Natural Waters**, *Journal of Petroleum Technology*, 1971. Disponível em:< <https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-3262-PA> > Acesso em: 05/06/2020[online]

39. SONG, Y et al. **Effect of O₂ and Temperature on Sour Corrosion**, *Corrosion Journal*, 2012. Disponível em :< <https://corrosionjournal.org/doi/abs/10.5006/0341?journalCode=corr> > Acesso em:13/06/2020 [online]

40. WEEKS, John R. Weeks, VYAS, Brijesh, ISAACS Hugh S., **Environmental factors influencing stress corrosion cracking in boiling water reactors**, *Corrosion Science*, v. 25, n.8–9, p. 757-768, 1985. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/250395333_Effect_of_Dissolved_Oxygen_on_Stress_Corrosion_Cracking_of_X70_Pipeline_Steel_in_Near-Neutral_pH_Solution > [online] Acesso em:09/09/2020 [online]

41. WEETER, R.F: **Desorption of oxygen from water using natural gas for counter-current stripping**. *J Petrol Technol*, 1965. Disponível em<. <https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-933-PA> > Acesso em :13/10/2020 [online]

42. WILHELM, S.M, KANE, R.D: **Status report: corrosion resistant alloys.** *Petrol Engng Int* 1987. [online]
43. WINKELMANN, D.: **"The Electrochemical Measurement of the Rate of Oxidation of Na₃O, Dissolved Oxygen,** p. 127-321,1995. [online]
44. **World Corrosion Organization (WCO)-** Now is the Time, 2019. Disponível em: <https://corrosion.org/Corrosion+Resources/Publications/_/nowisthetime.pdf> Acesso em:13/06 [online]
45. YONG, Y.Z. LIN, J.J. Liu, **Flow corrosion dynamic model of duplex stainless steel in pipe flow system.** *Chemical industry and engineering*, p. 221-222, 2002. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/289894274_Flow-induced_corrosion_kinetics_model_of_duplex_stainless_steel_in_flow_loop_system>Acesso em: 13/06/2020 [online]
46. YUE, Xiaoqui et al, **Effect of Traces of Dissolved Oxygen on the Passivation Stability of Super 13Cr Stainless Steel Under High CO₂/H₂S Conditions.** *International Journal of Electrochemical Science*; 2017. Disponível em :< <http://www.electrochemsci.org/papers/vol12/120807853.pdf>> Acesso em: 02/09/20 [online]
47. ZHEN LI et al -**The Influence of Critical Flow Velocity on Corrosion of Stainless Steel**-*Journal of Failure Analysis and Prevention*, 2017. Disponível em: < https://www.researchgate.net/publication/320437964_The_Influence_of_Critical_Flow_Velocity_on_Corrosion_of_Stainless_Steel> Acesso em: 20/06/2020 [online]



Corrosão pelo O_2 na Área de Óleo e Gás: Discussão Sobre o Valor Limiar de Contaminação

Bruno Secassi Caltabellotta

Orientador: Prof. Dr. Jean Vicente Ferrari

Artigo Sumário referente à disciplina PMI1096 – Trabalho de Formatura para Engenharia de Petróleo II

Este artigo foi preparado como requisito para completar o curso de Engenharia de Petróleo na Escola Politécnica da USP.

Template versão 2018v11.

Resumo

Revisões sistemáticas da literatura e estudos sobre corrosão estão se tornando cada vez mais comuns na Engenharia de Petróleo e, portanto, torna-se ainda mais importante buscar a confiabilidade de tais estudos. O objetivo deste trabalho é apresentar a análise de estudos publicados sobre o processo de corrosão pelo O_2 na área de óleo e gás, para assim avaliar a confiabilidade do valor limiar de 1-10 ppb de contaminação, valor este adotado como senso comum dentro da área, bem como apontar alguns desafios relacionados a este tema na Engenharia de Petróleo. A pesquisa é baseada na análise aprofundada de publicações como papers, artigos científicos, banners e outros materiais que abordam o tema em questão. Verificou-se neste trabalho a influência de diversos fatores influenciadores na corrosão por O_2 e buscou-se discutir acerca do valor limiar de contaminação, ou seja, máxima tolerância a concentração de oxigênio para que o processo apresente mínima corrosão causada por ele. A partir dos resultados analisados podemos concluir que, embora estudos de corrosão sejam importantes, a não-sistematização dos procedimentos experimentais ou de estudos simulados dificulta a comparação dos resultados, além do fato de que parâmetros operacionais de campo podem alternar de maneira imprevisível. Pôde-se também encontrar questões que precisam ser mais aprofundadas futuramente, para que assim, seja possível transformar uma situação teórica o mais próximo possível de uma situação real.

Palavras-chave: corrosão, O_2 , valor limiar, Engenharia de Petróleo.

Abstract

Systematic reviews of the literature and studies on corrosion are becoming increasingly common in Petroleum Engineering and, therefore, it becomes even more important to pursue these analyzes. This work presents an analysis of the literary references on the process of corrosion by O_2 in the oil and gas area, to evaluate the limit values of 1-10 ppb of contamination (value adopted as common sense in the area), as well to point out some challenges related to this theme in Petroleum Engineering. The research is based on the in-depth analysis of publications, such as papers, scientific articles, banners, and other materials that address the topic in question. It was verified that despite the studies referenced the same theme, there are a series of disparities when dealing with such a relevant and recurring subject today. From the results analyzed, we can conclude that, although corrosion studies are important, we cannot always fully use their results, as each study considers the specific and theoretical conditions for its tests, meanwhile, the reality has characteristics that can alternate from unpredictable way. You can also find the questions that need to be further investigated in the future, so that it is possible to get as close as possible to a hypothetical situation that is as close as possible to a real situation.

Keywords: corrosion, threshold value, O_2 , Petroleum Engineering.

1. Introdução

A corrosão dos metais ocorre rotineiramente nas tubulações e equipamentos da indústria de petróleo, devido às reações de oxirredução entre os metais e outros agentes do processo, que acontece devido aos diferentes potenciais de redução entre eles. Atualmente, a economia está cada vez mais competitiva entre seus diversos setores. Assim, muitas empresas buscam vantagens que as diferenciem do resto do mercado. Entende-se que para as empresas continuarem aumentando suas margens de lucro, várias medidas podem e devem ser tomadas. Neste aspecto, têm-se que a redução de custos é de suma relevância segundo Simbolon (2012), e podem ser realizadas incluindo as técnicas e materiais para proteção e prevenção contra a corrosão.

Um dos estudos publicados no congresso nacional realizado pela WCO (World Corrosion Organization), demonstrou que para o ano de 2012, o valor gasto com corrosão foi de aproximadamente 3% do PIB mundial, superando a marca de 2,2 trilhões de dólares (WCO, 2019). Em todas as fases de produção de óleo e gás, como na injeção, extração, refino, transporte e estocagem, percebe-se que os equipamentos sofrem ataques constantes de corrosão. Essa indústria possui uma grande variedade de ambientes corrosivos, segundo Lasebikan (2011). Considerando esse gasto com perdas relativas à corrosão e seu impacto econômico, é de extrema importância estudar métodos de controle e mitigação da corrosão.

Entre os diversos agentes causadores de corrosão pode-se citar o CO_2 (gás carbônico), o H_2S (sulfeto de hidrogênio), o O_2 (oxigênio), que são influenciados pelo fluxo, salinidade, liga metálica e temperatura, segundo Eggum (2015). A corrosão por CO_2 (dióxido de carbono) é um dos maiores problemas encontrados na indústria do petróleo. O CO_2 seco não apresenta características corrosivas, porém, ao se dissolver em água, forma o H_2CO_3 (Ácido Carbônico). O ácido na forma aquosa dissociado, ao entrar em contato com superfícies metálicas desencadeia reações eletroquímicas que abrangem a dissolução anódica do metal e a evolução catódica do hidrogênio provocando a corrosão (Quintela, 2010). Ambos CO_2 e H_2S são fatores preocupantes na produção de óleo e gás, ou seja, na extração, já que podem estar presentes em altas concentrações nos reservatórios, especialmente o CO_2 . Já o O_2 é o principal agente causador de corrosão durante operações de injeção, prejudicando diretamente a vida útil de tubulações e equipamentos destes cenários, e, será o objeto principal de estudo deste presente trabalho.

A indústria de óleo e gás assume valores e medidas para estabelecer padrões de análises para a tomada de decisões. Um exemplo de padrão adotado na área de prevenção de corrosão, é o limite de concentração de oxigênio dissolvido em água utilizado para a escolha dos materiais mais apropriados. O valor de concentração de oxigênio dissolvido selecionado pelo mercado abrange a faixa de 1-10 ppb (parte por bilhão), segundo Qing (2017). Levando em consideração os altos custos para realização das operações de sequestro do oxigênio, a literatura busca desenvolver ferramentas que auxiliem a fundamentar este valor limiar de contaminação por O_2 , uma vez que é o mais utilizado.

Tendo em vista os aspectos mencionados anteriormente, formaram-se os objetivos do trabalho. O objetivo geral consiste em apresentar uma discussão a respeito do limite do oxigênio dissolvido na indústria do petróleo. Contudo, a fim de fornecer um resultado mais eficiente a este objetivo geral, outros objetivos mais específicos também foram delineados. Os métodos procederam-se a partir de uma revisão sistemática da literatura por meio de pesquisa bibliográfica de obras e artigos publicados no período de 1903 a 2017, utilizando as bases de dados ScienceDirect, OnePetro, Medline, Lilacs, SciELO.

Com isso, a pesquisa em questão, inicia-se abordando a corrosão na indústria de óleo e gás e o efeito do oxigênio neste processo, segue pela análise da literatura a qual retrata principalmente os agentes influenciadores do limite de oxigênio dissolvido e os seus desafios na indústria de petróleo. Finalmente, dado os conceitos praticados hoje pelas empresas, a necessidade de reconhecer os prós e contras em torno deste tema, faz-se necessário. Desta forma, este trabalho de conclusão de curso tem como base a seguinte questão: Quais os fundamentos para a concentração adotada e a importância dos limites do valor de oxigênio dissolvido, aplicados pela indústria do óleo e do gás? Acredita-se como uma possível hipótese, que essa seja uma medida crucial, onde as empresas passam a investir na redução da corrosão, visando

usufruir de alguns benefícios desta estratégia posteriormente, a qual em longo prazo poderá proporcionar aos tubos e equipamentos uma vida de útil mais prolongada, e conseqüentemente diminuir as despesas com manutenção e/ou troca de tubos e equipamentos.

2. Metodologia

Para formulação deste trabalho, buscou-se definições, conceitos e pesquisas visando embasar o tema “corrosão pelo O_2 na área de óleo e gás: discussão sobre o valor limiar de contaminação”. É um trabalho de revisão sistemática das literaturas e dos fundamentos presentes nas diferentes referências acerca do tema da corrosão por O_2 . Para tal, analisou-se artigos publicados de 1903 a 2017, utilizando as bases de dados ScienceDirect, OnePetro, SciELO, entre outras.

Desta forma, a pesquisa em questão, inicia-se abordando a corrosão na área de óleo e gás, o efeito do oxigênio neste processo e segue para análise da literatura a qual aborda principalmente o limite de oxigênio dissolvido e os seus desafios na indústria, verificando como o fluxo, a salinidade, a liga metálica e a temperatura influenciam neste valor. Finalmente, dado os conceitos praticados hoje pelas empresas, é possível entender a necessidade de aprofundar os estudos neste tema, o qual tem grande potencial para diminuir gastos e aumentar lucros, à longo prazo.

A seguir, o esquema de alguns temas chaves buscados nas pesquisas, sempre buscando identificar o papel da contaminação do oxigênio nos resultados obtidos, verificando como cada fator influencia na corrosão causada pelo O_2 :

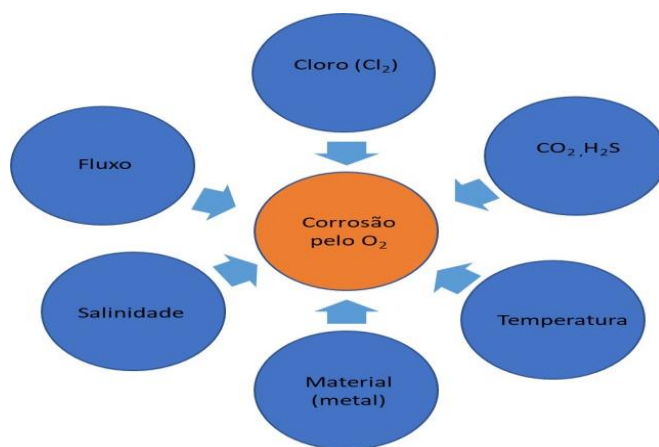


Figura 1. Esquema dos temas abordados.

3. Discussão

Visando relacionar as presenças do cloro (Cl_2), do fluxo, da salinidade, da temperatura e do tipo de material (liga) com suas respectivas influências diretas no limiar de concentração de oxigênio, presente no processo de injeção na indústria de óleo e gás, foram analisados diversos artigos, revistas, *papers*, buscando fazer uma ordem cronológica a fim de chegar em um modelo final.

Na busca pelos efeitos causados pelo fluxo, descobriu-se que devido ao aumento da tensão de cisalhamento na parede de tubos, é gerado uma quebra dos filmes passivos, expondo o material no meio corrosivo, o que leva ao aumento de corrosão. Segundo dados da NACE (National Association of Corrosion Engineers) utilizou-se uma prática padrão (SP0499 – 2012) onde, para sistemas operacionais

seguros, utiliza-se velocidade de fluxo abaixo de 6 m/s. Após os estudos de Eggum (2015) e Li et al. (2017) foi possível correlacionar os valores de taxa de corrosão, velocidade do fluxo e concentração de oxigênio, em que observou-se que abaixo de 10 ppb de oxigênio dissolvido, uma ampla gama de taxas de fluxo (1 - 10 m/s) são aceitáveis e gera taxas de corrosão baixas e moderadas, e acima de 50 ppb quase qualquer taxa de fluxo razoável gera corrosão severa.

A temperatura possui uma relação diretamente proporcional aos níveis de corrosão, isso devido ao aumento na taxa de difusão de oxigênio para a superfície, o que torna menor a quantidade de energia que precisa ser adicionada para que seja atingida a energia de ativação da reação, ou seja, a reação ocorre com maior facilidade (Eggum, 2015).

O cloro é utilizado nos sistemas de injeção como desinfetante, visando evitar a corrosão microbiológica (Ossai, 2012), no entanto, a presença de resíduos de cloro faz com que a taxa de corrosão seja maior para diferentes concentrações de oxigênio dissolvido. No estudo de Fisher et al. (2016), foi visto ainda que essa presença transformou a cinética da reação mais dependente da velocidade do fluxo, uma concentração residual de 0,5 ppm de cloro e 10 ppb de oxigênio transformaram a tolerância do fluxo (para uma mesma perda de material) de 8,17 m/s para 3,76 m/s, quando comparadas sem a presença de cloro residual. Outro fator agravante na presença de cloro residual é a degradação do material por erosão-corrosão, comparando diferentes fluxos com diferentes concentrações de oxigênio, percebeu-se uma aproximada duplicação da taxa de corrosão em sistema com cloro residual, segundo Eggum (2015).

Além disso, foi visto que o mecanismo de formação da camada de carbonato de ferro ($FeCO_3$), camada superficial que pode ser protetora, controlando e/ou reduzindo a taxa de corrosão no aço é devido a supersaturação na corrosão por CO_2 , essa supersaturação condiciona a formação deste produto. Na presença de O_2 , ocorre a formação de óxidos de ferro que diminuem a quantidade de ferro disponível para a formação desta camada protetora, aumentando assim as taxas de corrosão nos dutos Eggum (2015).

Ao tentar identificar quais são as ligas e os aços mais utilizados na área do petróleo e gás, pôde-se perceber que as ligas de aço inoxidável 13Cr, aço inoxidável austenítico 316L (UNS S31603) (ASS), aço inoxidável super duplex de 25% Cr (UNS S32750) (SDSS), aço inoxidável supermartensítico (SMSS) a 13% Cr (UNS S41000), aço inoxidável duplex (DSS) A 22% Cr (UNS S31803) são as mais utilizadas pelos autores analisados.

Com base no estudo da literatura foi possível comparar os diferentes níveis de concentração de oxigênio dissolvido e suas diferentes consequências em diferentes ligas resistentes a corrosão (CRAs – corrosion resistant alloys), como por exemplo, o aço inoxidável austenítico 316L (UNS S31603) (ASS) foi suscetível a corrosão por pites nas duas soluções de sal (9,6 e 61g/L íons cloreto) com 100 ppb de oxigênio dissolvido a 50 e 60°C. Contudo, aço inoxidável super duplex de 25% Cr (UNS S32750) (SDSS) foi resistente a corrosão por pite nas duas soluções de sal (101 e 151g/L íons cloreto) com 100 ppb de oxigênio dissolvido a 50 e 60°C, 10 ppb são recomendados para aço inoxidável supermartensítico (SMSS) a 13% Cr (UNS S41000), um nível abaixo de 20 ppb para aço inoxidável duplex (DSS) A 22% Cr (UNS S31803) e uma variação de 20 - 80 ppb é geralmente recomendado para o sistema de injeção de água (Eggum, 2015).

A fim de relacionar o tema com outra indústria em que as reações do sistema e a resposta dos medidores dependem de uma série de fatores semelhantes a indústria de óleo e gás, encontrou-se a indústria nuclear. Nesta, existe a utilização de água ultrapura, a qual contém concentrações menores de oxigênio do que na indústria de óleo e gás. Foi verificado que a concentração de oxigênio é mantida abaixo de 10 ppb no condensador principal, mas na limpeza desse condensador o crescimento de até 50 ppb de oxigênio é captada pelos medidores, segundo Honeywell (2013). Desta forma, mesmo em uma indústria onde o controle da concentração de oxigênio é mais rigorosa, ainda assim, há aumentos esporádicos na concentração de oxigênio e dificuldade para se definir a cinética da reação.

Portanto, observou-se que esta dificuldade em se prever a cinética da reação é comum em ambas as indústrias. É evidente que a manutenção de uma concentração de oxigênio menor que 10 ppb é fundamental para evitar graves perdas de metal, porém sabe-se que isso nem sempre é possível, devido a problemas do sistema, desligamento rotineiro do limpador de oxigênio, falhas de equipamento, que podem

levar à corrosão.

Desta forma, foi possível verificar que a indústria de petróleo adaptou suas estratégias para mitigar os danos causados pela corrosão por O_2 , realizando os procedimentos necessários para manter a concentração abaixo de 10 ppb. Porém o conteúdo de oxigênio dissolvido pode variar dentro de um curto período de tempo, a depender do processo e de suas características. Devido a essa variação, o controle preciso do conteúdo de oxigênio dissolvido durante um processo experimental, ainda não foi alcançado no modelo real e prático, visto a complexidade dos fatores ambientais e operacionais envolvidos. Sendo assim, a indústria prefere utilizar valores baixos (10 ppb) visando precaver o processo de corrosão, até que novos estudos para testar os limites se desenvolvam.

Nestes estudos, seria necessário visar um modelo mecanicista e um fator de escala que fosse capaz de aproximá-lo de um modelo experimental (empírico). Para tal, o modelo semiempírico começa como mecanicista, porém em seguida, é modificado através do uso de coeficientes para coincidir com dados experimentais ou de campo. Modelos semiempíricos levam a uma compreensão mais profunda do efeito de todos os parâmetros que afetam a corrosão e que permitem que os consultores forneçam melhores conselhos e os operadores tomem melhores decisões sobre a integridade do sistema.

4. Conclusão

Acerca de todos os dados levantados nesta monografia, pode-se instigar que o motivo pelo qual a indústria do óleo e do gás prevê controlar o oxigênio em 10 ppb seja visando a precaução e a mitigação da corrosão dos materiais utilizados para revestimento dos dutos. Sendo assim, a indústria em questão utiliza uma abordagem mais conservadora para especificar o limite superior de 10 ppb de oxigênio dissolvido, que é usado como regra geral na seleção de materiais e na avaliação de desempenho, pois ela está baseada em modelos mecanicistas (teóricos), visados na literatura. Porém, foi visto que é muito provável que ocorram violações intermitentes do limite superior em diversas etapas do serviço, como o processo de injeção de inibidor, que pode introduzir oxigênio ao sistema, desligamento rotineiro do equipamento removedor de oxigênio, ou falhas do maquinário.

Pode-se entender que fatores adversos de difícil controle como temperatura, salinidade, uso de cloro potencializam a corrosão. Além disso, deve-se considerar que na indústria do óleo e do gás, lidamos com elevados fluxos e por isso, até mesmo a baixa contaminação pode ser responsável por um efeito *booster* do oxigênio. Somando a estes pontos, a injeção apresenta a porção de cloro, que por sua vez possui a capacidade de potencializar a corrosão, portanto, entende-se que seja mais vantajoso deixar uma quantidade menor de oxigênio no sistema. Outro fator a ser considerado é a corrosão por CO_2 , que é influenciada pela presença do oxigênio, o qual atua impedindo a reação química responsável pela formação da camada protetora em dutos.

Logo, estudos para testar seus limites (O_2) ainda permanecem sem solução, devido a complexibilidade dos fatores operacionais e ambientais. Sendo assim, precisa-se de novos trabalhos futuros para definir limites de concentração de oxigênio para diferentes ligas, e para isso precisam ser usados diversos tipos de medidores em diversas regiões do sistema e de preferência em condições práticas de produção, devido a alta complexidade de simular condições iguais as reais.

5. Referências

1. EGGUM, Troy et al. **Comprehensive Approach to Oxygen Analysis of Water Injection Systems**, National Association of Corrosion Engineers;– *Conference Paper*, Texas, v. 705, p. 306–321, 2015. Disponível em :<
<https://www.onepetro.org/conference-paper/NACE-2015-5962>> Acesso em:25/04/2020 [online]
2. LASEBIKAN, B. **A hydrogen sulphide on ammonium bisulphite when used as an oxygen scavenger in aqueous solutions**.*Corrosion Science*, v. 5, p. 222–311, 2011. Disponível em: <

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S4240>> Acesso em :16/08/2020 [online]

3. OSSAI, C.I: **Advances in asset management techniques: an overview of corrosion mechanisms and mitigation strategies for oil and gas pipelines**, ISRN Corro, 2012. Disponível em :
<https://www.researchgate.net/publication/258404050_Advances_in_Asset_Management_Techniques_An_Overview_of_Corrosion_Mechanisms_and_Mitigation_Strategies_for_Oil_and_Gas_Pipelines> Acesso em: 02/05/2020 [online]
4. QING, Lu , **Determining the Dissolved Oxygen (DO) Concentration Limit in Saline Solutions for Safe Operation of Corrosion Resistant Alloys (CRA)**, *National Association of Corrosion Engineers*; Conference Paper, p. 6–32, 2017. Disponível em:< <https://store.nace.org/determining-the-dissolved-oxygen-do-concentration-limit-for-safe-operation-of-cras-in-saline-solut>> Acesso em:02/09/20 [online]
5. QUINTELA, Raíssa Victor, **CORROSÃO POR CO₂** – *Departamento de engenharia química e de materiais*,2010. Disponível em : ,< http://www.puc-rio.br/pibic/relatorio_resumo2017/relatorios_pdf/ctc/DEQM/DEQM-Ra%C3%ADssa_Quintela.pdf> Acesso em:21/08/2020 [online]
6. SIMBOLON, Fery. **Master in Offshore Technology Specialization in Risk Management**. *University of Stavanger. Faculty of Science and Technology*; . 2012. Disponível em: <https://corporater.com/en/risk-management-system-nordics/?cmc=ga_nord_risk3&gclid=BwE > Acesso em:21/06/2020 [online]
7. ZHEN LI et al -**The Influence of Critical Flow Velocity on Corrosion of Stainless Steel**-*Journal of Failure Analysis and Prevention*, p. 21-22, 2017. Disponível em : < https://www.researchgate.net/publication/320437964_The_Influence_of_Critical_Flow_Velocity_on_Corrosion_of_Stainless_Steel> Acesso em: 20/06/2020 [online]