

ROBERTO SHIMABUKO

**ANÁLISE DOS FENÔMENOS DE CORROSÃO E INCRUSTAÇÃO:
USO DO MODELO DE ODDO-TOMSON DE INCRUSTAÇÃO POR
CACO₃ COM UTILIZAÇÃO DOS PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM
A CORROSÃO POR CO₂**

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

SANTOS

2021

ROBERTO SHIMABUKO

**ANÁLISE DOS FENÔMENOS DE CORROSÃO E INCRUSTAÇÃO:
USO DO MODELO DE ODDO-TOMSON DE INCRUSTAÇÃO POR
CACO₃ COM UTILIZAÇÃO DOS PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM
A CORROSÃO POR CO₂**

**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: Fenômenos
químicos da indústria de óleo e gás**

Orientador: Prof. Dr. Jean Vicente Ferrari

SANTOS

2021

FICHA CATALOGRÁFICA

Shimabuko, Roberto

ANÁLISE DOS FENÔMENOS DE CORROSÃO E INCRUSTAÇÃO:
USO DO MODELO DE ODDO-TOMSON DE INCRUSTAÇÃO POR
CACO₃ COM UTILIZAÇÃO DOS PARÂMETROS QUE
INFLUENCIAM A CORROSÃO POR CO₂ / R. Shimabuko -- São
Paulo, 2021.

51 p.

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

1.Fenômenos químicos da indústria de óleo e gás I.Universidade de
São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas
e de Petróleo II.t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha Família e a meus Mestres.

RESUMO

A corrosão e a incrustação são fenômenos químicos presentes na indústria de óleo e gás. Os problemas causados por esses fenômenos impactam diretamente o fluxo de caixa de empresas do setor, pois, caso não sejam previstos e mitigados, podem causar sérios prejuízos. Visto a importância de seu estudo, existe vasta literatura acadêmica que analisa cada um destes fenômenos separadamente.

Este trabalho de conclusão reúne dados de taxa de corrosão por dióxido de carbono (CO_2) retirados de trabalhos com foco em corrosão. Os parâmetros experimentais desses trabalhos são utilizados como dados de *input* para o cálculo do índice de Oddo-Tomson, que está relacionado ao potencial de incrustação por carbonato de cálcio (CaCO_3). Dessa forma, os fenômenos de corrosão e incrustação foram relacionados, chegando-se chegando-se à conclusão de que altas taxas de corrosão por CO_2 estão associadas a baixos potenciais de incrustação por CaCO_3 .

Palavras-chave: corrosão, incrustação, CO_2 , CaCO_3 , índice de Oddo-Tomson.

ABSTRACT

Corrosion and scaling are chemical phenomena present in the oil and gas industry. The problems caused by these phenomena directly impact the cash flow of companies in the sector, as, if they are not foreseen and mitigated, it can lead to severe losses. Given the importance of their study, there is a vast academic literature that analyzes each of these phenomena separately.

This work brings together carbon dioxide (CO_2) corrosion rate data from academic papers focused on corrosion. The experimental parameters of these works are used as input data to calculate the Oddo-Tomson index, which is related to the calcium carbonate (CaCO_3) scaling potential. Thus, the corrosion and scale phenomena were related, concluding that high rates of CO_2 corrosion are associated with low CaCO_3 scaling potential.

Keywords: corrosion, scaling, CO_2 , CaCO_3 , Oddo-Tomson index.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Tubulação que sofreu corrosão por CO ₂ | 10 |
| Figura 2 - Incrustação em tubulação de instalação <i>onshore</i> | 11 |
| Figura 3 - Taxas de corrosão por perda de massa em diferentes temperaturas | 17 |
| Figura 4 - Taxa de corrosão para cada condição de teste ao longo do tempo de experimento | 18 |
| Figura 5 - Taxa de corrosão em função do tempo de exposição para aço imerso em soluções saturadas de CO ₂ com e sem CaCO ₃ | 19 |
| Figura 6 - Gráfico de dispersão que relaciona todas as taxas de corrosão com seus respectivos índices de Oddo-Tomson..... | 44 |
| Figura 7 - Gráfico de dispersão que relaciona as taxas de corrosão com seus respectivos índices de Oddo-Tomson no primeiro experimento de Hedges e McVeigh (1999)..... | 45 |
| Figura 8 - Gráfico de dispersão que relaciona as taxas de corrosão com seus respectivos índices de Oddo-Tomson no segundo experimento de Hedges e McVeigh (1999)..... | 45 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Variáveis de input para cálculo da taxa de corrosão por CO ₂ e potencial de incrustação de CaCO ₃ | 22 |
| Tabela 2 - Taxas de corrosão e índice de saturação ao longo do poço | 23 |
| Tabela 3 - Valores dos parâmetros de campo dos dois casos e respectiva taxa de corrosão do trabalho de Nyborg (2010) | 26 |
| Tabela 4 - Taxas de corrosão em função da concentração de CH ₃ COO ⁻ (pela adição de CH ₃ COONa) e HCO ₃ ⁻ em solução de NaCl a 3% (m/v) saturada com 1 bar de CO ₂ a 60 °C do trabalho de Hedges e McVeigh (1999) | 27 |
| Tabela 5 - Taxas de corrosão em função da concentração de CH ₃ COO ⁻ (pela adição de CH ₃ COOH) e HCO ₃ ⁻ em solução de NaCl a 3% (m/v) saturada com 1 bar de CO ₂ a 60 °C do trabalho de Hedges e McVeigh (1999) | 28 |
| Tabela 6 – Taxas de corrosão para a solução de NaCl 3,5% (m/v) + 1000 ppm HCO ₃ ⁻ em que variou-se [Ca ²⁺] a 50 °C e 1 atm de CO ₂ do trabalho de Stalker, Graham, Simpson (2004)..... | 29 |
| Tabela 7 – Tabela auxiliar para cálculo da força iônica para o caso <i>Oil line 3</i> | 32 |
| Tabela 8 - Tabela auxiliar para cálculo da força iônica para o caso <i>Oil well 5</i> | 33 |
| Tabela 9 – Is para cada concentração de CH ₃ COO ⁻ e HCO ₃ ⁻ | 34 |
| Tabela 10 – Is para cada concentração de CH ₃ COO ⁻ , HCO ₃ ⁻ e pH..... | 35 |
| Tabela 11 – Valores para Is para as diferentes [Ca ²⁺] (ppm) | 36 |
| Tabela 12 - Classificação da corrosividade | 37 |
| Tabela 13 – Classificação da corrosividade e potencial de incrustação para os casos <i>Oil line 3</i> e <i>Oil well 5</i> | 38 |

| | |
|---|----|
| Tabela 14 - Classificação da corrosividade e potencial de incrustação para diferentes concentrações dos íons HCO_3^- e CH_3COO^- (esse último, pela adição de CH_3COONa)..... | 39 |
| Tabela 15 - Classificação da corrosividade e potencial de incrustação para diferentes concentrações dos íons HCO_3^- e CH_3COO^- (esse último, pela adição de CH_3COOH), considerando efeito do pH..... | 41 |
| Tabela 16 - Classificação da corrosividade e potencial de incrustação para os experimentos do trabalho de Stalker, Graham, Simpson (2004) | 43 |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 10 |
| 1.1 | Objetivo..... | 12 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 13 |
| 2.1 | Corrosão na área de óleo e gás | 13 |
| 2.1.1 | Mecanismo de corrosão por CO ₂ | 13 |
| 2.1.2 | Fatores que governam a taxa de corrosão por CO ₂ e modelos para cálculo | 14 |
| 2.1.3 | Trabalhos com foco em corrosão por CO ₂ na área de óleo e gás | 15 |
| 2.2 | Incrustação na área de óleo e gás | 19 |
| 2.2.1 | Inscrustação por CaCO ₃ | 20 |
| 2.2.2 | Índice de Oddo-Tomson | 20 |
| 2.3 | Motivação para a escolha da temática deste trabalho de conclusão | 21 |
| 3 | METODOLOGIA..... | 25 |
| 3.1 | Dados de <i>input</i> para cálculo do <i>Is</i> retirados dos trabalhos com foco em corrosão | 25 |
| 3.2 | Cálculo do índice de Oddo-Tomson..... | 29 |
| 4 | RESULTADOS | 32 |
| 4.1 | Cálculo do <i>Is</i> com os dados de Nyborg (2010) | 32 |
| 4.1.1 | <i>Oil line 3.....</i> | 32 |
| 4.1.2 | <i>Oil well 5.....</i> | 33 |
| 4.2 | Cálculo do <i>Is</i> com os dados de Hedges e McVeigh (1999) | 33 |
| 4.2.1 | Cálculo do <i>Is</i> para diferentes [CH ₃ COO ⁻] pela adição de CH ₃ COONa .. | 33 |
| 4.2.2 | Cálculo do <i>Is</i> para diferentes [CH ₃ COO ⁻] pela adição de CH ₃ COOH, considerando efeito do pH | 35 |
| 4.3 | Cálculo do <i>Is</i> com os dados de Stalker, Graham, Simpson (2004) | 35 |

| | |
|--------------------------------------|-----------|
| 5 ANALISE DOS RESULTADOS..... | 37 |
| 6 CONCLUSÕES | 46 |
| REFERÊNCIAS..... | 47 |

1 INTRODUÇÃO

O impacto econômico causado pela corrosão é significativo de tal modo que, segundo Fayomi, Akande, Odigie (2019), estima-se que em média 10% da produção mundial de metal é perdida pela ação da corrosão. Ainda segundo os autores, um levantamento foi conduzido em 2003 nos Estados Unidos, para estimar-se o custo total decorrente da corrosão. O resultado revelou que o país gastava aproximadamente treze vezes o equivalente à produtividade bruta da Nigéria (que era na época aproximadamente 41,9 bilhões de dólares).

O estudo da corrosão é de grande interesse das empresas que produzem num campo, já que esse fenômeno impacta diretamente os custos com manutenção de poços, risers, gasodutos, instalações e estrutura da plataforma, entre outros componentes utilizados principalmente na fase de produção do petróleo. A Figura 1, retirada de Nyborg (2010), mostra uma seção de tubulação onde ocorreu corrosão por CO₂ por ataque localizado.

Figura 1 - Tubulação que sofreu corrosão por CO₂



Fonte: Nyborg (2010).

O fenômeno da incrustação também representa um grande problema na garantia de fluxo na produção de óleo e gás, o que pode resultar em reduções significativas na

produção de hidrocarbonetos. Este fenômeno pode causar problemas como obstrução de equipamentos e tubulações, o que causa grandes danos e resulta em prejuízos econômicos (LI *et al.*, 2017).

A Figura 2, retirada de Olajire (2015), mostra como o depósito de minerais na parede de uma tubulação pode reduzir dramaticamente o diâmetro para o fluxo de fluidos, diminuindo a produtividade. No limite, a produção pode cair a zero caso o fluxo seja totalmente bloqueado.

Figura 2 - Incrustação em tubulação de instalação *onshore*



Fonte: Olajire (2015).

Segundo Rezaee, Nejad, Mansouri (2017), apesar de à primeira vista, a incrustação e a corrosão serem questões distintas, um processo pode influenciar o outro, visto que a precipitação da incrustação pode não somente impactar a garantia de fluxo como também pode influenciar no comportamento contra a corrosão de tubulações metálicas.

1.1 Objetivo

O trabalho tem por objetivo relacionar os fenômenos da corrosão e incrustação na indústria de óleo e gás. Serão apresentados os principais fatores que governam tanto a taxa de corrosão por CO₂, como também o potencial de incrustação por carbonato de cálcio CaCO₃. Para um dado conjunto de valores desses fatores, será fornecida a taxa de corrosão, e se há ou não tendência de incrustação.

Com relação à taxa de corrosão, serão utilizados dados extraídos de trabalhos da literatura acadêmica que focam a influência do meio corrosivo no comportamento corrosivo dos materiais aplicados na indústria de óleo e gás, em que taxas de corrosão foram calculadas tanto por modelos, como obtidas experimentalmente. Em alguns trabalhos, os dados de corrosão estão relacionados com publicações de problemas reais de campo.

O modelo utilizado para determinar a ocorrência de incrustação será o índice de Oddo-Tomson, pelo fato deste considerar, além de outros parâmetros, a pressão parcial de CO₂ e temperatura, fundamentais e mais abordados nos fenômenos de corrosão da área de óleo e gás, o que torna possível fazer a conexão entre a taxa de corrosão e ocorrência ou não de incrustação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Corrosão na área de óleo e gás

A corrosão é um grande problema na indústria de óleo e gás. A literatura que aborda esse fenômeno ambiental é vasta. Pesquisadores estudam os fatores que influenciam a taxa de corrosão num ambiente, os mecanismos, e os modelos que estimam a taxa de corrosão.

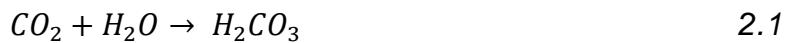
Segundo Kermani e Morshed (2003), os tipos de corrosão mais frequentemente observadas são a corrosão por CO₂ e a corrosão por sulfeto de hidrogênio (H₂S) nos fluidos produzidos; e a corrosão por oxigênio em sistemas de injeção de água. A maioria das falhas em campos de petróleo resulta da corrosão por CO₂ em aços de baixa liga principalmente devido a uma capacidade preditiva inadequada e à fraca resistência desse material a esse tipo de fenômeno.

Neste trabalho de conclusão, será dado foco à corrosão por CO₂.

2.1.1 Mecanismo de corrosão por CO₂

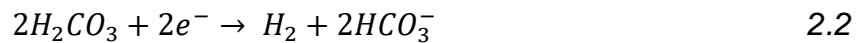
O CO₂ em meio aquoso é uma espécie corrosiva que responsável por diversas falhas relacionadas a dutos e equipamentos na área de óleo e gás. A presença de CO₂ causa a chamada corrosão "doce" devido à formação de ácido carbônico (H₂CO₃), o que aumenta significativamente as taxas de corrosão do aço carbono (ZHANG *et al.*, 2012).

Zhang *et al.* (2012) mostram que na presença de água, o CO₂ se dissolve em água para formar H₂CO₃. A etapa inicial é descrita pela equação 2.1:



Ainda segundo Zhang *et al.* (2012), a corrosão por CO₂ pode ser descrita por três reações catódicas e uma reação anódica. As reações catódicas incluem a redução do

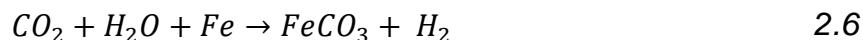
ácido carbônico em íons bicarbonato (equação 2.2), a redução do bicarbonato em íons carbonato (equação 2.3) e a redução de íons hidrogênio (equação 2.4):



A reação anódica é a dissolução do ferro mostrada na equação 2.5:



O processo global de corrosão por CO₂ pode, portanto, ser descrito pela equação 2.6:



2.1.2 Fatores que governam a taxa de corrosão por CO₂ e modelos para cálculo

A corrosão geral e localizada por CO₂ é influenciada por uma série de fatores que podem ser divididos em parâmetros relacionados aos materiais, ao meio e à interface. Os parâmetros relacionados aos materiais incluem composição da liga, microestrutura e tratamento térmico. Pressão parcial de CO₂, pH, química da solução, temperatura, presença de hidrocarbonetos, inibidores de corrosão e a presença de oxigênio e outras impurezas relacionadas à fase gasosa constituem os principais parâmetros relacionados ao meio. Os parâmetros relacionados à interface incluem temperatura, fluxo, transferência de calor, condensação, estresse e presença de precipitados (incrustação). Todos os parâmetros são interdependentes e influenciam a corrosão por CO₂ de diferentes maneiras (SCHMITT, 2015).

A taxa de corrosão do aço carbono em ambientes em que há presença de CO₂ depende das condições ambientais envolvidas, como temperatura, pressão, pH, composição química da solução, razão água-óleo (RAO), fluxo, tipo de aço, presença

de inibidor de corrosão, entre outros fatores. A fim de descrever o efeito dessas condições ambientais, uma série de modelos matemáticos relacionados a parâmetros experimentais foram estabelecidos (ZHANG *et al.*, 2012).

Nybrog (2002) listou alguns modelos de corrosão do aço-carbono amplamente utilizados na indústria do óleo e gás, descrevendo os parâmetros considerados em cada um deles. O autor ressalta que os modelos diferem consideravelmente uns dos outros principalmente por tratarem os efeitos da formação de filme protetor e molhabilidade por óleo de maneiras diferentes. Os modelos mais conservadores são baseados em molhabilidade total pela água e baixa proteção pelo filme produto da corrosão. A vantagem desses modelos é que, com uma abordagem conservadora, dificilmente subestimariam uma taxa de corrosão em ambientes altamente corrosivos no campo. Existem também os modelos menos conservadores, que levam em conta a proteção do aço-carbono pela ação protetora do filme produto da corrosão, e pela molhabilidade por óleo. Dessa forma, esses modelos geralmente prevêem taxas de corrosão muito menores quando comparados com os mais conservadores. Empresas podem obter pelo uso desses modelos quando já existe grande experiência de campo, em condições onde espera-se um baixa taxa de corrosão.

2.1.3 Trabalhos com foco em corrosão por CO₂ na área de óleo e gás

Nybrog (2010) elaborou um banco de dados de campo, que foi coletado pelos representantes das operadoras em três projetos industriais conjuntos, no qual apresentaram três exemplos da seleção de casos de dados de campo usados na avaliação dos modelos de cálculo da taxa de corrosão. Em todos esses casos, as taxas de corrosão foram relativamente altas, de 1 a 5 mm/ano.

Retirado do trabalho de Nyborg (2010), o caso denominado *Oil line 3* era uma linha de óleo multifásica que sofreu múltiplos vazamentos após sete anos de operação. Este oleoduto tinha um baixo conteúdo de CO₂, mas havia a presença de ácido acético. Os autores fornecem os parâmetros experimentais utilizados para o cálculo da taxa de corrosão.

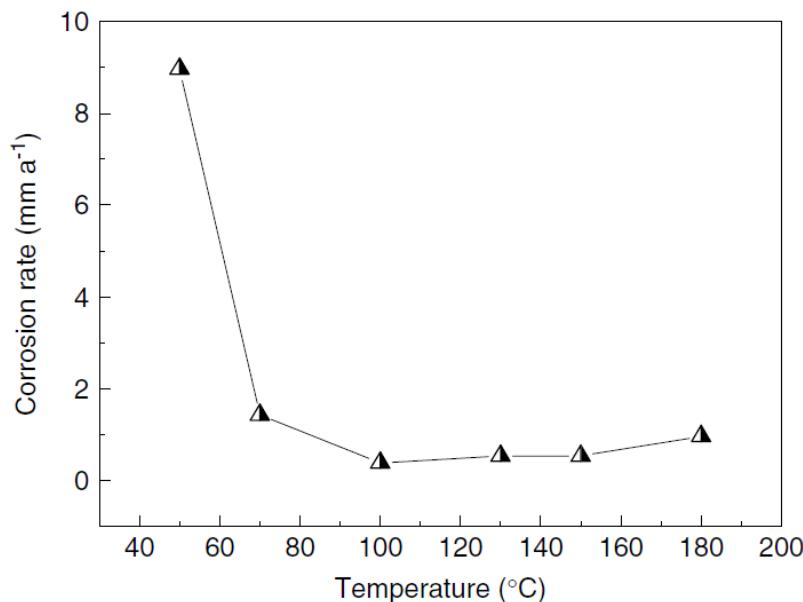
Ainda considerando o trabalho de Nyborg (2010), o *Oil well 5* era um poço onde ocorreu um vazamento após 18 meses de serviço. A fração molar de CO₂ na fase

gasosa era de 30% e a pressão do ponto de bolha era de 5,2 bar. A pressão da cabeça do poço sempre era mais alta do que isso, então este era um poço que produzia somente fase líquida com uma pressão parcial de CO₂ de 1,6 bar. A tubulação sofreu corrosão próximo ao topo do poço, em torno de 100 m de profundidade, correspondendo a uma taxa de corrosão de 4,6 mm/ano com base no período total de produção. Mais abaixo no poço, a taxa de corrosão medida foi 0,3-0,9 mm/ano.

Hedges e McVeigh (1999) investigaram o papel do íon acetato (CH₃COO⁻) na taxa de corrosão por CO₂. Segundo os autores, a presença de CH₃COO⁻ em salmouras de campos petrolíferos pode aumentar significativamente a taxa de corrosão do aço carbono, e na presença desse íon, a taxa de corrosão pode aumentar mesmo se o pH aumentar. Para a primeira parte dos experimentos, foi utilizado acetato de sódio (CH₃COONa) e, para a segunda parte, ácido acético (CH₃COOH), sendo que para essa segunda parte também foi levado em conta o pH. Os autores concluíram que a que a análise dos íons CH₃COO⁻ pode levar a uma superestimação do bicarbonato e, portanto, a uma subestimação da taxa de corrosão por CO₂, e que o CH₃COO⁻ fará com que a taxa de corrosão seja maior do que apenas pela presença do CO₂. Deste modo, além dos íons bicarbonato, que têm origem pela presença do CO₂, o íon acetato deveria ser considerado nas análises dos processos corrosivos.

Yin *et al.* (2009) investigaram o efeito da temperatura na corrosão do aço carbono exposto a uma solução contendo CO₂. As taxas de corrosão foram calculadas observando-se a perda de massa da amostra de aço carbono. A solução foi desoxigenada borbulhando nitrogênio (N₂) puro por 12 horas antes da introdução do CO₂, e então a solução na autoclave foi pressurizada com gás CO₂ até o valor de 4 MPa. Os experimentos foram realizados na faixa de temperatura de 50-180 °C. Os testes de corrosão foram realizados por 120 horas em condição estática. A solução de teste era composta de água desionizada e agentes químicos puros com uma concentração de NaCl 164,8 g L⁻¹, CaCl₂ 1,3 g L⁻¹, e MgCl₂ · 6H₂O 12,6 g L⁻¹. A Figura 3 mostra as taxas de corrosão obtidas para as temperaturas 50, 70, 100, 130, 150 e 180 °C. Os resultados mostraram que a temperatura é um fator importante na taxa de corrosão do aço carbono.

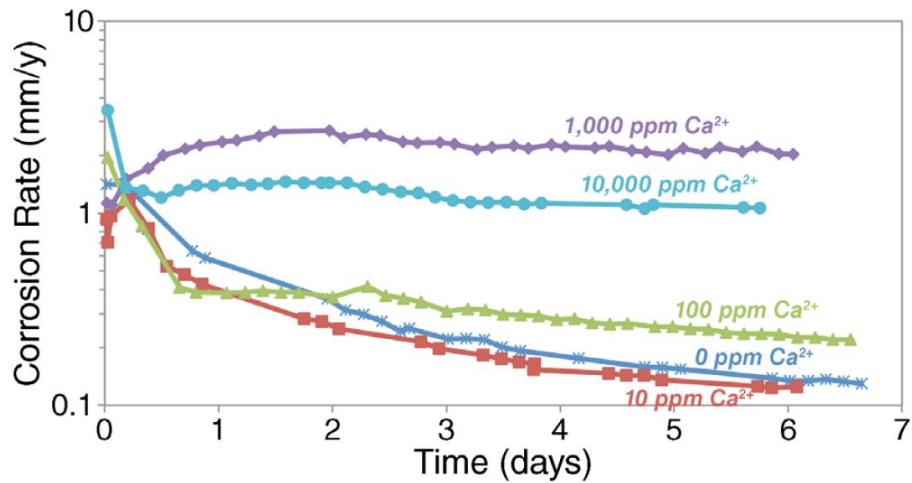
Figura 3 - Taxas de corrosão por perda de massa em diferentes temperaturas



Fonte: Yin *et al.* (2009).

Navabzadeh Esmaeely *et al.* (2013) investigaram o efeito do íon cálcio (Ca^{2+}) na corrosão por CO_2 do aço-carbono em ambientes simulados de aquíferos salinos. Os resultados mostraram que com baixas concentrações de cálcio (10 ppm e 100 ppm), a taxa de corrosão diminuiu com o tempo como resultado da formação de camada protetora de carbonato de ferro (FeCO_3) e / ou carbonato misto ($\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$) ($x + y = 1$). No entanto, altas concentrações de Ca^{2+} (1000 ppm e 10000 ppm) resultaram na mudança do produto de corrosão de FeCO_3 para CaCO_3 , e uma taxa de corrosão crescente com o tempo. A Figura 4, retirada de Navabzadeh Esmaeely *et al.* (2013), mostra as taxas de corrosão para cada concentração de Ca^{2+} :

Figura 4 - Taxa de corrosão para cada condição de teste ao longo do tempo de experimento

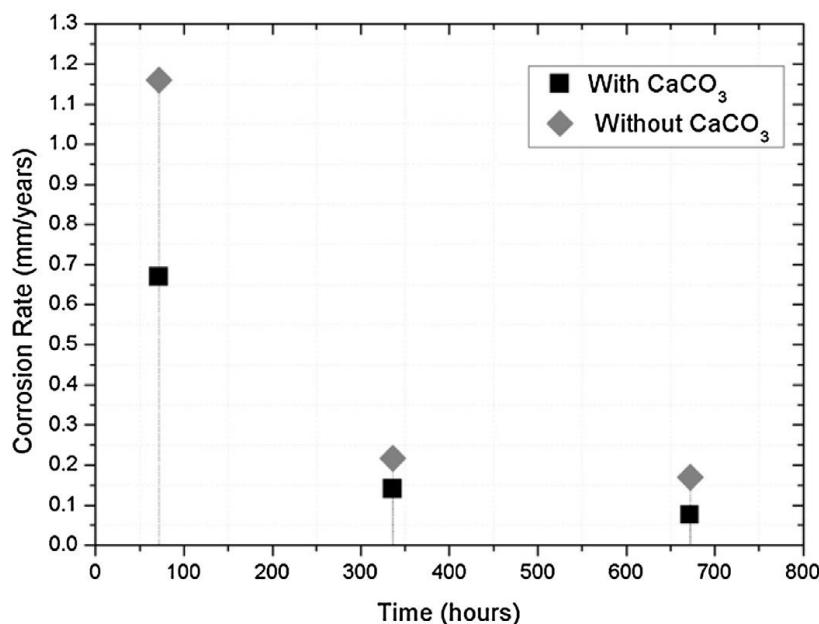


Fonte: Navabzadeh Esmaeely *et al.* (2013).

Tavares *et al.* (2015) apresentaram os resultados de seus experimentos sobre o efeito do CaCO_3 no comportamento da corrosão de aço de baixo carbono em ambientes salinos de alta pressão parcial de CO_2 . As soluções utilizadas para induzir a corrosão do aço eram compostas por água (H_2O), CO_2 e cloreto de sódio (NaCl) deionizados com e sem adição de CaCO_3 . A temperatura usada nos experimentos de corrosão foi de 80°C e a pressão do sistema foi de 15 MPa. As concentrações de eletrólitos, temperatura e pressão utilizadas nos experimentos permitem chegar a um coeficiente de atividade de CO_2 em concordância com as condições geológicas do Campo de Lula, localizado na Bacia de Santos, descoberto pela Petrobras em 2006.

Tavares *et al.* (2015) empregaram três tempos de imersão diferentes para induzir a corrosão e então investigá-la ao longo do tempo: 72, 336 e 672 horas. Segundo os autores, o menor tempo de imersão e o tempo de imersão intermediário correspondem a tempos frequentemente utilizados na literatura. No entanto, o maior tempo de imersão foi escolhido para verificar o comportamento da corrosão no que diz respeito à estabilidade e mudanças de fase durante longos períodos de exposição ao meio corrosivo. As taxas de corrosão para os três tempos de imersão são apresentadas na Figura 5.

Figura 5 - Taxa de corrosão em função do tempo de exposição para aço imerso em soluções saturadas de CO₂ com e sem CaCO₃



Fonte: Tavares *et al.* (2015).

Os autores observaram que a taxa de corrosão diminuiu ao longo do tempo para ambas as soluções, com e sem CaCO₃, concluindo que o produto da corrosão conferiu proteção ao aço carbono. Observaram também que a taxa média de corrosão foi menor na presença de solução saturada de CO₂ com CaCO₃ quando comparada com a mesma solução, mas sem CaCO₃.

O trabalho de Stalker, Graham, Simpson (2004) descreve uma série de testes de laboratório conduzidos para avaliar o impacto de precipitados inorgânicos nas taxas de corrosão por CO₂, pela inclusão ou exclusão de íons cálcio. Os autores concluem que a presença de precipitados pode ter um impacto significativo nas taxas de corrosão registradas e no desempenho de inibidores de corrosão.

2.2 Incrustação na área de óleo e gás

A incrustação mineral é composta basicamente de depósitos inorgânicos que se originam de espécies solúveis ou dispersas em água, podendo se formarem nas superfícies internas dos sistemas de produção em vários locais, incluindo subsuperfície, *subsea* e na planta de processo (ZHANG; KAN; TOMSON, 2015).

Olajire (2015) classifica os tipos de incrustação em campos de petróleo como segue: incrustação independente do pH, dependente do pH e depósitos de naftenato. A calcita, por exemplo, é solúvel em ácido, portanto a tendência de incrustação por este mineral é fortemente influenciada pelo pH do meio.

Os tipos de incrustação mais comumente encontrados na área de óleo e gás incluem carbonatos e sulfatos, como o CaCO_3 e BaSO_4 , respectivamente. A formação de incrustação de carbonato é devido às mudanças nas condições de temperatura e pressão do processo, e a incrustação de sulfato ocorre principalmente como resultado da mistura de águas de salmoura incompatíveis onde salmoura contendo alto teor de sulfato se mistura com salmoura contendo alto teor de bário ou cálcio (ZHANG; KAN; TOMSON, 2015).

2.2.1 Inscrustação por CaCO_3

CaCO_3 é um dos tipos de incrustação mais observados na área de óleo e gás. Sua formação depende da temperatura e da pressão. Desde o reservatório até as instalações de superfície, a pressão do sistema de produção cai significativamente. Conforme a pressão do sistema cai abaixo do ponto de bolha, essa queda de pressão pode fazer com que o CO_2 , que se encontrava solubilizado, saia do fluido produzido, levando a um aumento do pH. Esta mudança irá deslocar o equilíbrio no sentido do íon carbonato, levando a uma maior supersaturação em relação ao CaCO_3 . Há também um impacto secundário da queda de pressão: a solubilidade do CaCO_3 diminui à medida que a pressão cai. Esses dois fatores fazem com que a este mineral se precipite e se deposte nas superfícies de produção. Por outro lado, o aumento da temperatura pode resultar na precipitação de CaCO_3 . Este sólido é menos solúvel em temperaturas elevadas e a precipitação pode ocorrer se a solução for aquecida (ZHANG; KAN; TOMSON, 2015).

2.2.2 Índice de Oddo-Tomson

Oddo e Tomson (1982) propuseram um método para calcular a saturação por CaCO_3 utilizando parâmetros comumente medidos em campo. Os autores compararam os

valores de índice de saturação (Is) e pH calculados pelo método proposto, com valores obtidos por outros métodos como Langelier e Stiff-Davis. Esses dois métodos não são capazes de calcular o pH para altas temperatura e pressão, e também não são capazes de levar em conta mudanças na pressão do sistema ou mudanças na solubilidade do CO_2 . Dessa forma, o método de Oddo-Tomson contorna as limitações dos métodos de Langelier e Stiff-Davis, pois permite o cálculo do pH, considera a pressão total e pressão parcial de CO_2 , e calcula o Is a partir de variáveis como concentração de cálcio, concentração de bicarbonato, força iônica, temperatura, pressão e fração molar do CO_2 na fase gasosa.

2.3 Motivação para a escolha da temática deste trabalho de conclusão

Em seu trabalho, Tomson e Oddo (1999) relacionam os fenômenos da corrosão e incrustação. Os autores utilizam o seu próprio índice de Oddo-Tomson para cálculo do potencial de incrustação. A

Tabela 1 mostra as variáveis de *input* e seus respectivos valores. Maiores detalhes podem ser encontrados no trabalho original de Tomson e Oddo (1999).

Tabela 1 - Variáveis de input para cálculo da taxa de corrosão por CO₂ e potencial de incrustação de CaCO₃

| | |
|---|-------|
| Temperatura na cabeça do poço (°F) | 158 |
| Pressão na cabeça do poço (psi) | 420 |
| Temperatura ambiente (°F) | 70 |
| Gradiente de temperatura ao longo do poço (°F/100 pés) | 2,6 |
| Gradiente de pressão ao longo do poço (psi/pé) | 0,30 |
| [Ca ²⁺] (mg/L) | 270 |
| [Ba ²⁺] (mg/L) | 1 |
| [Sr ²⁺] (mg/L) | 38 |
| [Fe ³⁺] (mg/L) | 35 |
| [Mg ²⁺] (mg/L) | 270 |
| Concentração de ácidos orgânicos fracos (mg/L) | 200 |
| [HCO ₃ ⁻] (mg/L) | 476 |
| [SO ₄ ²⁻] (mg/L) | 260 |
| [Cl ⁻] (mg/L) | 12360 |

Fonte: Tomson e Oddo (1999).

A

Tabela 2 mostra as taxas de corrosão e os respectivos índices de saturação I_s .

Tabela 2 - Taxas de corrosão e índice de saturação ao longo do poço

| Temperatura (°F) | Profundidade (pés) | Pressão estática (psi) | Pressão dinâmica (psi) | Taxa de corrosão (mm/ano) | I_s CaCO ₃ |
|---------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| 213 | 5500 | 1650 | 1020 | 1,73 | +0,18 |
| 212 | 5400 | 1629 | 1000 | 1,78 | +0,18 |
| 263 | 5400 | 1629 | 1390 | 0,00 | +0,74 |
| 247 | 4590 | 1454 | 1215 | 0,00 | +0,58 |
| 242 | 4320 | 1396 | 1157 | 0,00 | +0,53 |
| 232 | 3780 | 1288 | 1049 | 0,00 | +0,42 |
| 221 | 3240 | 1184 | 945 | 0,58 | +0,32 |
| 211 | 2700 | 1083 | 844 | 1,41 | +0,22 |
| 200 | 2160 | 986 | 747 | 2,34 | +0,12 |
| 190 | 1620 | 893 | 654 | 2,69 | +0,03 |
| 179 | 1080 | 804 | 565 | 2,59 | -0,06 |
| 169 | 540 | 719 | 480 | 2,32 | -0,14 |
| 158 | 0 | 659 | 420 | 2,10 | -0,23 |

Fonte: Tomson e Oddo (1999).

Os autores concluíram que o aumento de temperatura causou aumento na tendência de incrustação e diminuição na taxa de corrosão.

3 METODOLOGIA

Neste trabalho serão comparados diversos cenários ambientais retirados de trabalhos já publicados com foco em corrosão, cada um com diferentes valores para as variáveis que governam a taxa de corrosão por CO₂. Estes trabalhos fornecerão taxas de corrosão obtidas experimentalmente.

Os dados de *input* para cálculo do índice de saturação por CaCO₃ pelo modelo de Oddo-Tomson são oriundos dos trabalhos com foco em corrosão citados abaixo.

3.1 Dados de *input* para cálculo do I_s retirados dos trabalhos com foco em corrosão

Somente alguns trabalhos citados na seção 2.1.3 foram escolhidos para o desenvolvimento dos resultados, uma vez que apresentam todos os parâmetros de *input* necessários para o cálculo do índice de saturação por CaCO₃ pelo modelo de Oddo-Tomson. Os outros trabalhos citados na seção 2.1.3 também fornecem valores para taxa de corrosão por CO₂. No entanto, nesses trabalhos não foi fornecida a concentração do íon bicarbonato para uso nas equações 3.7 e 3.8, de modo que sua determinação fugiria do escopo deste trabalho de conclusão, visto que seria necessário um estudo sobre a solubilização do CO_{2(g)}, que depende da temperatura, pressão e pH.

As tabelas a seguir fornecem as condições de teste dos trabalhos de Nyborg (2010), Hedges e McVeigh (1999) e Stalker, Graham, Simpson (2004), e as respectivas taxas de corrosão por CO₂.

A

Tabela 3 mostra os parâmetros e as taxas de corrosão dos dois casos apresentados por Nyborg (2010).

Tabela 3 - Valores dos parâmetros de campo dos dois casos e respectiva taxa de corrosão do trabalho de Nyborg (2010)

| | <i>Oil line 3</i> | <i>Oil well 5</i> |
|--|-------------------|-------------------|
| Temperatura (°C) | 59 | 70-80 |
| Pressão | 760 mmHg (1 atm) | 77,4 psi |
| Pressão parcial de CO ₂ (bar) | 0,07 | 1,6 |
| [HCO ₃ ⁻] (mg/L) | 49 | 181 |
| [CH ₃ COO ⁻] (mg/L) | 100 | - |
| [Ca ²⁺] (mg/L) | 4800 | 770 |
| [Cl ⁻] (mg/L) | 114000 | 20000 |
| Taxa de corrosão (mm/ano) | 1,1 | 4,6 |

Fonte: Nyborg (2010).

No trabalho de Hedges e McVeigh (1999) os experimentos foram realizados a 60 °C (140 °F), pressão total de 1 bar (14,5 psi) e fração molar de CO_{2(g)} 80%. Adicionalmente, taxas de corrosão foram calculadas para análise. A solução era composta de 3% NaCl (m/v) + 4807 ppm Ca²⁺, além dos íons bicarbonato (HCO₃⁻) e acetato de sódio (CH₃COONa). A

Tabela 4 mostra como variaram as concentrações de CH_3COO^- e HCO_3^- em cada condição de teste, e a respectiva taxa de corrosão.

Tabela 4 - Taxas de corrosão em função da concentração de CH_3COO^- (pela adição de CH_3COONa) e HCO_3^- em solução de NaCl a 3% (m/v) saturada com 1 bar de CO_2 a 60 °C do trabalho de Hedges e McVeigh (1999)

| Solução | Taxa de corrosão calculada (mm/ano) |
|--|--|
| 3% NaCl + 4807 ppm Ca^{2+} | 3,73 |
| 3% NaCl + 50 ppm HCO_3^- + 4807 ppm Ca^{2+} | 3,61 |
| 3% NaCl + 100 ppm HCO_3^- + 4807 ppm Ca^{2+} | 3,82 |
| 3% NaCl + 200 ppm HCO_3^- + 4807 ppm Ca^{2+} | 3,47 |
| 3% NaCl + 50 ppm CH_3COO^- + 50 ppm HCO_3^- + 4807 ppm Ca^{2+} | 4,12 |
| 3% NaCl + 50 ppm CH_3COO^- + 100 ppm HCO_3^- + 4807 ppm Ca^{2+} | 4,01 |
| 3% NaCl + 50 ppm CH_3COO^- + 200 ppm HCO_3^- + 4807 ppm Ca^{2+} | 3,76 |
| 3% NaCl + 100 ppm CH_3COO^- + 50 ppm HCO_3^- + 4807 ppm Ca^{2+} | 4,00 |
| 3% NaCl + 100 ppm CH_3COO^- + 100 ppm HCO_3^- + 4807 ppm Ca^{2+} | 4,17 |
| 3% NaCl + 100 ppm CH_3COO^- + 200 ppm HCO_3^- + 4807 ppm Ca^{2+} | 4,13 |
| 3% NaCl + 200 ppm CH_3COO^- + 50 ppm HCO_3^- + 4807 ppm Ca^{2+} | 4,22 |
| 3% NaCl + 200 ppm CH_3COO^- + 100 ppm HCO_3^- + 4807 ppm Ca^{2+} | 4,08 |
| 3% NaCl + 200 ppm CH_3COO^- + 200 ppm HCO_3^- + 4807 ppm Ca^{2+} | 4,23 |

Fonte: Hedges e McVeigh (1999).

Ainda considerando o trabalho de Hedges e McVeigh (1999), para a segunda parte dos experimentos, as condições de teste permaneceram a 60 °C (140 °F), pressão total de 1 bar (14,5 psi) e fração molar de $\text{CO}_{2(g)}$ 80%, no entanto, a adição de CH_3COO^- foi feita utilizando-se ácido acético (CH_3COOH), conforme mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 - Taxas de corrosão em função da concentração de CH_3COO^- (pela adição de CH_3COOH) e HCO_3^- em solução de NaCl a 3% (m/v) saturada com 1 bar de CO_2 a 60 °C do trabalho de Hedges e McVeigh (1999)

| 3% NaCl + 4807 ppm | | Valores calculados | |
|---|---|---------------------------|------|
| Ca^{2+} (concentrações mantidas fixas) | | | |
| [HCO_3^- adicionada (ppm)] | [CH_3COO^- adicionada (ppm)] | Taxa de corrosão (mm/ano) | pH |
| 0 | 0 | 4,14 | 4,05 |
| 0 | 50 | 4,81 | 3,84 |
| 0 | 100 | 5,22 | 3,73 |
| 0 | 200 | 5,74 | 3,60 |
| 50 | 0 | 3,26 | 4,88 |
| 50 | 50 | 3,61 | 4,60 |
| 50 | 100 | 3,83 | 4,37 |
| 50 | 200 | 3,98 | 4,10 |
| 100 | 0 | 2,85 | 5,17 |
| 100 | 50 | 3,12 | 4,98 |
| 100 | 100 | 3,39 | 4,77 |
| 100 | 200 | 3,76 | 4,45 |
| 200 | 0 | 2,43 | 5,47 |
| 200 | 50 | 2,58 | 5,36 |
| 200 | 100 | 2,76 | 5,24 |
| 200 | 200 | 3,16 | 4,95 |

Fonte: Hedges e McVeigh (1999).

A Tabela 6 retirada de Stalker, Graham, Simpson (2004), mostra as taxas de corrosão médias após 17,5 horas de teste para as diferentes soluções empregadas, em que manteve-se fixa a concentração de HCO_3^- , e variou-se a concentração de Ca^{2+} .

Tabela 6 – Taxas de corrosão para a solução de NaCl 3,5% (m/v) + 1000 ppm HCO_3^- em que variou-se $[\text{Ca}^{2+}]$ a 50 °C e 1 atm de CO_2 do trabalho de Stalker, Graham, Simpson (2004)

| $[\text{Ca}^{2+}]$ (ppm) | Taxa de corrosão média após 17,5 horas (mm/ano) | pH |
|--------------------------|--|-----|
| 0 | 2,0 | 6,0 |
| 500 | 1,5 | 6,0 |
| 1000 | 0,22 | 6,0 |
| 3000 | 0,013 | 5,9 |

Fonte: Stalker, Graham, Simpson (2004).

Apesar de o trabalho de Stalker, Graham, Simpson (2004) ter calculado as taxas de corrosão para diferentes concentrações de inibidor de corrosão, essa parte do experimento não será abordada, por fugir do escopo deste trabalho de conclusão.

3.2 Cálculo do índice de Oddo-Tomson

Oddo e Tomson (1982) mostram que o I_S é calculado pela equação 3.1:

$$I_S = \log F_S \quad 3.1$$

em que F_S representa a razão de saturação, que indica a tendência de incrustação numa solução aquosa. Esta é calculada pela equação 3.2:

$$F_S = \frac{T_{\text{Ca}} A_{lk}^2 K_2}{p_t X_{\text{CO}_2} K_1 K_H K_{sp}} \quad 3.2$$

T_{Ca} : (íon) cálcio total;

A_{lk} : alcalinidade (bicarbonato);

p_t : pressão total;

X_{CO_2} : fração molar de $CO_{2(g)}$;

K_1 : primeira constante de equilíbrio do ácido carbônico;

K_2 : segunda constante de equilíbrio do ácido carbônico;

K_H : constante da lei de Henry;

K_{sp} : produto de solubilidade da calcita.

Oddo e Tomson (1982) mostram que as constantes de equilíbrio dependem da temperatura (T), pressão (p) e força iônica (I). K_i ($i = 1, 2, sp, H$) é dado pelas equações 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6:

$$pK_1 = 6,41 - 1,594 \times 10^{-3}T + 3,52 \times 10^{-6}T^2 - 3,07 \times 10^{-5}p - 0,4772I^{1/2} + 0,1180I \quad 3.3$$

$$pK_2 = 10,61 - 4,97 \times 10^{-3}T + 1,331 \times 10^{-5}T^2 - 2,624 \times 10^{-5}p - 1,166I^{1/2} + 0,3466I \quad 3.4$$

$$pK_{sp} = 7,82 + 6,46 \times 10^{-3}T + 8,59 \times 10^{-6}T^2 - 7,00 \times 10^{-5}p - 3,21I^{1/2} + 1,073I \quad 3.5$$

$$pK_H = 2,27 + 5,65 \times 10^{-3}T - 8,06 \times 10^{-6}T^2 + 0,075I \quad 3.6$$

em que $pK_i = -\log(K_i)$.

O I_S pode ser determinado sem o conhecimento do pH, substituindo-se as equações 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6 nas equações 3.1 e 3.2, fornecendo a equação 3.7:

$$I_S = \log \frac{T_{Ca}A_{lk}^2}{p_t X_{CO_2}} + 5,89 + 1,549 \times 10^{-2}T - 4,26 \times 10^{-6}T^2 - 7,44 \times 10^{-5}p - 2,52I^{1/2} + 0,919I \quad 3.7$$

Se o pH é conhecido, a expressão para I_S pode ser calculada pela equação 3.8:

$$I_S = \log(T_{Ca}A_{lk}) + pH - 2,78 + 1,143_x 10^{-2}T - 4,72_x 10^{-6}T^2 - 4,37_x 10^{-5}p - 2,05I^{1/2} + 0,727I \quad 3.8$$

onde a força iônica e as concentrações estão em $mol.L^{-1}$, temperatura em $^{\circ}F$ e pressão em psi .

Oddo e Tomson (1994) mostram que: $I_S = 0$ indica que a solução está em equilíbrio; $I_S > 0,0$ indica uma solução supersaturada ou favorável à incrustação; e $I_S < 0,0$ indica uma solução não saturada, em que não há potencial de incrustação.

Para o cálculo do índice de saturação pelo modelo de Oddo-Tomson, faz-se necessário o conhecimento do conceito de força iônica. Solomon (2001) compara as definições para força iônica de vários autores e conclui que não existe um consenso sobre como definir força iônica. Entre os diversos trabalhos citados por Solomon, está o cálculo definido por Alberty e Silbey (1992), que será o utilizado neste trabalho:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad 3.9$$

onde c_i é a concentração iônica em $mol L^{-1}$, e z_i é o número de cargas no íon.

4 RESULTADOS

A seguir serão apresentados os resultados dos cálculos dos I_s associados às respectivas taxas de corrosão. Na seção 5, tais resultados serão analisados e discutidos.

4.1 Cálculo do I_s com os dados de Nyborg (2010)

4.1.1 Oil line 3

A Tabela 7 mostra as concentrações dos íons e os termos que entrarão no cálculo da força iônica para o caso *Oil line 3*.

Tabela 7 – Tabela auxiliar para cálculo da força iônica para o caso *Oil line 3*

| | (mg/L) | massa molar (g/mol) | (mol/L) | z_i (carga do íon) | z_i^2 | $c_i z_i^2$ (mol/L) |
|-------------------------------------|--------|------------------------|---------|-------------------------|---------|------------------------|
| [HCO ₃ ⁻] | 49 | 61,0 | 0,001 | -1 | 1 | 0,001 |
| [CH ₃ COO ⁻] | 100 | 59,0 | 0,002 | -1 | 1 | 0,002 |
| [Ca ²⁺] | 4800 | 40,1 | 0,120 | 2 | 4 | 0,479 |
| [Cl ⁻] | 114000 | 35,5 | 3,216 | -1 | 1 | 3,216 |

Fonte: próprio autor.

Com os dados da Tabela 7 e uso da equação 3.9, a força iônica obtida é $I = 1,849$ mol.L⁻¹. Fazendo as conversões para obter-se a temperatura em °F e pressão em psi, temos:

$$T = 59^\circ\text{C} = 138,2^\circ\text{F}$$

$$p = 760 \text{ mmHg} = 14,7 \text{ psi}$$

Utilizando a equação 3.7, o índice de Oddo-Tomson para o caso *Oil line 3*, em que a taxa de corrosão era de 1,1 mm/ano, resultou igual a -0,90.

4.1.2 Oil well 5

A Tabela 8 mostra as concentrações dos íons e os termos que entrarão no cálculo da força iônica para o caso *Oil well 5*.

Tabela 8 - Tabela auxiliar para cálculo da força iônica para o caso *Oil well 5*

| | (mg/L) | massa molar (g/mol) | (mol/L) | z_i (carga do íon) | z_i^2 | $c_i z_i^2$ (mol/L) |
|-------------------------------------|--------|------------------------|---------|-------------------------|---------|------------------------|
| [HCO ₃ ⁻] | 181 | 61,0 | 0,003 | -1 | 1 | 0,003 |
| [CH ₃ COO ⁻] | 0 | 59,0 | 0,000 | -1 | 1 | 0,000 |
| [Ca ²⁺] | 770 | 40,1 | 0,019 | 2 | 4 | 0,077 |
| [Cl ⁻] | 20000 | 35,5 | 0,564 | -1 | 1 | 0,564 |

Fonte: próprio autor.

Com os dados da Tabela 8 e uso da equação 3.9, a força iônica obtida é $I = 0,322 \text{ mol.L}^{-1}$. Fazendo a conversão para obter-se a temperatura em °F (pressão já é fornecida na unidade psi) temos:

$$T = 80^\circ\text{C} = 176^\circ\text{F}$$

$$p = 77,4 \text{ psi}$$

Utilizando a equação 3.7, o índice de Oddo-Tomson para o caso *Oil well 5*, em que a taxa de corrosão era de 4,6 mm/ano, resultou igual a -0,79.

4.2 Cálculo do I_s com os dados de Hedges e McVeigh (1999)

4.2.1 Cálculo do I_s para diferentes [CH₃COO⁻] pela adição de CH₃COONa

Com os dados da

Tabela 4 e equações 3.7 e 3.9 (os cálculos da força iônica também foram realizados para o cálculo do I_s , porém julgou-se não necessário apresentá-los na forma de tabela auxiliar. Isso vale para todos os resultados apresentados daqui em diante), obtiveram-se os I_s conforme mostrado na Tabela 9.

Tabela 9 – I_s para cada concentração de CH_3COO^- e HCO_3^-

| Solução | Taxa de corrosão (mm/ano) | $I_s \text{ CaCO}_3$ |
|--|------------------------------|----------------------|
| 3% NaCl + 50 ppm HCO_3^- + 4807 ppm Ca^{2+} | 3,61 | -1,87 |
| 3% NaCl + 100 ppm HCO_3^- + 4807 ppm Ca^{2+} | 3,82 | -1,27 |
| 3% NaCl + 200 ppm HCO_3^- + 4807 ppm Ca^{2+} | 3,47 | -0,67 |
| 3% NaCl + 50 ppm CH_3COO^- + 50 ppm HCO_3^- + 4807 ppm Ca^{2+} | 4,12 | -1,87 |
| 3% NaCl + 50 ppm CH_3COO^- + 100 ppm HCO_3^- + 4807 ppm Ca^{2+} | 4,01 | -1,27 |
| 3% NaCl + 50 ppm CH_3COO^- + 200 ppm HCO_3^- + 4807 ppm Ca^{2+} | 3,76 | -0,67 |
| 3% NaCl + 100 ppm CH_3COO^- + 50 ppm HCO_3^- + 4807 ppm Ca^{2+} | 4,00 | -1,87 |
| 3% NaCl + 100 ppm CH_3COO^- + 100 ppm HCO_3^- + 4807 ppm Ca^{2+} | 4,17 | -1,27 |
| 3% NaCl + 100 ppm CH_3COO^- + 200 ppm HCO_3^- + 4807 ppm Ca^{2+} | 4,13 | -0,67 |
| 3% NaCl + 200 ppm CH_3COO^- + 50 ppm HCO_3^- + 4807 ppm Ca^{2+} | 4,22 | -1,87 |
| 3% NaCl + 200 ppm CH_3COO^- + 100 ppm HCO_3^- + 4807 ppm Ca^{2+} | 4,08 | -1,27 |

| | | |
|--|------|-------|
| 3% NaCl + 200 ppm CH_3COO^- + 200 ppm HCO_3^- + 4807 ppm Ca^{2+} | 4,23 | -0,67 |
|--|------|-------|

Fonte: próprio autor.

4.2.2 Cálculo do I_s para diferentes $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ pela adição de CH_3COOH , considerando efeito do pH

Com os dados da Tabela 5 e equações 3.8 e 3.9, obtiveram-se os I_s conforme mostrado na Tabela 10.

Tabela 10 – I_s para cada concentração de CH_3COO^- , HCO_3^- e pH

| $[\text{HCO}_3^-]$] | $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ (ppm) | Taxa de corrosão calculada (mm/ano) | pH calculado | I_s CaCO_3 |
|-------------------------|--------------------------------------|--|-----------------|--------------------------|
| 50 | 0 | 3,26 | 4,88 | -1,80 |
| 50 | 50 | 3,61 | 4,60 | -2,08 |
| 50 | 100 | 3,83 | 4,37 | -2,31 |
| 50 | 200 | 3,98 | 4,10 | -2,58 |
| 100 | 0 | 2,85 | 5,17 | -1,20 |
| 100 | 50 | 3,12 | 4,98 | -1,39 |
| 100 | 100 | 3,39 | 4,77 | -1,60 |
| 100 | 200 | 3,76 | 4,45 | -1,92 |
| 200 | 0 | 2,43 | 5,47 | -0,60 |
| 200 | 50 | 2,58 | 5,36 | -0,71 |
| 200 | 100 | 2,76 | 5,24 | -0,83 |
| 200 | 200 | 3,16 | 4,95 | -1,12 |

Fonte: próprio autor.

4.3 Cálculo do I_s com os dados de Stalker, Graham, Simpson (2004)

Com os dados da Tabela 6 e uso das equações 3.8 e 3.9, construiu-se a Tabela 11.

Tabela 11 – Valores para I_s para as diferentes $[Ca^{2+}]$ (ppm)

| $[Ca^{2+}]$ (ppm) | Taxa de corrosão calculada (mm/ano) | pH calculado | $I_s CaCO_3$ |
|-------------------|--|--------------|---------------|
| 0 | 2,0 | 6.0 | não aplicável |
| 500 | 1,5 | 6.0 | -0,54 |
| 1000 | 0,22 | 6.0 | -0,24 |
| 3000 | 0,013 | 5.9 | +0.12 |

Fonte: próprio autor.

5 ANALISE DOS RESULTADOS

A Tabela 12 retirada de Quaresma *et al.* (2014) será utilizada para classificar as taxas de corrosão por CO₂ fornecidas pelos trabalhos escolhidos na seção 3.1.

Tabela 12 - Classificação da corrosividade

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

Fonte: Quaresma *et al.* (2014).

Conforme mencionado na seção 3.2, $Is = 0$ indica que a solução está em equilíbrio; $Is > 0,0$ indica uma solução supersaturada ou favorável à incrustação; e $Is < 0,0$ indica uma solução não saturada, em que não há potencial de incrustação. Essa informação, oriunda do trabalho de Oddo e Tomson (1994) será utilizada para caracterizar os potenciais de incrustação obtidos em cada caso.

No caso denominado *Oil line 3*, de Nyborg (2010), a taxa de corrosão era de 1,1 mm/ano, e o índice de saturação por CaCO₃ resultou igual a -0,90. Já no caso denominado *Oil well 5*, do mesmo autor, a taxa de corrosão era de 4,6 mm/ano, e o índice de saturação por CaCO₃ resultou igual a -0,79. Para estes dois casos, observa-se pela

Tabela 13 que altas taxas de corrosão estão associadas a cenários de baixo potencial de incrustação. Adicionalmente, o *Oil well 5*, que tem maior teor de HCO_3^- , apresentou o maior I_s .

Tabela 13 – Classificação da corrosividade e potencial de incrustação para os casos *Oil line 3* e *Oil well 5*

| | <i>Oil line 3</i> | <i>Oil well 5</i> |
|---|------------------------------------|------------------------------------|
| Taxa de corrosão (mm/ano) | 1,1 | 4,6 |
| Corrosividade (ver Tabela 12) | Severa | Severa |
| $I_s \text{ CaCO}_3$ | -0,90 | -0,79 |
| Potencial de incrustação por CaCO_3 | Não há potencial de incrustação | Não há potencial de incrustação |

Fonte: próprio autor.

Para o experimento de Hedges e McVeigh (1999) em que variaram-se as concentrações dos íons HCO_3^- e CH_3COO^- (esse último, pela adição de CH_3COONa), observa-se pela

Tabela 14 que neste caso a variação na concentração do íon CH_3COO^- não influenciou significativamente (considerando o número de algarismos significativos adotado) o índice de Oddo-Tomson.

Tabela 14 - Classificação da corrosividade e potencial de incrustação para diferentes concentrações dos íons HCO_3^- e CH_3COO^- (esse último, pela adição de CH_3COONa)

| 3% NaCl + 4807 ppm Ca^{2+} | | | | | |
|-------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------|--|
| $[\text{HCO}_3^-]$ (ppm) | $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ (ppm) | Taxa de corrosão (mm/ano) | Corrosividade (ver Tabela 12) | $I_s \text{ CaCO}_3$ | Potencial de incrustação por CaCO_3 |
| 50 | 0 | 3,61 | Severa | -1,87 | Não há potencial de incrustação |
| 50 | 50 | 4,12 | Severa | -1,87 | Não há potencial de incrustação |
| 50 | 100 | 4,00 | Severa | -1,87 | Não há potencial de incrustação |
| 50 | 200 | 4,22 | Severa | -1,87 | Não há potencial de incrustação |
| 100 | 0 | 3,82 | Severa | -1,27 | Não há potencial de incrustação |
| 100 | 50 | 4,01 | Severa | -1,27 | Não há potencial de incrustação |
| 100 | 100 | 4,17 | Severa | -1,27 | Não há potencial de incrustação |
| 100 | 200 | 4,08 | Severa | -1,27 | Não há potencial de incrustação |

continua

conclusão

3% NaCl + 4807 ppm Ca²⁺

| [HCO ₃ ⁻] (ppm) | [CH ₃ COO ⁻] (ppm) | Taxa de corrosão (mm/ano) | Corrosividade (ver Tabela 12) | I _s CaCO ₃ | Potencial de incrustação por CaCO ₃ |
|--|---|---------------------------|-------------------------------|----------------------------------|--|
| 200 | 0 | 4,47 | Severa | -0,67 | Não há potencial de incrustação |
| 200 | 50 | 3,76 | Severa | -0,67 | Não há potencial de incrustação |
| 200 | 100 | 4,13 | Severa | -0,67 | Não há potencial de incrustação |
| 200 | 200 | 4,23 | Severa | -0,67 | Não há potencial de incrustação |

Fonte: próprio autor.

Para o experimento de Hedges e McVeigh (1999) em que variaram-se as concentrações dos íons HCO₃⁻ e CH₃COO⁻ (esse último, pela adição de CH₃COOH) levando-se em conta o efeito do pH, observa-se pela .

Tabela 15 que a variação na concentração do íon CH_3COO^- influenciou significativamente o índice de Oddo-Tomson. Para uma mesma concentração do íon HCO_3^- , um aumento na concentração do íon CH_3COO^- levou a uma diminuição do pH, uma diminuição do valor do índice de Oddo-Tomson, e maiores valores de taxa de corrosão.

Tabela 15 - Classificação da corrosividade e potencial de incrustação para diferentes concentrações dos íons HCO_3^- e CH_3COO^- (esse último, pela adição de CH_3COOH), considerando efeito do pH

| 3% NaCl + 4807 ppm Ca^{2+} | | | | | | |
|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|------|----------------------|--|
| $[\text{HCO}_3^-]$ (ppm) | $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ (ppm) | Taxa de corrosão (mm/ano) | Corrosividade (ver Tabela 12) | pH | $I_s \text{ CaCO}_3$ | Potencial de incrustação por CaCO_3 |
| 50 | 0 | 3,26 | Severa | 4,88 | -1,80 | Não há potencial de incrustação |
| 50 | 50 | 3,61 | Severa | 4,60 | -2,08 | Não há potencial de incrustação |
| 50 | 100 | 3,83 | Severa | 4,37 | -2,31 | Não há potencial de incrustação |
| 50 | 200 | 3,98 | Severa | 4,10 | -2,58 | Não há potencial de incrustação |
| 100 | 0 | 2,85 | Severa | 5,17 | -1,20 | Não há potencial de incrustação |
| 100 | 50 | 3,12 | Severa | 4,98 | -1,39 | Não há potencial de incrustação |
| 100 | 100 | 3,39 | Severa | 4,77 | -1,60 | Não há potencial de incrustação |

continua

conclusão

3% NaCl + 4807 ppm Ca²⁺

| [HCO ₃ ⁻] (ppm) | [CH ₃ COO ⁻] (ppm) | Taxa de corrosão (mm/ano) | Corrosividade (ver Tabela 12) | pH | I _s CaCO ₃ | Potencial de incrustação por CaCO ₃ |
|---|--|---------------------------------|-------------------------------------|------|----------------------------------|---|
| 100 | 200 | 3,76 | Severa | 4,45 | -1,92 | Não há potencial de incrustação |
| 200 | 0 | 2,43 | Severa | 5,47 | -0,60 | Não há potencial de incrustação |
| 200 | 50 | 2,58 | Severa | 5,36 | -0,71 | Não há potencial de incrustação |
| 200 | 100 | 2,76 | Severa | 5,24 | -0,83 | Não há potencial de incrustação |
| 200 | 200 | 3,16 | Severa | 4,95 | -1,12 | Não há potencial de incrustação |

Fonte: próprio autor.

A análise dos resultados obtidos a partir dos dados de *input* de Hedges e McVeigh (1999) corrobora para a hipótese de que altas taxas de corrosão estão associadas a cenários de baixo potencial de incrustação.

A análise dos resultados obtidos a partir dos dados de *input* de Stalker, Graham, Simpson (2004) mostra que o aumento no teor de cálcio levou a um aumento no valor

de I_s , e a menores taxas de corrosão. Os resultados também corroboram para a hipótese de que altas taxas de corrosão estão associadas a cenários de baixo potencial de incrustação, conforme mostrado na

Tabela 16.

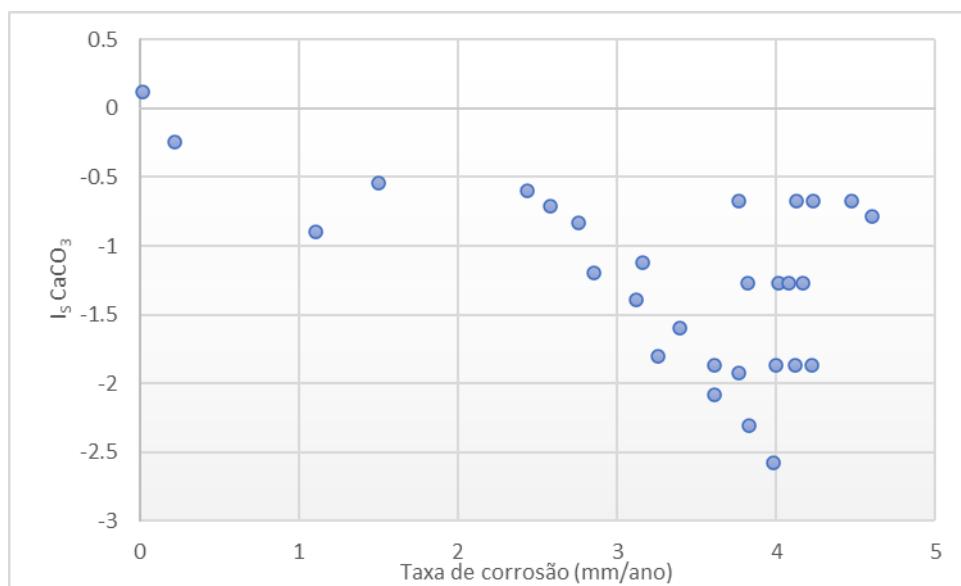
Tabela 16 - Classificação da corrosividade e potencial de incrustação para os experimentos do trabalho de Stalker, Graham, Simpson (2004)

| [Ca ²⁺] (ppm) | Taxa de corrosão calculada (mm/ano) | Corrosividade (ver Tabela 12) | pH | I_s CaCO ₃ | Potencial de incrustação por CaCO ₃ |
|---------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-----|-------------------------|--|
| 0 | 2,0 | Severa | 6,0 | não aplicável | não aplicável |
| 500 | 1,5 | Severa | 6,0 | -0,54 | Não há potencial de incrustação |
| 1000 | 0,22 | Alta | 6,0 | -0,24 | Não há potencial de incrustação |
| 3000 | 0,013 | Baixa | 5,9 | +0,12 | Há potencial de incrustação |

Fonte: próprio autor.

A Figura 6 relaciona todas as taxas de corrosão por CO₂ obtidas dos trabalhos de Nyborg (2010), Hedges e McVeigh (1999) e Stalker, Graham, Simpson (2004), com os respectivos índices de Oddo-Tomson calculados (associados ao potencial de incrustação por CaCO₃).

Figura 6 - Gráfico de dispersão que relaciona todas as taxas de corrosão com seus respectivos índices de Oddo-Tomson



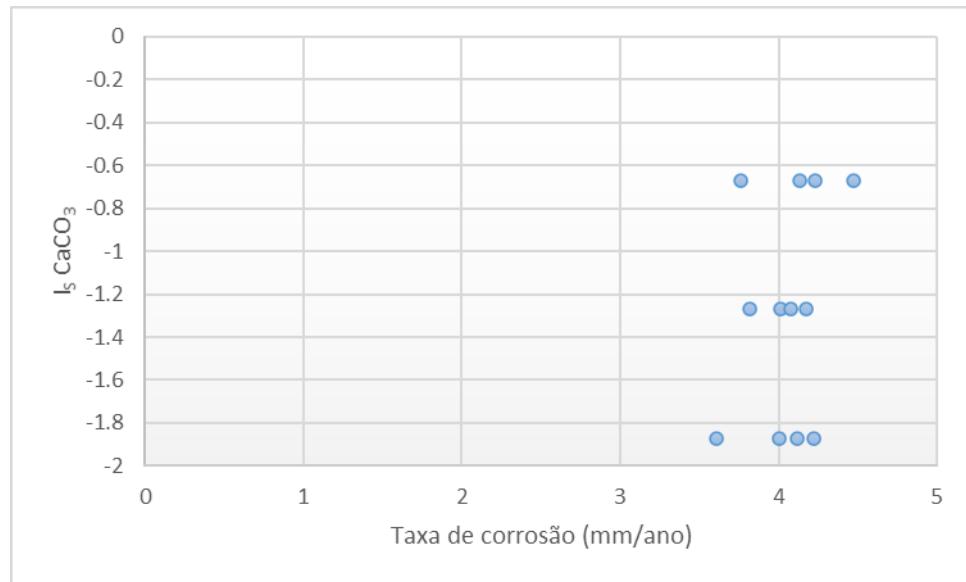
Fonte: próprio autor.

Deve-se salientar que nos trabalhos de Nyborg (2010), Hedges e McVeigh (1999) e Stalker, Graham, Simpson (2004), as condições de teste (temperatura, pressão e composição da solução) eram diferentes, de modo que os resultados não seguem uma tendência totalmente linear. No entanto, pela análise da Figura 6, é possível observar que as maiores taxas de corrosão estão associadas a cenários em que há um menor potencial de incrustação.

Decidiu-se então analisar separadamente os dados dos dois experimentos de Hedges e McVeigh (1999), já que estes oferecem uma maior amostragem de pontos.

A Figura 7 ilustra o que já havia sido observado na Tabela 14, ou seja, mantendo-se a concentração de bicarbonato fixa, a variação na concentração do íon CH_3COO^- não influenciou significativamente o índice de Oddo-Tomson.

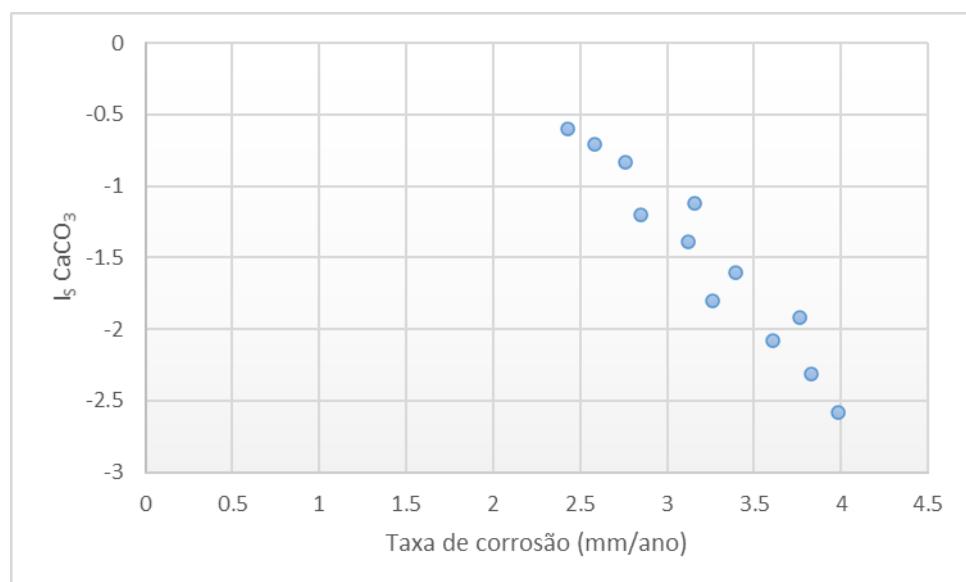
Figura 7 - Gráfico de dispersão que relaciona as taxas de corrosão com seus respectivos índices de Oddo-Tomson no primeiro experimento de Hedges e McVeigh (1999)



Fonte: próprio autor.

A Figura 8 ilustra o que já havia sido observado na Tabela 15, ou seja, para uma mesma concentração do íon HCO_3^- , um aumento na concentração do íon CH_3COO^- levou a uma diminuição do valor do índice de Oddo-Tomson, e maiores valores de taxa de corrosão.

Figura 8 - Gráfico de dispersão que relaciona as taxas de corrosão com seus respectivos índices de Oddo-Tomson no segundo experimento de Hedges e McVeigh (1999)



Fonte: próprio autor.

6 CONCLUSÕES

Verificou-se que a concentração do íon HCO_3^- influencia significativamente o valor do Is . Comparando-se os casos *Oil line 3* e *Oil well 5* de Nyborg (2010), o *Oil well 5* apresentou maior potencial de incrustação por CaCO_3 , mesmo com uma $[\text{Ca}^{2+}]$ menor, devido a sua maior $[\text{HCO}_3^-]$.

Os resultados obtidos a partir dos dados de *input* dos experimentos de Hedges e McVeigh (1999) permitiram concluir que, desde que o pH seja levado em consideração, a variação na concentração do íon CH_3COO^- influencia significativamente o valor do Is . Para uma mesma concentração do íon HCO_3^- , um aumento na concentração do íon CH_3COO^- levou a uma diminuição do pH, uma diminuição do valor do índice de Oddo-Tomson, e maiores valores de taxa de corrosão.

O teor de cálcio também mostrou influenciar significativamente a taxa de corrosão e o valor do Is . No trabalho de Stalker, Graham, Simpson (2004), em que variou-se a $[\text{Ca}^{2+}]$ mantendo-se todos os outros parâmetros fixos, observou-se que maiores teores de Ca^{2+} resultaram em cenários menos corrosivos e com maiores potenciais de incrustação por CaCO_3 .

Pela análise dos resultados de maneira global conforme feito na Figura 6, confirmou-se a hipótese de que taxas de corrosão mais elevadas estão associadas a cenários com menor potencial de incrustação.

REFERÊNCIAS

- ALBERTY, R. A.; SILBEY, R. J. Physical Chemistry, John Wiley and Sons. Inc. New York, v. 464, 1992.
- FAYOMI, O. S. I.; AKANDE, I. G.; ODIGIE, S. Economic impact of corrosion in oil sectors and prevention: An overview. In: Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2019. p. 022037.
- HEDGES, Bill; MCVEIGH, Lorraine. The role of acetate in CO₂ corrosion the double whammy. In CORROSION 99. OnePetro, 1999.
- KERMANI, M. B.; MORSHED, A. Carbon dioxide corrosion in oil and gas productiona compendium. Corrosion, v. 59, n. 08, 2003.
- LI, Jianbo et al. Scale formation and control in oil and gas fields: A review. Journal of Dispersion Science and Technology, v. 38, n. 5, p. 661-670, 2017.
- NAVABZADEH ESMAEELY, Saba et al. Effect of calcium on the formation and protectiveness of iron carbonate layer in CO₂ corrosion. Corrosion, v. 69, n. 9, p. 912-920, 2013.
- NYBORG, Rolf. Overview of CO₂ corrosion models for wells and pipelines. In: CORROSION 2002. OnePetro, 2002.
- NYBORG, Rolf. CO₂ corrosion models for oil and gas production systems. In: CORROSION 2010. OnePetro, 2010.
- ODDO, John E.; TOMSON, Mason B. Simplified calculation of CaCO₃ saturation at high temperatures and pressures in brine solutions. Journal of Petroleum Technology, v. 34, n. 07, p. 1583-1590, 1982.
- ODDO, J. E.; TOMSON, M. B. Why scale forms in the oil field and methods to predict it. SPE production & facilities, v. 9, n. 01, p. 47-54, 1994.

OLAJIRE, Abass A. A review of oilfield scale management technology for oil and gas production. *Journal of petroleum science and engineering*, v. 135, p. 723-737, 2015.

QUARESMA, Rodrigo Leite et al. Estudo comparativo das taxas de corrosão do aço-carbono em água do mar sintética e águas de produção de pós-sal e pré-sal. 2014.

REZAEE, Amin; NEJAD, Ali Mobaraki; MANSOURI, Hamidreza. Scaling and Corrosion in Oil Production-How Do They Relate to Each other?. *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, v. 4, n. 6, p. 257443, 2017.

SCHMITT, Guenter. Fundamental aspects of CO₂ metal loss corrosion. Part II: Influence of different parameters on CO₂ corrosion mechanism. In: CORROSION 2015. OnePetro, 2015.

SOLOMON, Theodros. The definition and unit of ionic strength. *Journal of Chemical Education*, v. 78, n. 12, p. 1691, 2001.

STALKER, Robert; GRAHAM, Gordon M.; SIMPSON, Caroline. The impact of inorganic scale deposits and their removal on general CO₂ corrosion rates and corrosion inhibitor performance. In: SPE International Symposium on Oilfield Corrosion. OnePetro, 2004.

TAVARES, Lisiane Morfeo et al. Effect of calcium carbonate on low carbon steel corrosion behavior in saline CO₂ high pressure environments. *Applied Surface Science*, v. 359, p. 143-152, 2015.

TOMSON, Mason B.; ODDO, John E. The prediction of scale and CO₂ corrosion in oil field systems. In: CORROSION 99. OnePetro, 1999.

YIN, Z. Fa et al. Effect of temperature on CO₂ corrosion of carbon steel. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, v. 41, n. 6, p. 517-523, 2009.

ZHANG, Ping; KAN, Amy T.; TOMSON, Mason B. Oil field mineral scale control. In: Mineral Scales and Deposits. Elsevier, 2015. p. 603-617.

ZHANG, Yucheng et al. Discussion of the CO₂ corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition. *Corrosion Science*, v. 59, p. 186-197, 2012.

ANEXO A - ARTIGO SÍNTESE**Universidade de São Paulo****Engenharia de Petróleo – Escola Politécnica****Número: 9882407 USP****Data: 26/11/2021**

ANÁLISE DOS FENÔMENOS DE CORROSÃO E INCRUSTAÇÃO: USO DO MODELO DE ODDO-TOMSON DE INCRUSTAÇÃO POR CaCO_3 COM UTILIZAÇÃO DOS PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A CORROSÃO POR CO_2

Roberto Shimabuko

Orientador: Prof. Jean Vicente Ferrari

Artigo Sumário referente à disciplina PMI3349 – Trabalho de Conclusão de Curso II

Este artigo foi preparado como requisito para completar o curso de Engenharia de Petróleo na Escola Politécnica da USP. Template versão 2021v01.

Resumo

A corrosão e a incrustação são fenômenos químicos presentes na indústria de óleo e gás. Os problemas causados por esses fenômenos impactam diretamente o fluxo de caixa de empresas do setor, pois, caso não sejam previstos e mitigados, podem causar sérios prejuízos. Visto a importância de seu estudo, existe vasta literatura acadêmica que analisa cada um destes fenômenos separadamente.

Este trabalho de conclusão reúne dados de taxa de corrosão por dióxido de carbono (CO_2) retirados de trabalhos com foco em corrosão. Os parâmetros experimentais desses trabalhos são utilizados como dados de *input* para o cálculo do índice de Oddo-Tomson, que está relacionado ao potencial de incrustação por carbonato de cálcio (CaCO_3). Dessa forma, os fenômenos de corrosão e incrustação foram relacionados, chegando-se chegando-se à conclusão de que altas taxas de corrosão por CO_2 estão associadas a baixos potenciais de incrustação por CaCO_3 .

Palavras-chave: corrosão, incrustação, CO_2 , CaCO_3 , índice de Oddo-Tomson.

Abstract

Corrosion and scaling are chemical phenomena present in the oil and gas industry. The problems caused by these phenomena directly impact the cash flow of companies in the sector, as, if they are not foreseen and mitigated, it can lead to severe losses. Given the importance of their study, there is a vast academic literature that analyzes each of these phenomena separately.

This work brings together carbon dioxide (CO_2) corrosion rate data from academic papers focused on corrosion. The experimental parameters of these works are used as input data to calculate the Oddo-Tomson index, which is related to the calcium carbonate (CaCO_3) scaling potential. Thus, the corrosion and scale phenomena were related, concluding that high rates of CO_2 corrosion are associated with low CaCO_3 scaling potential.

Keywords: corrosion, scaling, CO_2 , CaCO_3 , Oddo-Tomson index.

1. Introdução

O impacto econômico causado pela corrosão é significativo de tal modo que, segundo Fayomi, Akande, Odigie (2019), estima-se que em média 10% da produção mundial de metal é perdida pela ação da corrosão. Ainda segundo os autores, um levantamento foi conduzido em 2003 nos Estados Unidos, para estimar-se o custo total decorrente da corrosão. O resultado revelou que o país gastava aproximadamente treze vezes o equivalente à produtividade bruta da Nigéria (que era na época aproximadamente 41,9 bilhões de dólares). O estudo da corrosão é de grande interesse das empresas que produzem num campo, já que esse fenômeno impacta diretamente os custos com manutenção de poços, risers, gasodutos, instalações e estrutura da plataforma, entre outros componentes utilizados principalmente na fase de produção do petróleo.

O fenômeno da incrustação também representa um grande problema na garantia de fluxo na produção de óleo e gás, o que pode resultar em reduções significativas na produção de hidrocarbonetos. Este fenômeno pode causar problemas como obstrução de equipamentos e tubulações, o que causa grandes danos e resulta em prejuízos econômicos (LI *et al.*, 2017).

Segundo Rezaee, Nejad, Mansouri (2017), apesar de à primeira vista, a incrustação e a corrosão serem questões distintas, um processo pode influenciar o outro, visto que a precipitação da incrustação pode não somente impactar a garantia de fluxo como também pode influenciar no comportamento contra a corrosão de tubulações metálicas.

2. Metodologia

Neste trabalho serão comparados diversos cenários ambientais retirados de trabalhos já publicados com foco em corrosão, cada um com diferentes valores para as variáveis que governam a taxa de corrosão por CO₂. Estes trabalhos fornecerão taxas de corrosão obtidas experimentalmente. Os dados de *input* para cálculo do índice de saturação (I_S) por CaCO₃ pelo modelo de Oddo-Tomson são oriundos dos trabalhos com foco em corrosão. Oddo e Tomson (1982) mostram que o I_S pode ser calculado sem o conhecimento do pH pela equação 1, ou, caso o pH seja conhecido, pela equação 2.

$$I_S = \log \frac{T_{Ca} A_{lk}^2}{p_t X_{CO_2}} + 5,89 + 1,549_x 10^{-2}T - 4,26_x 10^{-6}T^2 - 7,44_x 10^{-5}p - 2,52I^{1/2} + 0,919I \quad (1)$$

$$I_S = \log(T_{Ca} A_{lk}) + pH - 2,78 + 1,143_x 10^{-2}T - 4,72_x 10^{-6}T^2 - 4,37_x 10^{-5}p - 2,05I^{1/2} + 0,727I \quad (2)$$

Em que:

T_{Ca}: (íon) cálcio total;

A_{lk}: alcalinidade (bicarbonato);

p: pressão total;

X_{CO₂}: fração molar de CO_{2(g)};

T: temperatura

3. Dados de input para cálculo do I_S retirados dos trabalhos com foco em corrosão

3.1. Nyborg (2010)

A Tabela 1 mostra os parâmetros e as taxas de corrosão dos dois casos apresentados por Nyborg (2010).

Tabela 1 - Valores dos parâmetros de campo dos dois casos e respectiva taxa de corrosão do trabalho de Nyborg (2010)

| | Oil line 3 | Oil well 5 |
|--|------------------|------------|
| Temperatura (°C) | 59 | 70-80 |
| Pressão | 760 mmHg (1 atm) | 77,4 psi |
| Pressão parcial de CO ₂ (bar) | 0,07 | 1,6 |
| [HCO ₃ ⁻] (mg/L) | 49 | 181 |
| [CH ₃ COO ⁻] (mg/L) | 100 | - |
| [Ca ²⁺] (mg/L) | 4800 | 770 |
| [Cl ⁻] (mg/L) | 114000 | 20000 |
| Taxa de corrosão (mm/ano) | 1,1 | 4,6 |

Fonte: Nyborg (2010).

3.2. Hedges e McVeigh (1999)

A Tabela 2 mostra como variaram as concentrações de CH_3COO^- e HCO_3^- no trabalho de Hedges e McVeigh (1999), e a respectiva taxa de corrosão.

Tabela 2 - Taxas de corrosão em função da concentração de CH_3COO^- (pela adição de CH_3COOH) e HCO_3^- em solução de NaCl a 3% (m/v) saturada com 1 bar de CO_2 a 60 °C do trabalho de Hedges e McVeigh (1999)

| 3% NaCl + 4807 ppm Ca ²⁺ (concentrações mantidas fixas) | | Valores calculados | |
|--|--|------------------------------|------|
| [HCO ₃ ⁻] adicionada (ppm) | [CH ₃ COO ⁻] adicionada (ppm) | Taxa de corrosão (mm/ano) | pH |
| 0 | 0 | 4,14 | 4,05 |
| 0 | 50 | 4,81 | 3,84 |
| 0 | 100 | 5,22 | 3,73 |
| 0 | 200 | 5,74 | 3,60 |
| 50 | 0 | 3,26 | 4,88 |
| 50 | 50 | 3,61 | 4,60 |
| 50 | 100 | 3,83 | 4,37 |
| 50 | 200 | 3,98 | 4,10 |
| 100 | 0 | 2,85 | 5,17 |
| 100 | 50 | 3,12 | 4,98 |
| 100 | 100 | 3,39 | 4,77 |
| 100 | 200 | 3,76 | 4,45 |
| 200 | 0 | 2,43 | 5,47 |
| 200 | 50 | 2,58 | 5,36 |
| 200 | 100 | 2,76 | 5,24 |

| | | | |
|-----|-----|------|------|
| 200 | 200 | 3,16 | 4,95 |
|-----|-----|------|------|

Fonte: Hedges e McVeigh (1999).

3.3. Stalker, Graham, Simpson (2004)

A Tabela 3 retirada de Stalker, Graham, Simpson (2004), mostra as taxas de corrosão médias após 17,5 horas de teste para as diferentes soluções empregadas, em que manteve-se fixa a concentração de HCO_3^- , e variou-se a concentração de Ca^{2+} .

Tabela 3 – Taxas de corrosão para a solução de NaCl 3,5% (m/v) + 1000 ppm HCO_3^- em que variou-se $[\text{Ca}^{2+}]$ a 50 °C e 1 atm de CO_2 do trabalho de Stalker, Graham, Simpson (2004)

| $[\text{Ca}^{2+}]$ (ppm) | Taxa de corrosão média após 17,5 horas (mm/ano) | pH |
|--------------------------|--|-----|
| 0 | 2,0 | 6,0 |
| 500 | 1,5 | 6,0 |
| 1000 | 0,22 | 6,0 |
| 3000 | 0,013 | 5,9 |

Fonte: Stalker, Graham, Simpson (2004).

4. Resultados

4.1. Cálculo do I_s com os dados de Nyborg (2010)

Utilizando a equação 1 e os dados da Tabela 1, o índice de Oddo-Tomson para o caso *Oil line 3*, em que a taxa de corrosão era de 1,1 mm/ano, resultou igual a -0,90.

Utilizando a equação 1 e os dados da Tabela 1, o índice de Oddo-Tomson para o caso *Oil well 5*, em que a taxa de corrosão era de 4,6 mm/ano, resultou igual a -0,79.

4.2. Cálculo do I_s com os dados de Hedges e McVeigh (1999)

Com os dados da Tabela 2 e equação 2, obtiveram-se os I_s conforme mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 – I_s para cada concentração de CH_3COO^- , HCO_3^- e pH

| $[\text{HCO}_3^-]$ (ppm) | $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ (ppm) | Taxa de corrosão calculada (mm/ano) | pH calculado | I_s CaCO_3 |
|-----------------------------|--------------------------------------|--|-----------------|--------------------------|
| 200 | 200 | 3,16 | 4,95 | - |

| | | | | |
|-----|-----|------|------|-------|
| 50 | 0 | 3,26 | 4,88 | -1,80 |
| 50 | 50 | 3,61 | 4,60 | -2,08 |
| 50 | 100 | 3,83 | 4,37 | -2,31 |
| 50 | 200 | 3,98 | 4,10 | -2,58 |
| 100 | 0 | 2,85 | 5,17 | -1,20 |
| 100 | 50 | 3,12 | 4,98 | -1,39 |
| 100 | 100 | 3,39 | 4,77 | -1,60 |
| 100 | 200 | 3,76 | 4,45 | -1,92 |
| 200 | 0 | 2,43 | 5,47 | -0,60 |
| 200 | 50 | 2,58 | 5,36 | -0,71 |
| 200 | 100 | 2,76 | 5,24 | -0,83 |
| 200 | 200 | 3,16 | 4,95 | -1,12 |

Fonte: próprio autor.

4.3. Cálculo do I_s com os dados de Stalker, Graham, Simpson (2004)

Com os dados da Tabela 3 e uso da equação 2, construiu-se a Tabela 5.

Tabela 5 – Valores para I_s para as diferentes $[Ca^{2+}]$ (ppm)

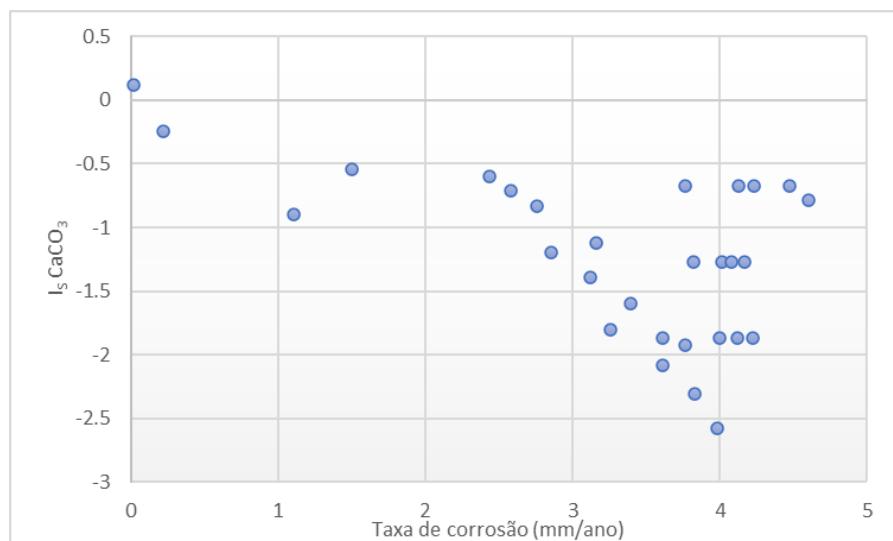
| $[Ca^{2+}]$ (ppm) | Taxa de corrosão calculada (mm/ano) | pH calculado | $I_s CaCO_3$ |
|-------------------|-------------------------------------|--------------|---------------|
| 0 | 2,0 | 6.0 | não aplicável |
| 500 | 1,5 | 6.0 | -0,54 |
| 1000 | 0,22 | 6.0 | -0,24 |
| 3000 | 0,013 | 5.9 | +0.12 |

Fonte: próprio autor.

4.4. Taxas de corrosão vs índices de Oddo-Tomson

A Figura 1 relaciona todas as taxas de corrosão por CO_2 obtidas dos trabalhos de Nyborg (2010), Hedges e McVeigh (1999) e Stalker, Graham, Simpson (2004), com os respectivos índices de Oddo-Tomson calculados (associados ao potencial de incrustação por CaCO_3).

Figura 1 - Gráfico de dispersão que relaciona todas as taxas de corrosão com seus respectivos índices de Oddo-Tomson



Fonte: próprio autor.

5. Conclusões

Verificou-se que a concentração do íon HCO_3^- influencia significativamente o valor do I_s . Comparando-se os casos *Oil line 3* e *Oil well 5* de Nyborg (2010), o *Oil well 5* apresentou maior potencial de incrustação por CaCO_3 , mesmo com uma $[\text{Ca}^{2+}]$ menor, devido a sua maior $[\text{HCO}_3^-]$.

Os resultados obtidos a partir dos dados de *input* dos experimentos de Hedges e McVeigh (1999) permitiram concluir que, desde que o pH seja levado em consideração, a variação na concentração do íon CH_3COO^- influencia significativamente o valor do I_s . Para uma mesma concentração do íon HCO_3^- , um aumento na concentração do íon CH_3COO^- levou a uma diminuição do pH, uma diminuição do valor do índice de Oddo-Tomson, e maiores valores de taxa de corrosão.

O teor de cálcio também mostrou influenciar significativamente a taxa de corrosão e o valor do I_s . No trabalho de Stalker, Graham, Simpson (2004), em que variou-se a $[\text{Ca}^{2+}]$ mantendo-se todos os outros parâmetros fixos, observou-se que maiores teores de Ca^{2+} resultaram em cenários menos corrosivos e com maiores potenciais de incrustação por CaCO_3 .

Pela análise dos resultados de maneira global conforme feito na Figura 1, confirmou-se a hipótese de que taxas de corrosão mais elevadas estão associadas a cenários com menor potencial de incrustação.

6. Referências

- ALBERTY, R. A.; SILBEY, R. J. Physical Chemistry, John Wiley and Sons. Inc. New York, v. 464, 1992.
- FAYOMI, O. S. I.; AKANDE, I. G.; ODIGIE, S. Economic impact of corrosion in oil sectors and prevention: An overview. In: Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2019. p. 022037.

- HEDGES, Bill; MCVEIGH, Lorraine. The role of acetate in CO₂ corrosion the double whammy. In: CORROSION 99. OnePetro, 1999.
- KERMANI, M. B.; MORSHED, A. Carbon dioxide corrosion in oil and gas productiona compendium. Corrosion, v. 59, n. 08, 2003.
- LI, Jianbo et al. Scale formation and control in oil and gas fields: A review. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 38, n. 5, p. 661-670, 2017.
- NAVABZADEH ESMAEELY, Saba et al. Effect of calcium on the formation and protectiveness of iron carbonate layer in CO₂ corrosion. *Corrosion*, v. 69, n. 9, p. 912-920, 2013.
- NYBORG, Rolf. Overview of CO₂ corrosion models for wells and pipelines. In: CORROSION 2002. OnePetro, 2002.
- NYBORG, Rolf. CO₂ corrosion models for oil and gas production systems. In: CORROSION 2010. OnePetro, 2010.
- ODDO, John E.; TOMSON, Mason B. Simplified calculation of CaCO₃ saturation at high temperatures and pressures in brine solutions. *Journal of Petroleum Technology*, v. 34, n. 07, p. 1583-1590, 1982.
- ODDO, J. E.; TOMSON, M. B. Why scale forms in the oil field and methods to predict it. *SPE production & facilities*, v. 9, n. 01, p. 47-54, 1994.
- OLAJIRE, Abass A. A review of oilfield scale management technology for oil and gas production. *Journal of petroleum science and engineering*, v. 135, p. 723-737, 2015.
- QUARESMA, Rodrigo Leite et al. Estudo comparativo das taxas de corrosão do aço-carbono em água do mar sintética e águas de produção de pós-sal e pré-sal. 2014.
- REZAAE, Amin; NEJAD, Ali Mobaraki; MANSOURI, Hamidreza. Scaling and Corrosion in Oil Production-How Do They Relate to Each other?. *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, v. 4, n. 6, p. 257443, 2017.
- SCHMITT, Guenter. Fundamental aspects of CO₂ metal loss corrosion. Part II: Influence of different parameters on CO₂ corrosion mechanism. In: CORROSION 2015. OnePetro, 2015.
- SOLOMON, Theodros. The definition and unit of ionic strength. *Journal of Chemical Education*, v. 78, n. 12, p. 1691, 2001.
- STALKER, Robert; GRAHAM, Gordon M.; SIMPSON, Caroline. The impact of inorganic scale deposits and their removal on general CO₂ corrosion rates and corrosion inhibitor performance. In: SPE International Symposium on Oilfield Corrosion. OnePetro, 2004.
- TAVARES, Lisiane Morfeo et al. Effect of calcium carbonate on low carbon steel corrosion behavior in saline CO₂ high pressure environments. *Applied Surface Science*, v. 359, p. 143-152, 2015.
- TOMSON, Mason B.; ODDO, John E. The prediction of scale and CO₂ corrosion in oil field systems. In: CORROSION 99. OnePetro, 1999.
- YIN, Z. Fa et al. Effect of temperature on CO₂ corrosion of carbon steel. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, v. 41, n. 6, p. 517-523, 2009.

ZHANG, Ping; KAN, Amy T.; TOMSON, Mason B. Oil field mineral scale control. In: *Mineral Scales and Deposits*. Elsevier, 2015. p. 603-617.

ZHANG, Yucheng et al. Discussion of the CO₂ corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition. *Corrosion Science*, v. 59, p. 186-197, 2012.