

ALESSANDRO MARTINS COELHO

AVALIAÇÃO DA CORROSIVIDADE DA LIGA DE CUPRONÍQUEL UTILIZADA EM  
BOMBAS DE CAPTAÇÃO DE ÁGUA DO MAR

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre de Engenharia Civil. Área de Concentração: Tecnologia da Construção e Estruturas. Linha de Pesquisa: Patologia, Reforço e Recuperação de Estruturas, Materiais de Construção e Sistemas Construtivos.

Orientador: Professor Fernando Benedito Mainier, D. Sc.

NITERÓI  
2017

ALESSANDRO MARTINS COELHO

AVALIAÇÃO DA CORROSIVIDADE DA LIGA DE CUPRONIQUEL UTILIZADA EM  
BOMBAS DE CAPTAÇÃO DE ÁGUA DO MAR

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre de Engenharia Civil. Área de Concentração: Tecnologia da Construção e Estruturas. Linha de Pesquisa: Patologia, Reforço e Recuperação de Estruturas, Materiais de Construção e Sistemas Construtivos.

Aprovado em 17 de maio de 2017

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Fernando Benedicto Mainier, D. Sc. – Orientador.  
Universidade Federal Fluminense

---

Prof. Fábio Merçon  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro

---

Prof. Luciane Pimentel Costa Monteiro  
Universidade Federal Fluminense

NITERÓI  
2017

*Dedico esse trabalho a minha Filha Júlia  
Ferreira Coelho que veio a este mundo para me  
ensinar o que é o amor verdadeiro.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus.

À minha família pela compreensão dos períodos de dedicação aos estudos pelo amor e por sempre estar ao meu lado.

Ao profissional Leandro Vahia Pontual do LEMMA, pelo fundamental apoio cedido e por disponibilizar o laboratório para a realização dos experimentos.

Ao professor Fernando Benedicto Mainier, pela amizade, pelo apoio, incentivo, conhecimento cedido e pela orientação em todo o desenvolvimento da pesquisa.

Ao prof. Sérgio Souto Maior Tavares, pelo apoio na utilização do laboratório para a realização dos ensaios eletroquímicos.

Aos meus amigos do LABMETT/UFF pela ajuda através nos ensaios eletroquímicos que foram fundamentais para o desenvolvimento desta dissertação.

À Universidade Federal Fluminense que testemunhou meu crescimento pessoal e profissional desde a graduação.

A todos que direta ou indireta participaram e me acompanharam e incentivaram durante este trabalho.

## RESUMO

Com o crescente aumento das atividades marítimas, principalmente, em plataformas offshore, é fundamental garantir a integridade e aumentar a vida útil das bombas de captação de água do mar. Os materiais utilizados para confecção das bombas de captação de água do mar dependem de muitos fatores que incluem a qualidade da água do mar, as contaminações, as limitações e os custos envolvidos. No caso específico as carcaças e rotores dessas bombas de captação são confeccionados em liga de cuproníquel do tipo 90 % de cobre e 10 % de níquel. O presente trabalho tem por objetivo analisar qual a forma de corrosão mais frequente nas ligas cuproníquel e desenvolver ensaios gravimétricos (perda de massa) e ensaios eletroquímicos em água do mar sintética com adições de hipoclorito de sódio (NaClO). Além disso, também objetiva propor projetos alternativos que visam controlar a injeção de hipoclorito de sódio que podem causar elevadas concentrações de cloro nas bombas paradas (stand by). Os resultados dos ensaios gravimétricos e eletroquímicos da liga cuproníquel em água do mar sintética nas concentrações de 100 mg/L, 500 mg/L e 1000 mg/L de hipoclorito de sódio mostram que a corrosividade varia de baixa para moderada, enquanto, para a concentração de 5000 mg/L a corrosividade varia de moderada para alta. A presença de pites e alvéolos observados nos ensaios laboratoriais pode inviabilizar ou comprometer o material para uso em água do mar. Conclui-se da necessidade de monitoramento contínuo da injeção de cloro nas bombas de captação e são propostos projetos para minimizar ou evitar que haja uma concentração elevada de cloro nas bombas paradas.

Palavras-chave: liga de cobreníquel, corrosão, ensaios laboratoriais, captação de água do mar.

## ABSTRACT

With the increasing maritime activities, especially, in offshore platforms, it is essential to ensure the integrity and increase the life of the pumps seawater. Materials used in seawater pumps depend upon many factors that include water quality, materials limitations, contaminations and cost. In the specific case the carcasses and rotors of those pumps to seawater are made in copper-nickel alloy of type 90% copper and 10% nickel. This work has for objective to analyze what the most frequent form of corrosion in copper-nickel alloys and develop gravimetric test (mass loss) and electrochemical tests in synthetic seawater with additions of sodium hypochlorite (NaClO). In addition, also aims to propose alternative designs that aim to control the injection of sodium hypochlorite that can cause high concentrations of chlorine ( $\text{Cl}_2$ ) in stand-by pump. The results of gravimetric and electrochemical test of copper-nickel alloy in synthetic seawater at concentrations of 100 mg/L, 500 mg/L and 1000 mg/L of sodium hypochlorite indicate that the corrosiveness varies from low to moderate, although, for the concentration of 5000 mg/L the corrosiveness varies from moderate to high. Concluded the need for continuous monitoring of chlorine injection in seawater pumps and are proposed projects to minimize or avoid that there is a high concentration of chlorine in stand-by pumps.

Keywords: copper-nickel alloy, corrosion, laboratory tests, seawater pumping systems.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades mecânicas de ligas cobre níquel .....	26
Tabela 2: Valores para a Constante K (adaptada da norma ASTM G 31-72, 1999) .....	28
Tabela 3: Classificação da corrosividade do meio através da taxa de corrosão. ....	40
Tabela 4: Classificação da taxa de corrosão com base na Norma NACE-RP-07-05 (NACE, 2005) .....	54

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Avaliação visual dos corpos de prova para concentração a 100mg/L de NaClO....	45
Quadro 2: Resultados das análises visual dos corpos de prova para concentração a 500 mg/L de NaClO.....	46
Quadro 3: Resultados das análises visual dos corpos de prova para concentração a 1000 mg/L de NaClO.....	47
Quadro 4: Resultados das análises visual dos corpos de prova para concentração a 5000 mg/L de NaClO.....	48

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma do processo .....	15
Figura 2: Mecanismo das reações eletroquímicas.....	19
Figura 3: Corrosão generalizada - A, Corrosão por placas - B , Corrosão Auveloar - C, Corrosão por Pites -Gentil 2011 .....	20
Figura 4: Diagrama de fase das ligas Cu-Ni. ( <i>ASM Handbook</i> , Volume 3, <i>Alloy Phase Diagrams</i> ,1192) modificado.....	22
Figura 5: Instrumentação eletroquímica para realizar medições em um controlador de potência potenciostato (ROBERGE, 2008).....	30
Figura 6: Curvas de polarização anódica ( $i_a$ ) e catódica ( $i_c$ ) num diagrama monologarítmico. $E_c$ = potencial de equilíbrio; $i_0$ = densidade de corrente de troca (WOLYNEC, 2003) .....	31
Figura 7: Sistema de injeção de água .....	33
Figura 8: Válvula com incrustação.....	34
Figura 9: Captação do sistema de injeção de água.....	35
Figura 10: Bomba de captação .....	36
Figura 11: Bomba dosadora.....	36
Figura 12: Esquema do corpo de prova utilizado nos ensaios gravimétricos .....	38
Figura 13: Sistema utilizado para o ensaio gravimétrico em solução salina .....	39
Figura 14: potenciostato e a célula eletroquímica.....	41
Figura 15: Eletrodo de trabalho utilizado nos ensaios eletroquímicos. ....	42
Figura 16: Gráfico de perda de massa para solução com concentração de 100 mg/L de NaClO .....	43
Figura 17: Gráfico de perda de massa para solução com concentração de 500 mg/L de NaClO .....	43
Figura 18: Gráfico de perda de massa para solução com concentração de 1000 mg/L de NaClO .....	44
Figura 19: Gráfico de perda de massa para solução com concentração de 5000 mg/L de NaClO .....	44
Figura 20: Pontos de corrosão observados após 15 dias de imersão em solução a 100 mg/L de NaClO. ....	49
Figura 21: Pontos de corrosão observados após 30 dias de imersão em solução a 100 mg/L de NaClO. ....	49
Figura 22: Pontos de corrosão observados após 60 dias de imersão em solução a 100 mg/L de NaClO. ....	49
Figura 23: Pontos de corrosão observados após 15 dias de imersão em solução a 500 mg/L de NaClO. ....	50
Figura 25: Pontos de corrosão observados após 60 dias de imersão em solução a 500 mg/L de NaClO. ....	51
Figura 26: Pontos de corrosão observados após 15 dias de imersão em solução a 1000 mg/L de NaClO.....	51
Figura 27: Pontos de corrosão observados após 30 dias de imersão em solução a 1000 mg/L de NaClO.....	52
Figura 28: Pontos de corrosão observados após 60 dias de imersão em solução a 1000 mg/L de NaClO.....	52
Figura29: Pontos de corrosão observados após 15 dias de imersão em solução a 5000 mg/L de NaClO .....	53
Figura 30: Pontos de corrosão observados após 30 dias de imersão em solução salina com adição de 5000 mg/L de NaClO .....	53

Figura 31: Pontos de corrosão observados após 60 dias de imersão em solução salina com adição de 5000mg/L de NaClO .....	54
Figura 32: Curva de polarização obtida a partir de soluções com diferentes concentrações de hipoclorito de sódio. ....	55
Figura 33: Superfície do corpo de prova após ensaio de polarização sem adição de NaClO ..	56
Figura 34: Formação de pite na superfície corpo de prova após ensaio de polarização em solução com adição 100 mg/L de NaClO.....	56
Figura 35: Formação de pites na superfície corpo de prova após ensaio de polarização em solução com adição 500 mg/L de NaClO.....	57
Figura 36: Alvéolos identificados na superfície do corpo de prova após ensaio de polarização com adição de 1000 mg/L de NaClO. ....	57
Figura 37: Alvéolos e pites identificados na superfície do corpo de prova após ensaio de polarização com adição de 5000 mg/L de NaClO.....	57
Figura 38: Proposta de alteração do projeto com instalação de válvulas de bloqueio. ....	59
Figura 40: Proposta III para modificação do sistema.....	61

## LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIACÖES

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas  
ASTM – American Society for Testing and Materials  
ASM - American Society for Metals  
CP – Corpo de prova  
NACE – National Association of Corrosion Engineers  
NaClO – Hipoclorito de sódio  
SDV – Shutdown Valve  
 $K_{ads}$  - Constante de equilíbrio de adsorção  
 $E_{corr}$  - Potencial de corrosão  
 $I_{corr}$  - Intensidade de corrosão  
 $\Delta E$  - Variação do potencial  
 $\Delta I$  - Variação da corrente  
B - Coeficiente de Stern-Geary  
 $R_p$  - Resistência de polarização  
Ef - Eficiência  
TC - Taxa de corrosão

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO:</b> .....	<b>13</b>
1.1 APRESENTAÇÃO .....	13
1.2 OBJETIVOS .....	14
1.3 JUSTIFICATIVAS .....	14
1.4 METODOLOGIA .....	14
1.5 ORGANIZAÇÃO DO TEXTO .....	15
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:</b> .....	<b>17</b>
2.1 CORROSÃO .....	17
<b>2.1.1 Mecanismos da corrosão</b> .....	<b>18</b>
<b>2.1.2 Fatores que influenciam na taxa de corrosão</b> .....	<b>20</b>
2.2 LIGAS DE CUPRONÍQUEL .....	21
<b>2.2.1 Principais tipos e aplicação das ligas de cuproníquel:</b> .....	<b>23</b>
2.3 ENSAIO GRAVIMÉTRICO – PERDA DE MASSA .....	26
2.4 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS APLICADAS AO ESTUDO DA CORROSÃO .....	28
<b>3 SISTEMA DE CAPTAÇÃO E INJEÇÃO DE ÁGUA DO MAR</b> .....	<b>32</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>38</b>
4.1 CONFEÇÕES DOS CORPOS-DE-PROVA DE LIGA CUPRONÍQUEL .....	38
4.2 REAGENTES USADOS NOS ENSAIOS NOS ENSAIOS GRAVIMÉTRICOS E ENSAIOS ELETROQUÍMICOS .....	39
4.3 ENSAIOS DE PERDA DE MASSA (ENSAIO GRAVIMÉTRICO) DA CAMADA DE NI-P .....	39
4.4 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS – CURVAS DE POLARIZAÇÃO .....	41
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>43</b>
5.1 ENSAIO GRAVIMÉTRICO .....	43
<b>5.1.1 Perda de massa em corpos de prova de liga cuproníquel:</b> .....	<b>43</b>
<b>5.1.2 Análise visual dos corpos de prova submetidos aos ensaios de perda de massa:</b> ....	<b>44</b>
<b>5.1.3 Avaliação por microscopia ótica dos corpos de prova após os ensaios gravimétricos</b> .....	<b>48</b>
5.2 ENSAIO ELETROQUÍMICO: .....	55
<b>5.2.1 Curvas de polarização:</b> .....	<b>55</b>
<b>5.2.2 Análise metalográfica dos corpos de prova após ensaios de polarização:</b> .....	<b>56</b>
5.3 PROPOSTAS DE ALTERAÇÃO DE PROJETO EVITAR O PROCESSO CORROSIVO POR ACÚMULO DE HIPOCLORITO DE SÓDIO .....	58
<b>5.3.1 Proposta de alteração de projeto I:</b> .....	<b>59</b>
<b>5.3.2 Proposta de alteração de projeto II:</b> .....	<b>60</b>
<b>5.3.3 Proposta de alteração de projeto III:</b> .....	<b>61</b>
<b>6 CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>63</b>
6.1 CONCLUSÕES .....	63
6.2 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....	63
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>65</b>

## INTRODUÇÃO:

### 1.1 APRESENTAÇÃO

O sistema de captação de água do mar utilizada em instalações marítimas de produção de petróleo, de uma maneira geral, é destinado a abastecer as unidades e/ou equipamentos, tais como: unidade de resfriamento, injeção de água para os reservatórios petrolíferos visando o aumento da produtividade, tanques de lastro, unidade de combate a incêndio, unidade de dessalinização, entre outros. Dependendo de cada premissa de projeto da instalação marítima, a captação de água pode ser independente para as utilidades e para injeção nos poços, não sendo permitido o compartilhamento, exceto para a pressurização do anel de incêndio que poderá ser feita por um ramal oriundo do sistema de captação.

No caso da injeção de água do mar em reservatórios petrolíferos as características geológicas e físico-químicas da rocha reservatório justificam um projeto complexo para cumprir o objetivo de aumentar a produtividade do campo de petróleo. A qualidade da água é um fator crítico, pois, pode comprometer o ciclo de vida útil do reservatório. Desta forma, segundo Thomas (2001) e Patton (1985; 1988) é fundamental considerar os seguintes parâmetros:

- filtração eficiente para remoção de partículas mineralizadas que possam causar danos à formação rochosa;
- remoção do oxigênio dissolvido visando a minimização ou redução da ação corrosiva;
- remoção de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) por membranas poliméricas visando a possibilidade de dano quando a água de formação possui íons bário ( $\text{Ba}^{2+}$ ), estrôncio ( $\text{Sr}^{2+}$ ) e cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ );
- eliminação de microrganismos com a adição controlada de biocidas.

Considerando os fatos expostos, a profundidade de captação de água do mar, bem como, a eficiência e a integridade das bombas de captação devem ser definidas com base nos itens:

- melhoria da água a ser injetada;
- otimização do sistema de resfriamento com água do mar;
- melhoria da qualidade de desidratação da unidade de gás natural;
- redução das vazões de água envolvidas;
- redução do consumo de energia.

Por muitas décadas, as ligas de cobre-níquel têm sido bastante usadas como o material de tubulações e equipamentos para sistemas de água do mar, principalmente, na construção naval, plataformas offshore de produção de petróleo e usinas de dessalinização. As principais características desta liga combinam a boa resistência à corrosão uniforme em água salgada e maior resistência à erosão do que outras ligas de cobre e de aço carbono. Além disso, as ligas cuproníquel são resistentes a bioincrustação proporcionando vários benefícios econômicos. Apesar das propriedades adequadas desta liga, algumas falhas podem ocorrer e de certo modo comprometer o processo de captação (SCHLEICH, 2005).

Desta forma, embora, a literatura tem relatado as boas propriedades desta liga, este estudo vai procurar avaliar em laboratório a liga de cuproníquel em condições operadas pelas bombas de captação de água do mar cujas carcaças e rotores foram construídos em liga cuproníquel e sujeitas a altas concentrações de hipoclorito de sódio (NaClO).

## 1.2 OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho estão centrados nos seguintes postos:

- Avaliar com base em ensaios gravimétricos e eletroquímicos o comportamento da liga cuproníquel em água do mar sintética com adições de hipoclorito de sódio;
- Identificar o possível desgaste das bombas de captação de água salgada sob o ponto de vista de projeto existente;
- Propor modificações de projetos ou de procedimentos operacionais de forma a preservar os componentes da liga de cobre níquel em sistemas salinos com a injeção de hipoclorito de sódio.

## 1.3 JUSTIFICATIVAS

O principal motivo do presente projeto de pesquisa está centrado na preocupação das falhas que podem ocorrer nas bombas de captação de água do mar acarretando dificuldades nos sistemas operacionais e conseqüentemente causando imensos prejuízos econômicos e até na segurança do empreendimento marítimo no caso de um incêndio.

## 1.4 METODOLOGIA

A metodologia de pesquisa adotada para o desenvolvimento deste trabalho foi do tipo exploratória, uma vez que a aquisição de maior conhecimento recaiu sobre a realização

dos ensaios laboratoriais utilizando os corpos de prova de liga cuproníquel em água do mar sintética. A figura 1 apresenta, a seguir, um esquema de como foi realizada a confecção desta dissertação.



Figura 1: Fluxograma do processo

## 1.5 ORGANIZAÇÃO DO TEXTO

A presente dissertação está organizada em seis capítulos, cujo conteúdo descreve-se a seguir:

Capítulo 1: Contextualiza a pesquisa e apresenta a motivação, os objetivos, as justificativas e as metodologias aplicadas para o desenvolvimento da dissertação.

Capítulo 2: Apresentam as informações levantadas pela revisão bibliográfica acerca, dos processos corrosivos, mostrando os tipos de corrosão, os fatores que influenciam na taxa de corrosão e as técnicas aplicadas no estudo da corrosão. Neste capítulo também é realizada revisão a respeito das ligas de cuproníquel bem como suas aplicações e propriedades mecânicas.

Capítulo 3: É realizada a apresentação do sistema de captação e injeção de injeção de água e o agente motivador da pesquisa.

Capítulo 4: Apresentação dos materiais e métodos utilizados para a realização dos experimentos.

Capítulo 5: Análise e discussão dos resultados obtidos.

Capítulo 6: Conclusão e proposta para trabalhos futuros.

Capítulo 7: Referências bibliográficas utilizadas durante o estudo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:

### 2.1 CORROSÃO

Na ótica de Merçon et al. (2004), a corrosão pode ser definida como um processo de deterioração total, superficial ou estrutural dos materiais resultante de ataque químico, eletrolítico ou eletroquímico e pode estar associada à esforços mecânicos.

A corrosão dos metais é provocada por uma força motriz natural de sua existência temporária em forma metálica. Para produzir metais a partir de minérios encontrados na natureza, existe a necessidade de fornecimento de certa quantidade de energia. Sendo assim, quando esses metais são expostos ao seu ambiente, existe uma tendência natural de que voltem ao seu estado original (ROBERGE, 2008).

O processo corrosivo em metais e ligas como tem sido identificado como agente causador de muitos acidentes em atividades das indústrias químicas petroquímicas, automobilísticas, eletrônicas, entre outras atividades industriais. Como resultado registra-se a ocorrências de perdas e indiretas no processo produtivo, tais como:

- Custo devido a trocas sucessivas de peças e equipamentos;
- Custo da manutenção dos sistemas de proteção anticorrosiva;
- Custo com energia e mão de obra;
- Perda do produto;
- Perda de eficiência;
- Contaminações de produtos;
- Contaminação do meio ambiente;
- Acidentes;
- Mortes.

Estudos mostram que em alguns países desenvolvidos, como por exemplo, os Estados Unidos onde os processos corrosivos demandam um gasto econômico na ordem de 4,9% do Produto Interno Bruto (BRADFORD, 2001). No caso do Brasil as estimativas de gastos para a mesma finalidade sejam de aproximadamente 3% do PIB (ABREU, 2013).

Segundo Gentil (2011) as variáveis como o material metálico, o meio corrosivo e as condições operacionais permitem identificar os materiais mais adequados para utilização em determinadas aplicações para que o processo corrosivo seja evitado ou minimizado.

### 2.1.1 Mecanismos da corrosão

De uma maneira geral, a corrosão pode ocorrer por meio de ação química, eletroquímica ou eletrolítica. Esses mecanismos de corrosão serão detalhados nos próximos itens para melhor esclarecimento.

#### Corrosão química

É o tipo de corrosão que ocorre devido ao ataque de um agente químico sobre o material, este tipo de corrosão é caracterizada pela não transferência de elétrons, não havendo, portanto, geração de corrente elétrica. Esse tipo de mecanismo de corrosão é mais evidenciado em ambientes com altas temperaturas, como por exemplo, fornos, caldeiras e unidades de processo onde a presença de água não é necessária (FRAUCHES-SANTOS et al., 2014).

#### Corrosão eletroquímica

Este tipo de mecanismo é composto por duas reações parciais em um mesmo meio: anódica e catódica. Define-se reação anódica como aquela em que ocorre oxidação, ou seja, liberação de elétrons. Já a reação catódica é aquela em que ocorre a redução, ou melhor, é a reação em que ocorre a deposição dos elétrons oriundos da oxidação os quais se depõem na superfície do metal (DUTRA 2011).

Ainda segundo Dutra (2011), este mecanismo é o mesmo de uma pilha de corrosão, o qual necessita de quatro elementos indispensáveis:

- Uma área onde ocorre a reação anódica;
- Uma área onde ocorre a reação catódica;
- Uma ligação metálica que une ambas as áreas, e por onde fluem os elétrons resultantes da reação anódica;
- Um eletrólito em contato simultâneo com as mesmas áreas por onde fluem os íons resultantes de ambas as reações.

A Figura 2, a seguir, mostra alguns mecanismos de corrosão eletroquímica de um metal em diferentes meios.

Este tipo de corrosão é a mais prejudicial para a indústria do petróleo, ela ocorre em função dos constituintes presentes no processamento como a água produzida. Os principais constituintes dos fluidos do processo são sais dissolvidos, gases como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{O}_2$  e microrganismos aliados a temperatura e pressão (BAROID, 1997).

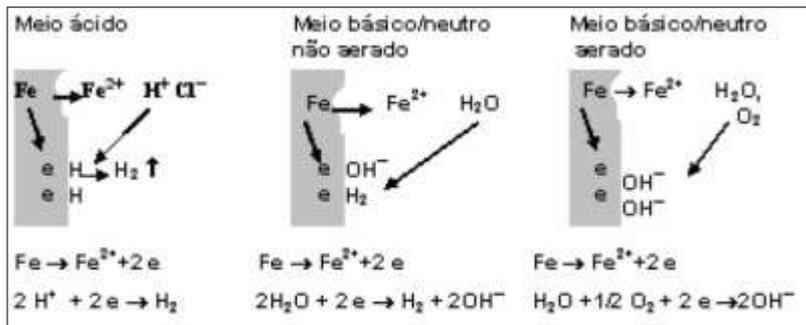


Figura 2: Mecanismo das reações eletroquímicas

### Corrosão eletrolítica

Trata-se de um mecanismo não espontâneo que ocorre através da aplicação de uma corrente gerada por potenciais externos. Este tipo de corrosão pode ser encontrado em oleodutos, gasodutos, dutos enterrados, cabos telefônicos e minerodutos onde as correntes de fuga, oriundas de outros sistemas que abandonam seu circuito normal e passam a fluir pelo solo ou pela água até atingirem as instalações metálicas enterradas, causando corrosão em sua superfície, para depois retornar novamente para o circuito metálico original (MAINIER & LETA, 2001).

### Morfologia da corrosão

Identificar a corrosão através da sua morfologia colabora para o entendimento de qual mecanismo de corrosão está presente na superfície analisada bem como definir as medidas mais adequadas para proteção. Segundo Gentil (2011), os tipos de corrosão conforme a sua morfologia são: uniforme, por placas, alveolar, puntiforme ou pite, intergranular, intragranular, filiforme, esfoliação, grafítica, dezincificação, corrosão em torno do cordão de solda e fragilização pelo hidrogênio.

As formas de corrosão mais encontradas em ambientes offshore são: uniforme, alveolar, por pites e por placas conforme apresentadas na Figura 3.

### Corrosão uniforme:

Descrita como a forma mais simples de corrosão, podendo também ser definida como a deterioração com perda uniforme de espessura do metal de toda a superfície metálica exposta ao meio corrosivo. No caso de alguns metais, haverá formação de uma película protetora originada da própria corrosão sobre sua superfície, que atuará como barreira para a degradação do metal ao longo do tempo. (GENTIL 2011)

### Corrosão alveolar:

Caracterizada pela formação de sulcos ou escavações similares a alvéolos com fundos arredondados e profundidade menor do que seu diâmetro (GENTIL, 2011).

### Corrosão puntiforme ou por pite:

Tipo de corrosão caracterizada pela formação de pontos ou pites: cavidades localizadas na superfície metálica cujo fundo se apresenta de forma angulosa sendo mais profundo que seu diâmetro. Este tipo de corrosão é responsável e apontado como um dos principais agentes causadores de falha de componentes mecânicos (fadiga por corrosão) de equipamentos dinâmicos como compressores e bombas por exemplo. (GENTIL, 2011);

### Corrosão por placas:

Corrosão encontrada em regiões da superfície metálica e não em toda extensão, originando placas com escavações (GENTIL, 2011).



Figura 3: Corrosão generalizada - A, Corrosão por placas - B , Corrosão Alveolar - C, Corrosão por Pites -Gentil 2011

### **2.1.2 Fatores que influenciam na taxa de corrosão**

A taxa de corrosão é o indicador de velocidade com que a superfície dos metais se desgasta quando expostos a determinados meios corrosivos, ela pode ser afetada também por diferentes fatores como temperatura, pressão, gases dissolvidos, microorganismos, salinidade, velocidade de circulação e pH (MODESTO, 2008; GENTIL, 2011).

Neste estudo os principais fatores que influenciam na taxa de corrosão a qual as ligas de cobre níquel foram analisadas a salinidade e a velocidade de circulação.

- **Sais dissolvidos:** a concentração de sais dissolvidos em uma solução pode influenciar na taxa de corrosão, pois o aumento da condutividade elétrica com a salinidade da solução proporciona um aumento na taxa de dissolução do níquel (GEMELLI, 2001).
- **Velocidade de circulação:** A velocidade da água possui importância devido ao fato de causar um aumento na taxa de corrosão. Ela é capaz de remover camadas residuais de produtos de corrosão que ficam aderidas ao material metálico, que por sua vez podem agir no retardo o processo corrosivo. Com o aumento da velocidade de circulação da água maior volume de oxigênio é deslocado para a área catódica gerando assim um efeito despolarizante que é responsável por acelerar o processo corrosivo. Analogamente, se a velocidade de circulação for muito pequena, deposição de sólidos é favorecida, possibilitando ocorrer corrosão por aeração diferencial (GENTIL, 2011).

## 2.2 LIGAS DE CUPRONÍQUEL

As ligas de cobre níquel possuem por característica apresentarem solubilidade sólida total em qualquer temperatura, ou melhor, o níquel é completamente solúvel no cobre seja qual for a temperatura. Seja no estado sólido ou no estado líquido a variação do teor de níquel influencia diretamente na modificação das temperaturas *solidus* (temperatura que abaixo da qual a liga é cem por cento sólida) e *liquidus* (temperatura acima da qual a liga se apresenta totalmente líquida), modificando assim o diagrama de fases do material o qual passará a apresentar somente um campo bifásico sólido + líquido. O diagrama de fase destas ligas cubro-níquel é apresentado na Figura 4.

Esta particularidade é associada, além de outros fatores, á proximidade do diâmetro atômico do cobre e do níquel e também a proximidade dos seus números atômicos - 29 e 28 respectivamente (PHILIPS 1971).

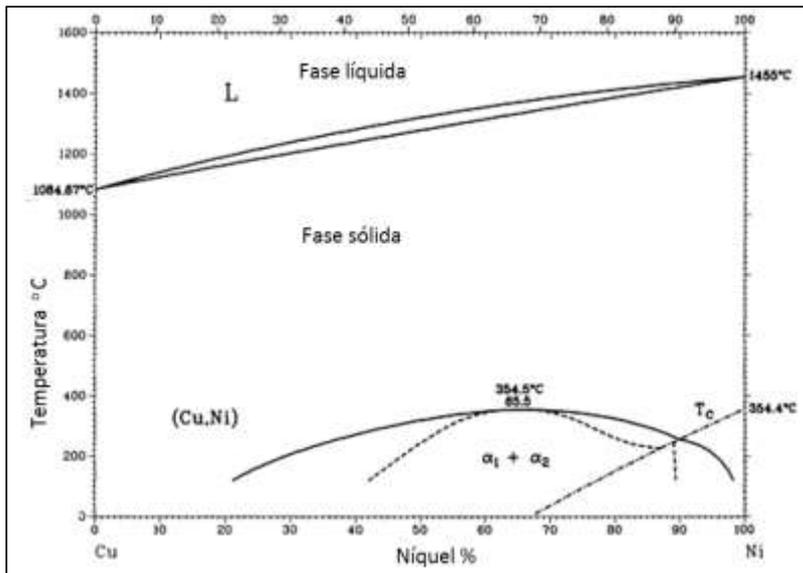


Figura 4: Diagrama de fase das ligas Cu-Ni. (ASM Handbook, Volume 3, Alloy Phase Diagrams, 1192) modificado.

Ainda segundo Philips (1971) os valores máximos das propriedades mecânicas dessas ligas são observados quando há cerca de 65 % de níquel em sua composição enquanto os níveis máximos de resistividade elétrica são observados quando a liga é composta com um teor de 55 % de níquel.

Apesar de tanto o cobre como o níquel possuírem alto coeficiente de resistividade elétrica conforme o aumento da temperatura, a liga com concentração de 45 % de níquel possui a particularidade de apresentar um coeficiente quase nulo. Devido a este fator, este tipo de liga, comercialmente conhecida como “Constantan” possui alta empregabilidade na fabricação de resistências elétricas, termopares elétricos e outros instrumentos elétricos em geral.

Apesar das ligas de Cu-Ni possuírem variação de 2,5 a 30 %, em termos de escala industrial, as mais utilizadas são as que contêm concentração de 10 a 30% de níquel (AL-HASHEM & CAREW, 2002; SCHLEICH, 2005; KAPSALIS et al., 2011).

Devido ao fato de tanto o cobre quanto o níquel serem materiais que apresentam alta resistência a corrosão, as ligas de cuproníquel também apresentam como resultado final uma alta resistência a corrosão sendo que a adição de níquel melhora essa propriedade.

Tanto as ligas com 20 % como as de 30 % de níquel possuem boa resistência a qualquer tipo de ambiente, águas industriais e salgadas, ácidos minerais e orgânicos. A liga

com percentual de 20% de níquel tem aplicação em lâminas de turbina e peças as quais tenham necessidade de apresentar boa resistência à corrosão e a abrasão. Em casos onde o ambiente corrosivo apresentar características mais agressivas, a prática recomendada pelos fabricantes é utilizar a liga com 30 % de níquel. Esta liga é a mais utilizada em aplicações marítimas e em tubos de condensadores, pois, além de possuir boa resistência a corrosão também dificultam o crescimento de fungos e organismos marinhos em geral (SNEDDON & KIRKWOOD, 1989; SHAHALAM, 2002).

### **2.2.1 Principais tipos e aplicação das ligas de cuproníquel:**

A seguir serão relacionadas algumas das principais ligas de cuproníquel e suas respectivas utilizações conforme sugere a ASM International 1987 (TUTHILL, 1987).

#### Ligas 95% Cu e 5% Ni:

As ligas de cuproníquel que apresentam a composição de 95% de cobre e 5% de níquel (contendo ainda ferro e manganês) possuem apenas a fase alfa em sua estrutura cristalina. Neste caso a adição de ferro e manganês tem por finalidade incrementar a resistência á corrosão-erosão. Outra característica dessas ligas é a resistência razoável a corrosão sobtensão e boa conformabilidade tanto a frio quanto a quente.

Este tipo de liga é disponibilizado sob a forma de placas, chapas e tubos. Em sua aplicação na indústria naval é utilizada em tubos condutores que transportam água salgada até os equipamentos de combate a incêndio, circuitos de refrigeração a água e também em alguns casos nos serviços sanitários nos navios (SNEDDON & KIRKWOOD, 1989; SHAHALAM, 2002).

#### Ligas 90% Cu e 10% Ni:

A liga de 90% Cu e 10% Ni – contendo ferro e manganês em sua composição, apresenta estrutura cristalina monofásica, ou seja, somente a fase alfa, contendo ainda pequenos teores de ferro e manganês para incremento de resistência a corrosão de fluidos muito agressivos, como por exemplo, água do mar. Esta liga também apresenta boa resistência a corrosão sobtensão, boa conformabilidade tanto a frio como a quente e boa solubilidade. Sob o aspecto comercial, esta liga pode ser encontrada em forma de placas, chapas e tubos.

Aplicações: esta liga é utilizada na indústria química em placas e tubos para condensadores em serviços leves, aquecedores e evaporadores de sistemas de alimentação de

água e sistemas de dessalinização de água do mar. Para a construção naval, além de possuírem aplicações similares as da indústria química, esta liga também pode ser utilizada para fabricação de cabos e tubos utilizados em sistemas hidráulicos e pneumáticos (TUTHILL, 1987).

Liga 80 % de cobre e 20 % de níquel:

Assim como as ligas citadas anteriormente, esta liga também se apresenta com estrutura monofásica com boa resistência à corrosão erosão pela ação da água a baixa velocidade de escoamento. Com relação as propriedades mecânicas, também possui boa resistência a corrosão sob tensão, elevadas conformabilidade tanto em processos à frio com à quente e ótima solubilidade. Sob o aspecto comercial, esta liga pode ser encontrada em forma de chapas e tiras, sendo empregadas na construção de componentes elétricos como resistores, recipientes de transistores, guias de onda de radar. Já para a utilização mecânica pode-se observar sua aplicação em recipientes resistentes à corrosão conformados por estampagem profunda ou por repuxamento, em aquecedores de água ou até mesmo em moedas e medalhas cunhadas (GILBERT, 1988; KEAR et al., 2004).

Liga 80 % de cobre e 20 % de níquel, contendo manganês e ferro:

Possui estrutura similar as citadas anteriormente, porém com pequenos teores de ferro e manganês em sua composição para elevar o nível de resistência a corrosão-erosão por ação de fluidos agressivos como a água do mar em velocidades de 1 a 4 m/s. Comparada as ligas anteriores esta liga é um pouco mais sensível a corrosão sob tensão e possui boa conformabilidade e soldabilidade. É produzida sob a forma de chapas, placas e tubos sendo bastante utilizada nas indústrias química e naval, sendo nesta última utilizada em tubos para condensadores de sistema de alimentação de água ( KAPSALIS et al., 2011).

Liga 75 % cobre e 25 % de níquel:

Quando comparada as demais ligas de cobre níquel, possui melhores características de conformação a frio e cunhagem. Está disposta comercialmente na forma de chapas e tiras, além de também ser utilizada na fabricação de moedas e fios para a fabricação de resistores elétricos.

Liga 70 % de cobre e 30 % de níquel com manganês e ferro:

As liga de cobreníquel que contém adição de ferro e manganês em sua composição para incrementar a resistência à corrosão pela ação de águas em altas velocidades em torno 1,5 a 4,5 m/s, inclusive soluções bastante agressivas como água do mar poluída.

Esta liga possui altíssima resistência à corrosão sobtensão, boas propriedades mecânicas em temperaturas relativamente elevadas, também possui alta conformabilidade a frio e a quente é facilmente soldável quando comparada as outras ligas de cobre níquel.

Comercialmente esta liga é disponibilizada no mercado na forma de placas, chapas, barras e tubos com aplicação em condensadores em serviços pesados, aquecedores e evaporadores de água usados em vários tipos de instalações, inclusive sistemas de dessalinização de água do mar (CRISTIANI et al., 2008).

Liga 55 % de cobre e 44 % de níquel com manganês:

Esta liga possui em sua composição pequenas quantidades de manganês e ferro, resultando em uma resistividade elétrica significativamente alta e um baixo coeficiente elevação da resistividade elétrica com o aumento de temperatura.

Sendo produzida na forma de tiras e fios, esta liga é facilmente conformada e soldada, sendo utilizada na fabricação de componentes elétricos dos equipamentos de controle que atuam em altas temperaturas, como: termopares, válvulas eletrônicas, elementos de aquecimento, termostatos e chaves de controle.

A Tabela 1, a seguir, apresenta as propriedades mecânicas de algumas ligas de cobreníquel.

Tabela 1: Propriedades mecânicas de ligas cobre níquel

Liga	Composição	Limite de resistência a tração (MPa)	Limite de escoamento	Alongamento	Dureza Brinell (%)	Limite de resistência à fadiga (MPa)
704	93,5Cu 5Ni 1Fe 0,5 Mn	280 - 320	90 - 350	45 - 10	60 - 100	95 - 190
706	88,5Cu 10Ni 1Fe 0,5 Mn	320 - 420	120 - 380	38 - 12	65 - 120	95 - 150
-	79,7Cu 20Ni 0,3 Mn	340 - 460	150 - 420	40 - 12	80 - 135	240
710	78,3Cu 20Ni 0,7Fe 1Mn	340 - 470	150 - 420	40 - 14	80 - 130	120 - 235
-	74,7Cu 25Ni 0,3 Mn	370	160	42	85	275
715	68,7Cu 30Ni 0,3Fe 1Mn	360 - 520	150 - 450	42 - 16	85 - 145	140 - 245
-	54,7Cu 44Ni 0,3Fe 1Mn	480 - 700	200 - 550	45 - 5	95 - 165	290

Fonte: ASM Handbook. Vol 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, 1990

### 2.3 ENSAIO GRAVIMÉTRICO – PERDA DE MASSA

Trata-se da técnica mais simples e direta para realização de monitoramento da corrosão. Este método consiste em monitorar a perda de massa de um metal durante um período pré-estabelecido através de uma amostra conhecida como corpo de prova ou cupom de corrosão. Cabe destacar que nesta técnica a proporção entre a área de superfície e o peso do corpo de prova deve ser a maior possível, assim pequenas perdas de massa podem ser detectadas permitindo menores períodos de exposição das amostras entre as aferições de peso. Após expostos ao ambiente corrosivo, os corpos de prova passam por uma avaliação visual com o objetivo de identificar o processo corrosivo de forma qualitativa, ou seja, e verificado se o processo ocorrido foi uniforme ou localizada, em seguida, é realizado o procedimento quantitativo, no qual é possível realizar o cálculo da taxa de corrosão por medição de perda de massa (obtida a partir do cálculo da diferença de massa final e inicial do corpo de prova).

Segundo Gentil (2011), os ensaios de corrosão são de grande utilidade pois visam atender os seguintes pontos:

- Entender o mecanismo do processo corrosivo do meio analisado;
- Identificar o material metálico mais adequado para determinado meio corrosivo em questão;
- Determinar os efeitos que os materiais metálicos podem ocasionar nas características de um determinado meio corrosivo

- Ensaio de controle para se fabricar um material metálico resistente à corrosão em determinados meios corrosivos;
- Determinar se um metal, liga ou revestimento protetor satisfaz as especificações de um ensaio de corrosão.

Na presente pesquisa serão utilizadas as práticas e os métodos recomendados pela norma ASTM G31-72 (1999) – Ensaio de corrosão em metais por imersão.

Segundo KINA (2011) uma vez definidas as dimensões da amostra a ser analisada e o tempo de teste (tempo em que a amostra deverá permanecer imersa), é necessário realizar limpeza na superfície dos cupons antes do início dos testes. Além disso, segundo a norma ASTM G 31-72 (1999), aconselhável a considerar o volume da solução durante a montagem do teste de perda de massa e a limpeza da mesma após a realização do ensaio.

O volume da solução utilizado no ensaio deve possuir quantidade suficiente de modo que sejam evitadas alterações na sua corrosividade durante a realização do teste. Durante o ensaio tanto pode ocorrer o esgotamento de constituintes corrosivos, como também o acúmulo de produto de corrosão na superfície do metal, podendo afetar futuros processos corrosivos. A limpeza dos corpos de prova ao término do tempo de imersão deve ser realizada, visando-se retirar produtos de corrosão aderidos à superfície.

Realizados o preparo dos corpos de prova e das soluções a serem estudadas, a variável de controle a ser considerada é o tempo de exposição à condição de teste que ocorreu em meio contendo água do mar com diferentes concentrações de hipoclorito de sódio, que neste trabalho foi dada em horas. A taxa de corrosão pode ser calculada pela equação e com base na Tabela 2, a seguir:

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{(\text{massa antes da exposição} - \text{massa após exposição}) \cdot K}{\rho \cdot t \cdot s}$$

Onde:

- Taxa de corrosão: mm/ano
- Diferença de massa: grama
- K : Constante (mm/ano), veja Tabela 2 ;
- $\rho$ : Massa específica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).
- t : Tempo da exposição (horas);
- s: Área exposta do cupom ( $\text{cm}^2$ );

Tabela 2: Valores para a Constante K (adaptada da norma ASTM G 31-72, 1999)

Unidade de taxa de corrosão	Valor da constante K
Grama por metro quadrado (g/m <sup>2</sup> h)	1,00 x 10 <sup>4</sup>
Miligramas por decímetro quadrado por dia (mdd)	2,40 x 10 <sup>6</sup>
Milímetros por ano (mm/ano)	8,76 x 10 <sup>4</sup>
Micrômetros por ano (µm/ano)	8,76 x 10 <sup>7</sup>
Miligramas por decímetro quadrado por ano (mda)	8,76 x 10 <sup>8</sup>

A partir do cálculo da taxa de corrosão é possível então classificar a corrosividade do meio estudado conforme classificação NACE 2005 a qual será detalhada no capítulo

## 2.4 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS APLICADAS AO ESTUDO DA CORROSÃO

As técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas no processo de caracterização do comportamento dos materiais metálicos no que diz respeito a resistência à corrosão. Neste tópico serão abordados conceitos técnicos de polarização linear e curvas de polarização as quais foram utilizadas nos ensaios laboratoriais da presente pesquisa.

### Resistência de Polarização Linear (LPR)

A resistência de polarização é considerada como a técnica mais aplicada para analisar o processo corrosivo dos materiais devido ao fato possuir as seguintes vantagens (WOYNEC 2003):

- Maior para determinar as velocidades de corrosão;
- Maior facilidade em reproduzir os testes;
- Maior facilidade em interpretar os dados adquiridos;
- Possibilidade de realização *in loco*.

Baseada em uma teoria eletroquímica complexa onde a resistência de polarização  $R_p$  é a resistência elétrica devida à reação eletroquímica, a LPR também pode ser denominada como resistência faradáica ou resistência de reação.

Este método também denominado de potenciostático ou potenciodinâmico consiste na aplicação de pequenas variações de potencial ( $\Delta E$ ) em torno do potencial de corrosão (polarização). Assim, é possível obter a variação da corrente ( $\Delta I$ ). O valor de  $R_p$  é então definido como o quociente entre as variações de potencial e corrente conforme equação (1) a seguir (CABRAL, 2000; TÁVORA, 2007).

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (1)$$

Sendo:

$\Delta E$  = a variação de potencial (mV);

$\Delta i$  = variação de corrente ( $\mu A$ );

Assim,  $\Delta E$  também pode ser definida como a polarização a partir do potencial de corrosão. (MAGALHÃES & PIMENTA, 2003).

Uma vez o definida a resistência de polarização é possível então realizar a conversão para densidade de corrente através da equação (2):

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (2)$$

Sendo:

- $i_{corr}$  = intensidade de corrente de corrosão ( $\mu A$ );
- $B$  = constante de Stern-Geary (B);
- $R_p$  = resistência de polarização ( $\Omega$ );

A constante de Stern-Geary é definida como uma combinação das inclinações de Tafel (equação (3)) :

$$B = \frac{b_a \times b_c}{2,303 \times (b_a + b_c)} \quad (3)$$

Onde;

$b_a$  = constante de Tafel anódica (mV/dec);

$b_c$  = constante de Tafel catódica (mV/dec).

Segundo Wolynec et al (2003), os valores de  $b_a$  e  $b_c$  ou de  $B$  podem ser obtidos de forma experimental através das extrapolações de Tafel.

### Curvas de Polarização

Segundo Wolynec (2003) informações importantes sobre intensidade e morfologia dos processos ocorridos na região de interface entre o metal e a solução podem ser fornecidas através das curvas de polarização. Neste processo o potencial aplicado exerce a função de uma energia de ativação e a resposta em corrente indica a velocidade dos processos eletroquímicos que por sua vez podem comportamento anódico ou catódico.

A variação do potencial de um eletrodo causada pela passagem de uma corrente elétrica e também denominada de polarização. A medida inicial da polarização tem como origem o potencial de repouso do eletrodo em causa. Se a variação ocorrer no sentido positivo, define-se que a polarização é anódica e, se esta variação for no sentido negativo, a polarização será catódica. Assim é possível afirmar que a polarização está associada à intensidade e ao sentido da corrente elétrica em circulação no sistema (DUTRA 2011).

Segundo Shreir, (2000) apesar de apresentar algumas limitações este método proporciona algumas vantagens tais como: e monitorar rapidamente taxas de corrosão instantâneas; além disso pequenas as alterações de potencial requeridas durante a realização dos ensaios não geram perturbações significativas no sistema. Assim, é possível afirmar que o método é capaz de medir com precisão taxas de corrosão alta e baixa, podendo ser utilizado como uma ferramenta de laboratório para desenvolvimento de pesquisas.

A polarização de um eletrodo por meio de um potenciostato conforme descrito na figura 5 permitido o levantamento de uma curva de polarização e fornecendo, assim, o efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo. (WOLYNEC, 2003)

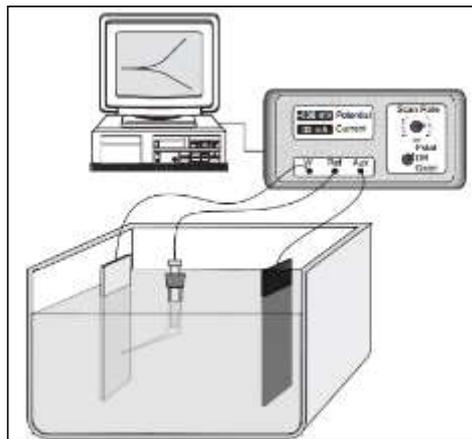


Figura 5: Instrumentação eletroquímica para realizar medições em um controlador de potência potenciostato (ROBERGE, 2008)

Informações importantes são obtidas a partir das curvas de polarização, tais como coeficientes anódicos ( $b_a$ ) e catódicos ( $b_c$ ) de Tafel, densidades de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ), mecanismos de dissolução do metal e de redução da espécie catódica.

Segundo Menucci (2006) devido a equação de Tafel ser de natureza logarítmica, as curvas de polarização deverão ser apresentadas num diagrama  $E$  vs.  $\log i$ . Para obtenção do

valor de  $i_{corr}$ , é necessário realizar a extrapolação da reta de Tafel até o ( $E_{corr}$ ), conforme indicado na Figura 6.

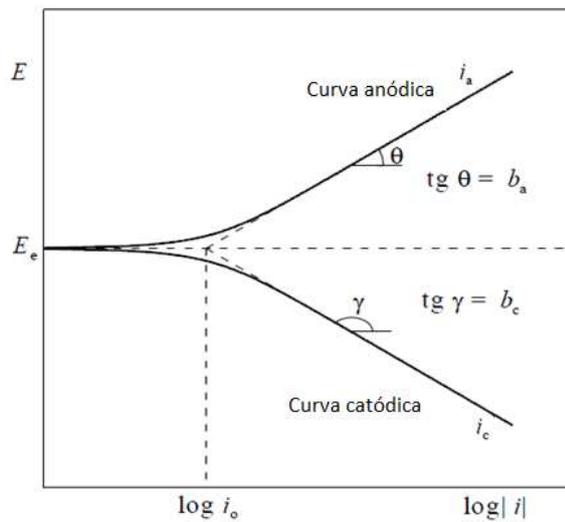


Figura 6: Curvas de polarização anódica ( $i_a$ ) e catódica ( $i_c$ ) num diagrama monologarítmico.  $E_e$  = potencial de equilíbrio;  $i_0$  = densidade de corrente de troca (WOLYNEC, 2003)

Nas indústrias o maior interesse em mensurar a taxa de corrosão está relacionado com o monitoramento da corrosão, isso permite acompanhar as variações da corrosividade nos diferentes meios, e podem ser controladas por meio de ajuste da composição ou adição de inibidores de corrosão. Portanto, não há interesse em saber qual valor exato da taxa de corrosão, mas sim, de sua variação. Assim, acompanhar o valor de  $R_p$  é suficiente e, caso este diminua, significa que a corrosividade do meio aumentou (WOLYNEC, 2003).

### 3 SISTEMA DE CAPTAÇÃO E INJEÇÃO DE ÁGUA DO MAR

Ao longo do período de extração de petróleo, algumas características das rochas reservatórios precisam ser controladas de forma que sofram o mínimo de alterações. Isso se faz necessário para que as condições internas do reservatório sejam mantidas em equilíbrio químico e termodinâmico: o volume de óleo retirado da rocha precisa ser repostado. Assim, problemas indesejáveis como desmoronamento, redução da porosidade das rochas formadoras e queda de vazão nos poços poderão ser evitados (THOMAS, 2004). Atualmente a técnica mais utilizada para compensar o volume de óleo retirado dos reservatórios é a injeção de água. Os sistemas de injeção de água utilizam basicamente as seguintes fontes de água para processamento (COSTA, 2005):

- aquíferos, quando o processo de extração de óleo ocorre em unidades onshore;
- a água produzida resultante do processamento primário de óleo (separação de óleo, gás e água);
- mananciais de superfície como lagos, rios, lagoas e represas;
- água do mar utilizada nas plataformas offshore.

Conforme a fonte utilizada, a água de injeção apresentará características que podem ser benéficas ou contraindicadas para sua utilização, sendo assim, independente da fonte utilizada, haverá sempre a necessidade de realização do tratamento da água para possibilitar a sua injeção nos reservatórios em exploração. Os principais parâmetros considerados para adequar a água a ser injetada em um reservatório são as seguintes:

- sólidos e óleo em suspensão;
- presença de microrganismos;
- presença de íons potencialmente geradores de incrustações;
- salinidade total associada à distribuição catiônica dos sais;
- custo de tratamento;
- custo de adução;
- corrosividade associada ao teor de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e O<sub>2</sub>;
- disponibilidade;
- mudanças em função da sazonalidade.

Como o objeto de estudo da presente pesquisa é baseada em uma plataforma offshore, será considerado somente o sistema de água de injeção utilizando água do mar. Os

principais componentes dos sistemas de injeção de água do mar são os seguintes, conforme mostra, a seguir, a Figura 7:

- Caixas de mar;
- bombas de captação;
- filtros grossos tipo cesto e autolimpantes;
- desaeradora a vácuo ou stripping por gás;
- bombas de injeção de água - booster e principal;
- filtros finos (cartucho);
- Unidade de Remoção de Sulfato (URS)

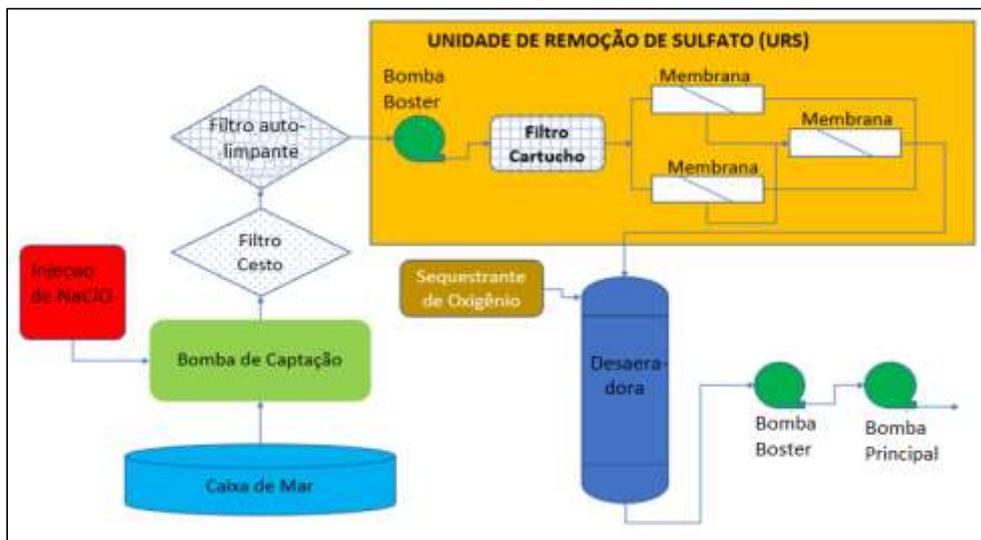


Figura 7: Sistema de injeção de água

Todo o processamento tem início nas caixas de mar que funcionam como reservatórios de água salgada bruta. Essas “câmaras” possuem interligação com o oceano por telas para que seja limitado o acesso de pequenos animais da fauna marinha em seu interior. A seguir, a água salgada é captada pelos sistemas através das bombas para que seja dado início ao processamento da água.

Nesta etapa do processo é necessário realizar o controle de microrganismos no sistema para que sejam evitados problemas de bioincrustação e depósitos conforme mostra, a seguir, a Figura 8 proveniente de corrosão biológica.



Figura 8: Válvula com incrustação

Visando evitar os problemas provenientes do crescimento biológico é utilizado a injeção contínua de hipoclorito de sódio ( $\text{NaClO}$ ) em concentrações entre 0,5 (limite mínimo) e 1,0 (limite máximo) mg/L.

No estágio seguinte a água é filtrada por um filtro tipo cesto e logo após em um filtro cartucho até chegar na unidade removedora de sulfato (URS).

As unidades removedoras de sulfato são indicadas para utilização em campos onde existe grande potencial de sais de bário ou estrôncio. A URS possui membranas seletivas quanto a carga iônica e tamanho que não responsáveis por reter preferencialmente os íons maiores ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , etc.) e permitir a passagem dos íons menores como, por exemplo,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ .

Nesta etapa do processo haverá adição de outros elementos químicos como biocida de choque, sequestrante de cloro e anti-incrustante cujo objetivo maior é prolongar a vida útil das membranas. As características que a água possui após o tratamento na URS são de grande importância para o processamento porque além de evitar a formação de sais de sulfato, a não deionização total da água reduz os riscos de perturbação do equilíbrio de argilo-minerais presentes nos reservatórios (BADER. 2005).

Cumprida a etapa anterior, a água finalmente é bombeada até a desaeradora onde a haverá a extração de excesso de oxigênio dissolvido ( $\text{O}_2$ ) em excesso para que água a ser injetada finalmente possa atender aos limites de oxigênio dissolvido; sólidos suspensos; quantidade de partículas acima de determinado diâmetro e concentração de bactérias e, por fim ser injetada no reservatório o qual está sendo explorado.

Para garantir o funcionamento em concomitância com as condições estabelecidas em projeto é necessário que haja a verificação periódica em todo sistema no mínimo a cada cinco anos de operação. Nesta oportunidade todos os componentes são inspecionados com o

objetivo de identificar e realizar manutenção preventiva naqueles que apresentarem necessidade para tal intervenção.

Uma constante observada em uma plataforma com 10 anos de operação, localizada na costa brasileira foi o desgaste prematuro de alguns componentes do sistema de injeção de água, mais precisamente parte responsável pela captação de água do mar. Bombas de captação construídas em cuproniquel, uma liga resistente a corrosão para ambientes salinos (SALEH A. AL-FOZAN, 2006), as quais deveriam apresentar um ciclo de vida de no mínimo de 8 anos de operação, tem apresentado falhas constantes em ciclos bem menores provocadas por problemas de corrosão obrigando a paralizações não planejadas acarretando prejuízos financeiros. O sistema analisado tem a seguinte configuração conforme mostra, a seguir, a Figura 9:

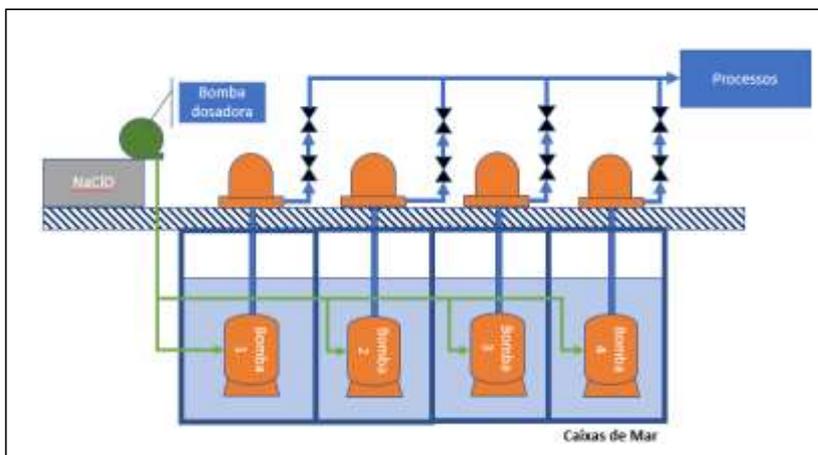


Figura 9: Captação do sistema de injeção de água

Quatro bombas de captação de água salgada para o sistema de injeção de água. Cada uma das bombas foi dimensionada para entregar 100% da capacidade conforme especificação de projeto e fabricada com carcaça de rotor com de liga ASTM B369 C70600. As bombas trabalham submersas em câmaras denominadas caixas de mar independentes umas das outras para que seja possível realizar reparos sem a necessidade de paralização do sistema. O sistema trabalha sempre com três bombas operantes e uma em “stand by”. A Figura 10, a seguir, mostra uma das bombas retiradas para manutenção.



Figura 10: Bomba de captação

A estação de injeção de hipoclorito de sódio, bomba dosadora (Figura 11), com uma tubulação para injetar a solução de hipoclorito de sódio na sucção das bombas de captação de água salgada. A estação foi dimensionada para manter uma concentração residual de cloro livre 0,5 (mínimo) e 1,0 (máximo) mg/L. Esta concentração deve ser monitorada pelo menos uma vez por dia.

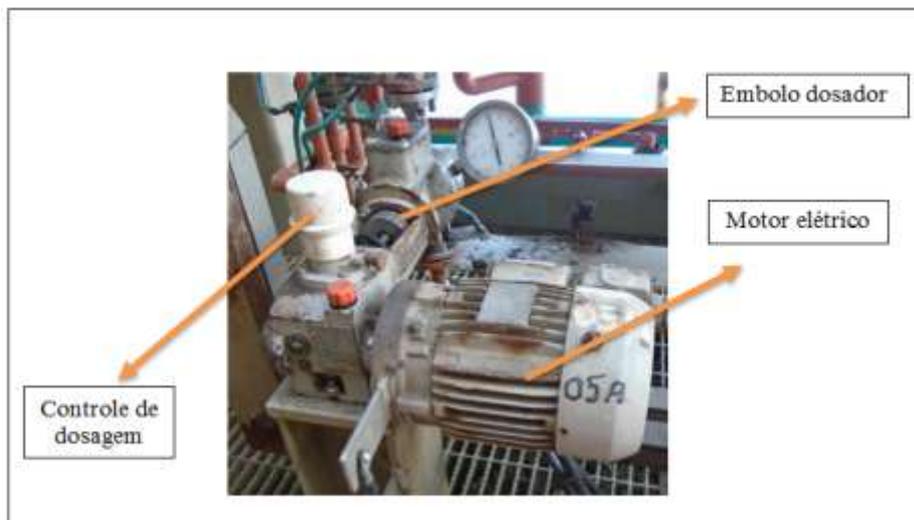


Figura 11: Bomba dosadora.

A instalação analisada encontra-se em uma região onde a água do mar não apresenta indícios de poluição por amônia, compostos amoniacais ou quaisquer outros compostos os quais tornassem inviável a utilização de quaisquer equipamentos constituídos por ligas de cuproníquel.

Devido a utilização da água do mar, há a necessidade de cloração no sistema para garantir que todos os equipamentos do sistema de injeção de água fiquem livres do problema de incrustação por microrganismos.

A velocidade da água na instalação estudada está na faixa ideal para ligas de cuproníquel, isto é, abaixo de 3 m/s (10 ft/s).

Após realizar análise de todo sistema na busca de possíveis agentes causadores do desgaste prematuro dos equipamentos chegou-se a conclusão de que o responsável em potencial foi o acúmulo de hipoclorito de sódio acumulado nas carcaças das bombas no período em que as mesmas permaneciam em desligadas em “stand by”: o sistema nunca opera com as quatro bombas simultaneamente. Há um rodízio operacional no qual três bombas permanecem operantes uma permanece como reserva.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e os métodos de análise empregados na avaliação dos corpos de prova (CP) confeccionados em liga de cuproníquel submetidos e a água do mar sintética com adições de hipoclorito de sódio. Os ensaios foram realizados nos Laboratório de Energia, Materiais e Meio Ambiente (LEMMA) do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e LABMETT – Laboratório de Metalografia e Tratamento Térmico, ambos da Universidade Federal Fluminense.

### 4.1 CONFECÇÕES DOS CORPOS-DE-PROVA DE LIGA CUPRONÍQUEL

O material utilizado para confecção dos corpos de prova (CP) utilizados neste estudo foi a liga cuproníquel constituída de 90 % de cobre e 10 % de níquel, podendo conter ferro de 1% a 1,4 % e manganês no máximo de 1,0 %. Esta liga é enquadrada na Norma ASTM B171 / B171M-12 (ASTM, 2012) como C 70600.

Os corpos de prova utilizados nos experimentos foram confeccionados com as seguintes dimensões: comprimento: 35,0 mm; largura: 10,0 mm e espessura de 2,0 mm conforme mostra a, a seguir, a Figura 12.

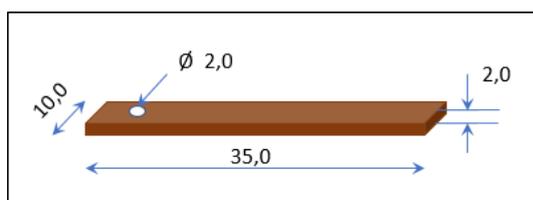


Figura 12: Esquema do corpo de prova utilizado nos ensaios gravimétricos

Todos os corpos de prova foram previamente tratados através do lixamento com três lixas de diferentes granulações sendo estas de 150, 320 e 400, a fim de garantir a homogeneidade da superfície metálica. Em seguida foram lavados com água corrente, desengordurados com álcool etílico e acetona, secados em corrente de ar quente. Após atingirem a temperatura ambiente, os corpos de prova foram pesados com precisão de quatro casas decimais.

#### 4.2 REAGENTES USADOS NOS ENSAIOS NOS ENSAIOS GRAVIMÉTRICOS E ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

- A água do mar sintética foi preparada com cloreto de sódio comercial, oriundo da evaporação natural das salinas do Rio Grande do Norte, visando representar a água do mar com a presença de cloreto de magnésio ( $MgCl_2$ ) e cloreto de cálcio ( $CaCl_2$ ). O meio corrosivo utilizado nos ensaios gravimétricos e eletroquímicos foi uma solução de cloreto de sódio ( $NaCl$ ) 3,5% (% em massa) e o pH foi fixado entre 7,2 – 8,0. Análises químicas realizadas com várias amostras deste sal mostraram que as concentrações médias de  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  na solução salina foram, respectivamente, de 750 mg/L e 400 mg/L.
- As adições de 100 mg/L, 500 mg/L, 1000 mg/L e 5000 mg/L de hipoclorito na solução salina foram feitas com uma solução de hipoclorito de sódio ( $NaClO$ ) com 10 % em massa.

#### 4.3 ENSAIOS DE PERDA DE MASSA (ENSAIO GRAVIMÉTRICO) DA CAMADA DE NI-P

O ensaio constou, essencialmente, da colocação dos CP em recipientes de vidro com capacidade de 250 mL onde os corpos-de-prova ficaram imersos, completamente, nas soluções salinas com e sem adições de hipoclorito e mantidos a temperatura do ensaio em um banho termostático a 25°C durante o tempo de exposição de 15, 30 e 60 dias (Figura 13).



Figura 13: Sistema utilizado para o ensaio gravimétrico em solução salina

Após cada ensaio gravimétrico, os CP foram lavados com água corrente, álcool etílico, secos com ar quente e fotografados. Logo após, os CP foram imersos em solução de ácido clorídrico durante um minuto, lavados com água corrente e álcool. Após a secagem e a temperatura ambiente, os CP foram novamente pesados na mesma balança analítica.

As taxas de corrosão foram calculadas em mm/ano conforme estabelecido na norma ASTM G1-03 (ASTM, 2011) baseando-se na área inicial total da superfície do corpo de prova e a massa perdida durante o teste utilizando a equação:

$$TC = \frac{K.W}{A.t.\rho}$$

Onde:

TC = Taxa de corrosão, em mm/ano;

K = constante (para mm/ano =  $8,76 \times 10^4$ );

W = perda de massa, em g;

A = área, em  $\text{cm}^2$ ;

t = tempo de exposição, em horas;

$\rho$  = massa específica, em  $\text{g/cm}^3$  (para a liga foi utilizado o valor de  $8,9 \text{ g/cm}^3$ ).

A partir do cálculo da taxa de corrosão é possível então classificar a corrosividade do meio estudado conforme é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3: Classificação da corrosividade do meio através da taxa de corrosão.

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

Fonte: (NACE RP 07-75, NACE 2005).

#### 4.4 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS – CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Foram obtidas as curvas de polarização anódica e catódica através do potenciostato Autolab, Tipo III (Figura 14), por meio da técnica potenciostática. Os ensaios foram realizados em uma célula de vidro (com capacidade de 200 mL, contendo as soluções salinas com e adição de hipoclorito de sódio à temperatura de 25°C.

Os eletrodos utilizados nestes ensaios foram confeccionados com corpos de prova da liga de cuproníquel, de tal forma, a fornecer uma área de 0,20 cm<sup>2</sup> e então embebidos em resina poliéster conforme mostra, a seguir, a Figura 15.



Figura 14: potenciostato e a célula eletroquímica

Para elaboração das curvas de polarização anódica e catódica foi necessário a estabilização do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) do eletrodo de trabalho em cada ensaio, o tempo de cada ensaio foi fixado em 60 minutos com uma velocidade de 0,01 V/s. A partir do  $E_{corr}$  foram levantadas as curvas de polarização potenciostática anódica e catódica. Para as curvas anódicas e catódicas uma variação de 250 mV a partir do  $E_{corr}$ , para valores mais positivos (anódicas) ou mais negativos (catódicas). Todas as medidas foram feitas sem agitação da solução ou do eletrodo. As curvas de polarização foram feitas com o intuito de verificar a influência das adições de hipoclorito nas soluções salinas através da diminuição ou do aumento das medidas de densidades de corrente. As medidas foram repetidas pelo menos três vezes. O processo de obtenção da densidade de corrente foi pelo método de extrapolação de Tafel, onde traça-se retas na curva anódica e catódica, e a intersecção entre elas, dá-se o potencial e a corrente.

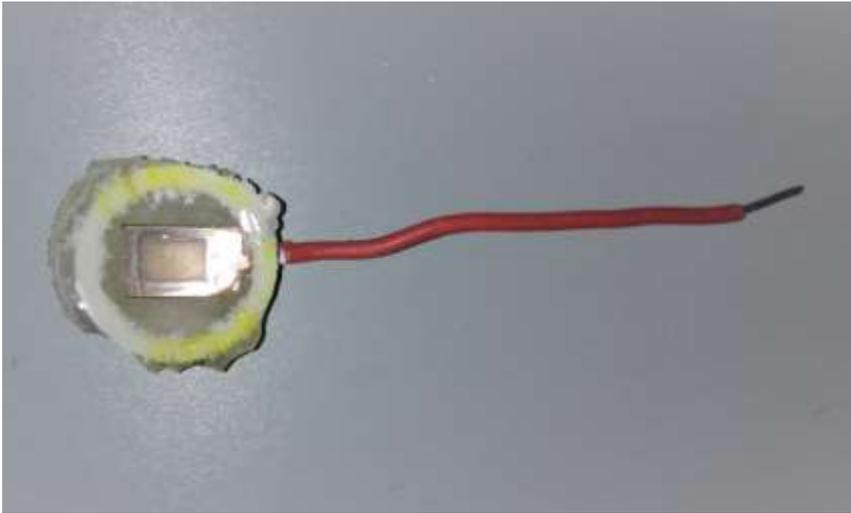


Figura 15: Eletrodo de trabalho utilizado nos ensaios eletroquímicos.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são discutidos os resultados dos ensaios realizados em laboratório com os corpos de prova da liga cuproníquel em água do mar sintética e adições de hipoclorito de sódio. Além disso, também são avaliadas as propostas de projeto e melhorias nas operações das bombas de captação de água do mar.

### 5.1 ENSAIO GRAVIMÉTRICO

#### 5.1.1 Perda de massa em corpos de prova de liga cuproníquel:

Os corpos de prova foram submetidos a solução salina nas concentrações de 100 mg/L, 500 mg/L, 1000 mg/L e 5000mg/L de NaClO em temperatura ambiente. Após permanecerem no período de 15, 30 e 60 dias apresentaram perda de massa conforme mostram, a seguir, os gráficos apresentados nas Figuras 16 a 19.

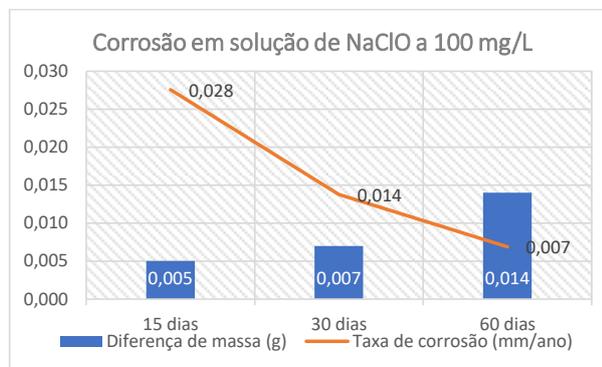


Figura 16: Gráfico de perda de massa para solução com concentração de 100 mg/L de NaClO

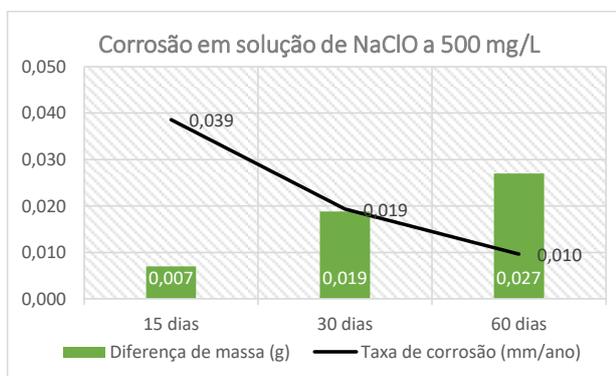


Figura 17: Gráfico de perda de massa para solução com concentração de 500 mg/L de NaClO

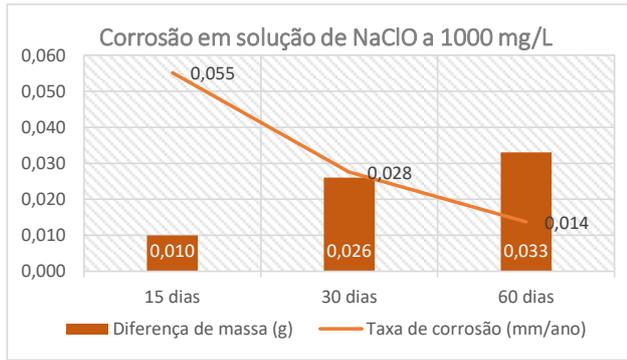


Figura 18: Gráfico de perda de massa para solução com concentração de 1000 mg/L de NaClO

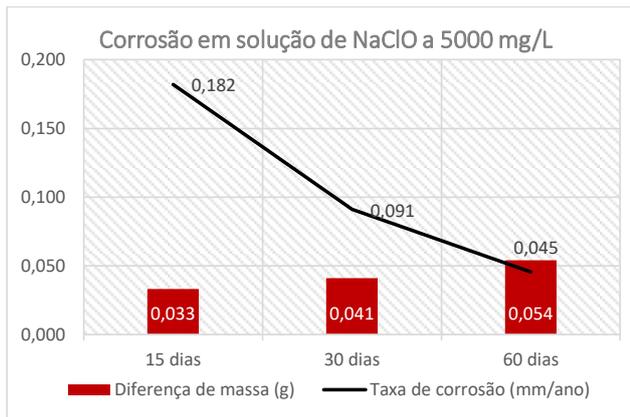


Figura 19: Gráfico de perda de massa para solução com concentração de 5000 mg/L de NaClO

### 5.1.2 Análise visual dos corpos de prova submetidos aos ensaios de perda de massa:

Análise visual para os corpos de prova submetidos às soluções salinas com adições de hipoclorito de sódio é apresentada, a seguir, nos Quadros 1 a 4.

Condições de teste:	Aspecto visual após realização do ensaio:	Resultado da análise visual:
Temperatura: 25 C Tempo: 15 dias Concentração de NaClO: 100 mg/L		Verificado ocorrência de corrosão superficial sem grandes danos ao CP conforme mostra a segunda foto (corpo de prova limpo)
Temperatura: 25 C Tempo: 30 dias Concentração de NaClO: 100 mg/L		Apresentou maior grau de corrosão do que a amostra analisada após 15 dias de corrosão, porém ainda manteve somente um nível superficial conforme pode ser percebido na amostra após a limpeza
Temperatura: 25 C Tempo: 60 dias Concentração de NaClO: 100 mg/L		É possível perceber que após a limpeza química o corpo de prova nível de degradação similar aos CP's imersos em em intervalos de tempo menor.

Quadro 1: Avaliação visual dos corpos de prova para concentração a 100mg/L de NaClO

Condições de teste:	Aspecto visual após realização do ensaio:	Resultado da análise visual:
Temperatura: 25 C Tempo: 15 dias Concentração de NaClO: 500 mg/L		Corrosão superficial visualmente sem grande danos ao CP. Aparencia muito similar ao dos corpos de prova submetidos a solução com menor concentração.
Temperatura: 25 C Tempo: 30 dias Concentração de NaClO: 500 mg/L		De forma geral, os CP's imersos no período de 30 dias não apresentou evolução no estado corrovido.
Temperatura: 25 C Tempo: 60 dias Concentração de NaClO: 500 mg/L		Após a realização da limpeza química, é observado também que o aspecto do CP permanece similar ao das amostras imersas no período de 15 e 30 dias respectivamente.

Quadro 2: Resultados das análises visual dos corpos de prova para concentração a 500 mg/L de NaClO

Condições de teste:	Aspecto visual após realização do ensaio:	Resultado da análise visual:
Temperatura: 25 C Tempo: 15 dias Concentração de NaClO: 1000 mg/L		Amostra apresentou maior nível de corrosão que as amostras expostas a soluções com níveis de concentração de NaClO menores no mesmo intervalo de tempo.
Temperatura: 25 C Tempo: 30 dias Concentração de NaClO: 1000 mg/L		Após a limpeza física da amostra (fig a esquerda) é possível notar formação de pontos de corrosão de forma regular ao longo da superfície do CP. Após a limpeza química nota-se que uma pequena região sofreu maior ataque.
Temperatura: 25 C Tempo: 60 dias Concentração de NaClO: 1000 mg/L		Após imersão por 60 dias é possível notar início de corrosão localizada próxima ao furo e ao longo do corpo da peça.

Quadro 3: Resultados das análises visual dos corpos de prova para concentração a 1000 mg/L de NaClO.

Condições de teste:	Aspecto visual após realização do ensaio:	Resultado da análise visual:
Temperatura: 25 C Tempo: 15 dias Concentração de NaClO: 5000 mg/L		Ao final de 15 dias de imersão o copor de prova já apresenta indícios de corrosão superior ao das demais peças. Ainda é possível evidenciar corrosão localizada na região do furo. Após a limpeza química é que o processo corrosivo foi mais intenso com formação de pequeno alvéolos.
Temperatura: 25 C Tempo: 30 dias Concentração de NaClO: 5000 mg/L		Comparado ensaio de 15 dias observa-se evolução do processo corrosivo em todo corpo da peça, evoluindo a partir do furo da região do furo. Após a limpeza química verifica-se que a peça inicio do processo corrosivo em outras regiões ao longo da superfície do corpo de prova.
Temperatura: 25 C Tempo: 60 dias Concentração de NaClO: 5000 mg/L		Finalizados os 60 dias de imersão é possível perceber evolução do processo corrosivo quando comparado as imersões durante 15 e 30 dias o que indica que o cuproniquel exposto a solução com níveis a partir de 5 % é uma situação indesejável.

Quadro 4: Resultados das análises visual dos corpos de prova para concentração a 5000 mg/L de NaClO.

### 5.1.3 Avaliação por microscopia ótica dos corpos de prova após os ensaios gravimétricos

5.1.3.1 Aspecto da superfície dos corpos de prova em solução salina com adições de 100 mg/L de NaClO imersos durante 15, 30 e 60 dias.

As Figuras 20, 21 e 22, a seguir, mostram pequenos pontos de corrosão localizados na superfície dos corpos de prova que aumentam com o tempo de exposição.

:

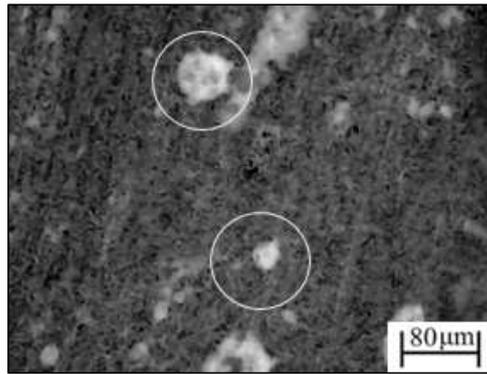


Figura 20: Pontos de corrosão observados após 15 dias de imersão em solução a 100 mg/L de NaClO.

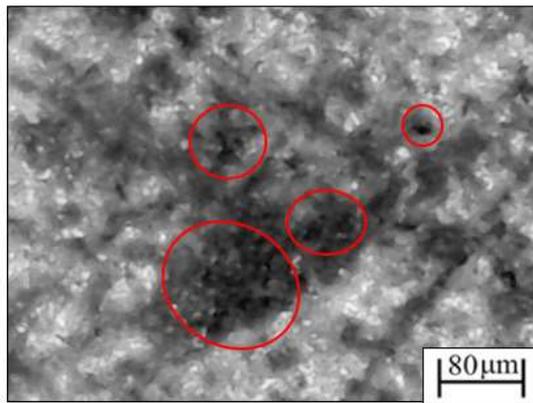


Figura 21: Pontos de corrosão observados após 30 dias de imersão em solução a 100 mg/L de NaClO.

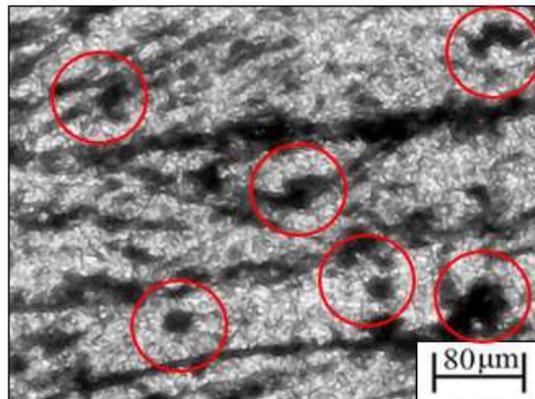


Figura 22: Pontos de corrosão observados após 60 dias de imersão em solução a 100 mg/L de NaClO.

5.1.3.2 Aspecto da superfície dos corpos de prova em solução salina com adições de 500 mg/L de NaClO imersos durante 15, 30 e 60 dias.

A Figura 23 apresenta pontos de corrosão semelhantes aos encontrados com adições de 100mg/L e enquanto nas Figuras 24 e 25, a seguir, também mostram pontos de corrosão localizada com formação alveolar indicando um nível maior de degradação da superfície.

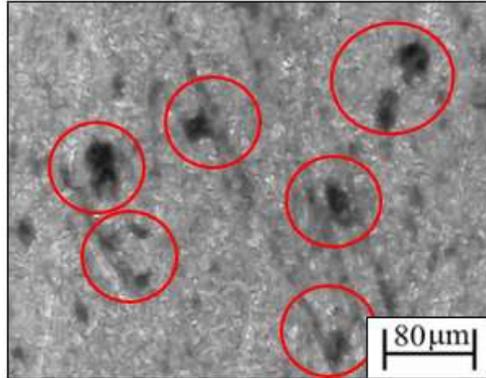


Figura 23: Pontos de corrosão observados após 15 dias de imersão em solução a 500 mg/L de NaClO.

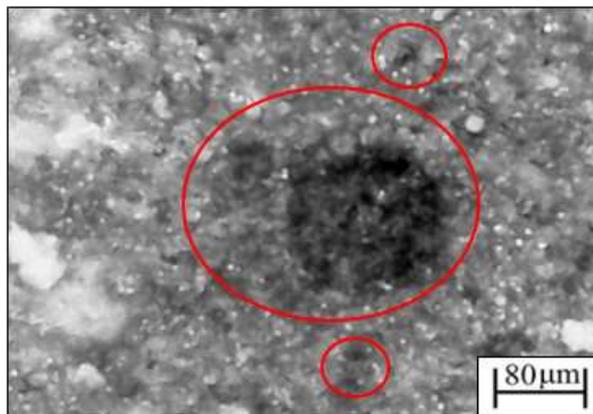


Figura 24: Pontos de corrosão observados após 30 dias de imersão em solução a 500 mg/L de NaClO.

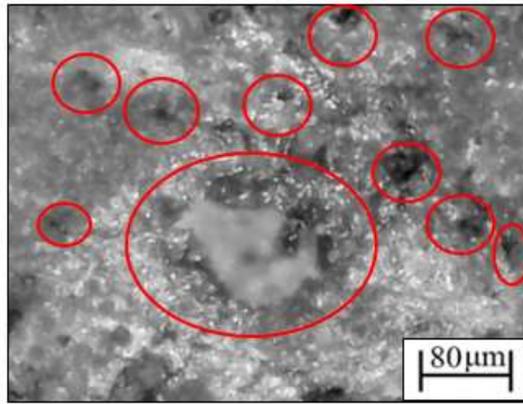


Figura 25: Pontos de corrosão observados após 60 dias de imersão em solução a 500 mg/L de NaClO.

#### 5.1.3.3 Aspecto da superfície dos corpos de prova em solução salina com adições de 1000 mg/L de NaClO imersos durante 15, 30 e 60 dias.

A Figura 26, a seguir, após os 15 primeiros dias de imersão submetida à solução de concentração de 1000 mg/L apresenta visualmente vários pontos de corrosão ao longo da sua superfície.

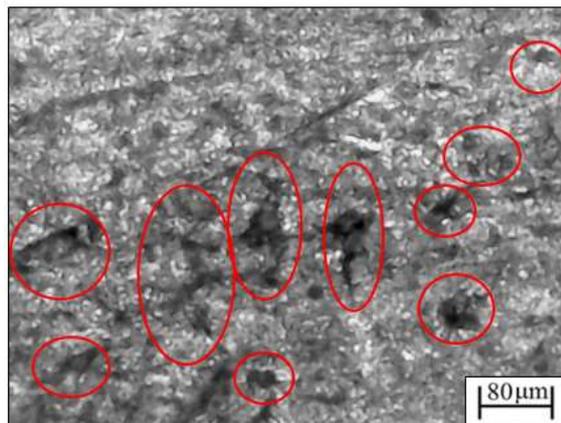


Figura 26: Pontos de corrosão observados após 15 dias de imersão em solução a 1000 mg/L de NaClO

Após 30 e 60 dias de imersão os CPs das Figuras 27 e Figura 28 apresentam, respectivamente, pontos localizados de corrosão, similar aos encontrados nas demais amostras, porém foram observados alguns pontos onde é possível verificar nível de degradação mais profundo, ligeiramente, superior ao encontrado nas amostras anteriores.

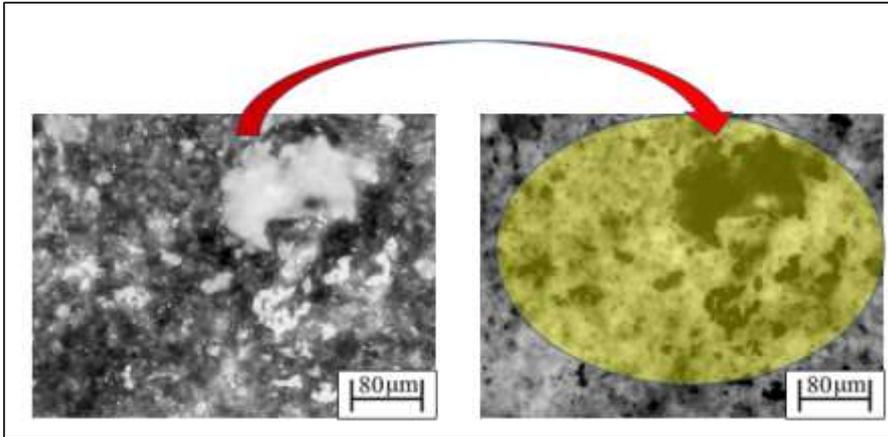


Figura 27: Pontos de corrosão observados após 30 dias de imersão em solução a 1000 mg/L de NaClO

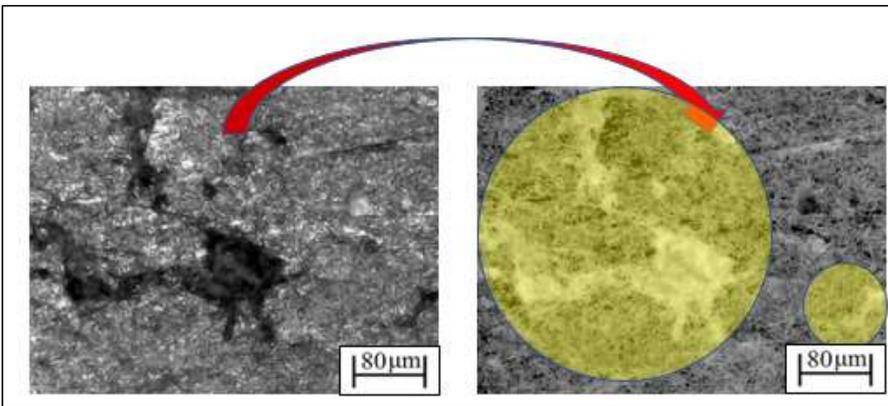


Figura 28: Pontos de corrosão observados após 60 dias de imersão em solução a 1000 mg/L de NaClO

#### 5.1.3.4 Aspecto da superfície dos corpos de prova em solução salina com adições de 5000 mg/L de NaClO imersos durante 15, 30 e 60 dias

Após os 15 dias de imersão em solução a 5000 mg/L de NaClO a amostra apresentou maior ataque sofrido pela solução resultando em um estado de corrosão superior as demais. Nesta amostra foi possível verificar uma maior concentração de pites na região onde houve corrosão localizada conforme observado na Figura 29.

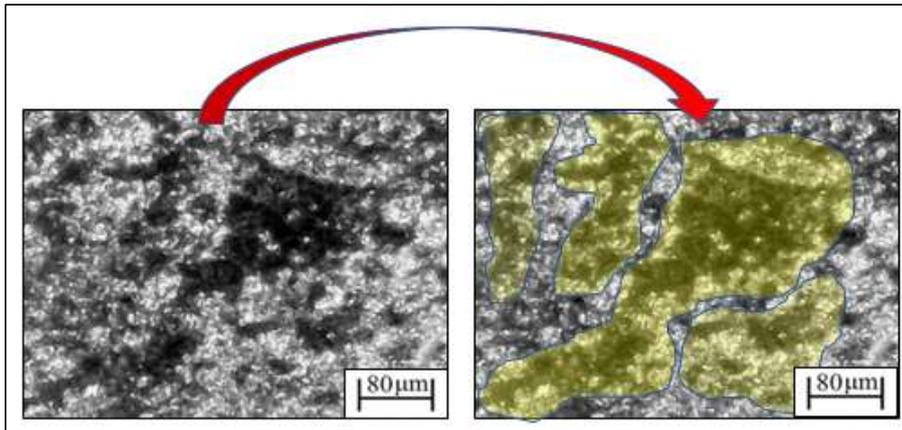


Figura29: Pontos de corrosão observados após 15 dias de imersão em solução a 5000 mg/L de NaClO

As Figuras 30 e 31, a seguir, em imersões de 30 e 60 dias, respectivamente, apresentam maior ataque localizado resultando em corrosão superior as amostras submetidas anteriormente em concentrações inferiores de hipoclorito de sódio.

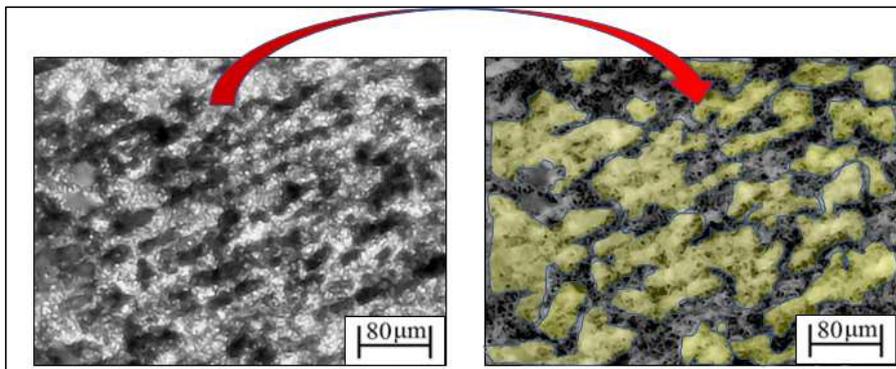


Figura 30: Pontos de corrosão observados após 30 dias de imersão em solução salina com adição de 5000 mg/L de NaClO

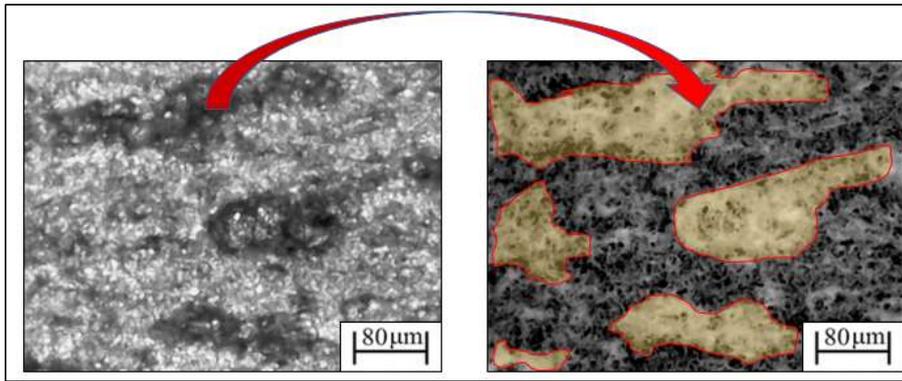


Figura 31: Pontos de corrosão observados após 60 dias de imersão em solução salina com adição de 5000mg/L de NaClO

Os ensaios gravimétricos dos corpos de prova de cuproníquel mostraram que o aumento da concentração de hipoclorito na solução salina e o aumento do tempo de imersão favorecem a perda de massa da liga de cobreníquel, cabendo as seguintes considerações:

- quanto maior a concentração de hipoclorito de sódio adicionado a solução salina, maior é a taxa de corrosão;
- em todos os casos analisados foi identificado que com o passar do tempo as taxas de corrosão decaíram ao longo do tempo. Isso demonstra que para um sistema estático o ambiente é mais agressivo no início do período da imersão tornando-se menos intenso com o passar do tempo;
- segundo a Norma NACE-RP-07-05(NACE, 2005), que estabelece a classificação de corrosividade (Tabela 4), para os casos com concentração de 100 mg/L, 500 mg/L e 1000 mg/L a corrosividade varia de moderada para baixa e já na concentração de 5000 mg/L a corrosividade varia de alta para moderada;
- o aumento da concentração de hipoclorito de sódio provoca o aumento da formação de pites e alvéolos localizados na superfície metálica.

Tabela 4: Classificação da taxa de corrosão com base na Norma NACE-RP-07-05 (NACE, 2005)

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

## 5.2 ENSAIO ELETROQUIMICO:

### 5.2.1 Curvas de polarização:

Os corpos de prova foram submetidos aos ensaios eletroquímicos de polarização conforme procedimento descrito no capítulo 4 da presente dissertação. Para a realização de experimento os CP's foram novamente submetidos a soluções de água do mar sintética e concentrações de hipoclorito a 0 mg/L, 100 mg/L, 500 mg/L, 1000 mg/L e 5000 mg/L. Após a realização dos experimentos foram obtidas as curvas de polarização conforme apresentado na Figura 32.

A parte superior da curva, ou seja, a área anódica onde o processo corrosivo ocorre, mostra um deslocamento para a esquerda, à medida que há o aumento da concentração de hipoclorito. Este ensaio corrobora os ensaios gravimétricos que se mostrou mais agressivo a partir do nível de concentração de 1000 mg/L.

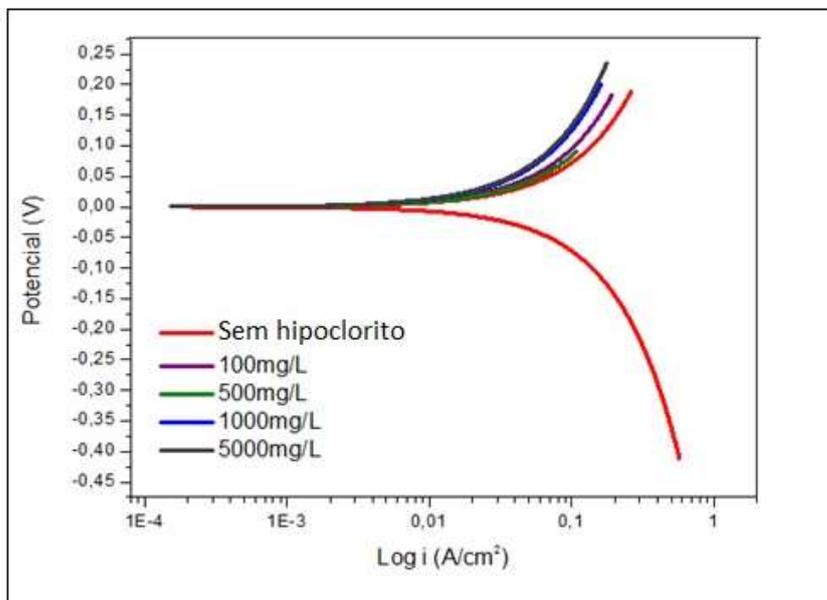


Figura 32: Curva de polarização obtida a partir de soluções com diferentes concentrações de hipoclorito de sódio.

### 5.2.2 Análise metalográfica dos corpos de prova após ensaios de polarização:

As Figuras 33 a 37 mostram o aspecto da superfície metálica observada com microscópio ótico após os ensaios de polarização com e sem adições de hipoclorito de sódio.

Nesta primeira análise não foram percebidas modificações na estrutura do metal analisado. Conforme observado na Figura 33 não foram evidenciados indícios de corrosão os quais pudessem significar comprometimento estrutural o qual venha a significar redução da vida útil da liga de cuproníquel para componentes de equipamentos estáticos submetidos às condições adversas conforme descrito no capítulo 3. A Figura 34, a seguir, mostra a presença de alguns pites na superfície metálica com adição de 100 mg/L de NaClO na água do mar sintética. As Figuras 35 e 36, representado as adições, respectivamente, de 500 mg/L e 1000 mg/L de hipoclorito de sódio, apresentam maior número de pites e alvéolos com maior profundidade quando comparados com adições de 100 mg/L.

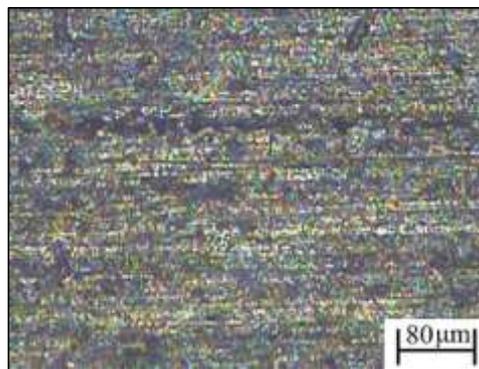


Figura 33: Superfície do corpo de prova após ensaio de polarização sem adição de NaClO

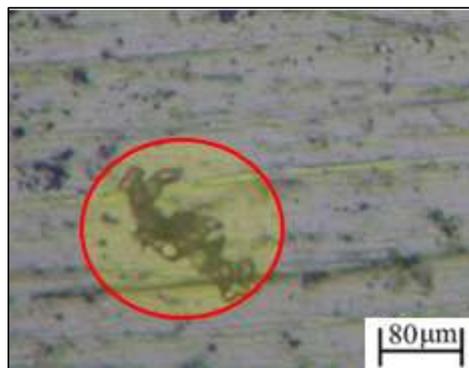


Figura 34: Formação de pite na superfície corpo de prova após ensaio de polarização em solução com adição 100 mg/L de NaClO..

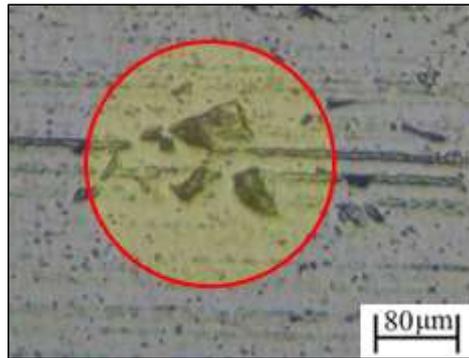


Figura 35: Formação de pites na superfície corpo de prova após ensaio de polarização em solução com adição 500 mg/L de NaClO.

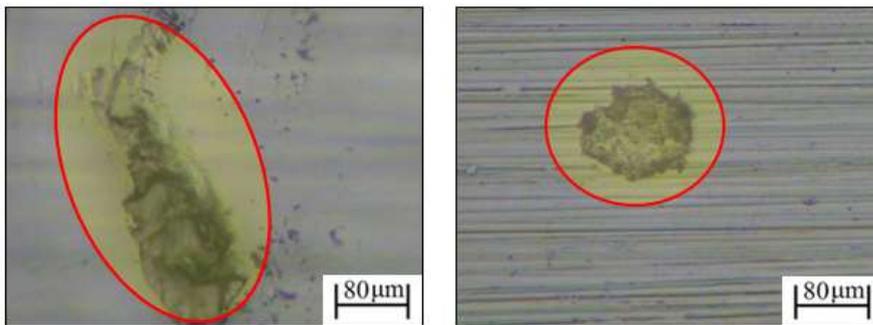


Figura 36: Alvéolos identificados na superfície do corpo de prova após ensaio de polarização com adição de 1000 mg/L de NaClO.

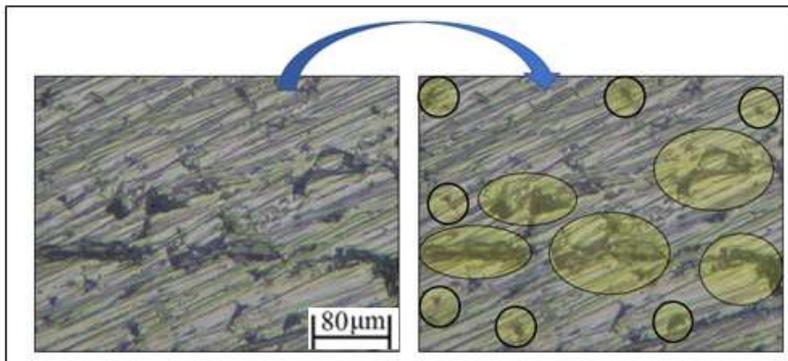


Figura 37: Alvéolos e pites identificados na superfície do corpo de prova após ensaio de polarização com adição de 5000 mg/L de NaClO.

Vários trabalhos de pesquisa têm mostrado que as ligas de cuproníquel, especialmente, a liga constituída de 90 % de cobre e 10 % de níquel, denominada de ASTM NO 6030, é utilizada amplamente para confecção de equipamentos em serviço em água do mar (DAVIS, 2001; POWELL and MICHELS, 2000).

A formação de filme passivo sobre a superfície metálica e sua rápida repassivação favorece seu uso em água salgada. Este filme aderente constituído de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (óxido cuproso) forma uma barreira, enquanto, o Ni proveniente da liga segrega e se incorpora aos vazios dos cátions, conseqüentemente, aumenta a proteção anticorrosiva ao meio corrosivo no caso de água salgada em pH ligeiramente alcalino (METIKOŠ-HUKOVIC et al, 2011; BADAWYA et al., 2005).

Alguns pesquisadores (ISMAIL et al.,2006; MA et al., 2015) mostram que em soluções salinas, em pH ácido, pode haver uma dissolução anódica da liga cuproníquel com formação de  $[\text{CuCl}_2]^-$  tendo como base na seguinte reação:  $\text{Cu} + 2 \text{Cl}^- \rightarrow [\text{CuCl}_2]^-$ .

É bastante comum a adição de cloro na água do mar nas concentrações de 0,2 a 0,5 mg/L (sob a forma de hipoclorito de sódio) para evitar ou minimizar a ação da bioincrustação. Trabalhos de pesquisas realizados com adições de 0,2 a 5 ppm praticamente não indicam processo corrosivo nas ligas de cuproníquel (KIRK & TUTHILL, 1991; AL-HASHEM & CAREW, 2002).

Os ensaios realizados com concentrações de 100 a 5000 mg/L de hipoclorito de sódio visam representar as condições que uma carcaça de cuproníquel de uma bomba de captação de água do mar no modo parada esta sujeita a injeção da bomba dosadora de hipoclorito de sódio em concentrações altas. Nesses casos, é possível esperar taxas de corrosão moderadas e até altas, além da presença de pites e alvéolos..

### 5.3 PROPOSTAS DE ALTERAÇÃO DE PROJETO EVITAR O PROCESSO CORROSIVO POR ACÚMULO DE HIPOCLORITO DE SÓDIO

Com base nos resultados obtidos nos testes realizados em laboratórios foi possível propor algumas soluções no projeto de captação de água de modo que o processo corrosivo ocasionado pela presença em excesso do hipoclorito nas caixas de mar conforme descrito a seguir:

### 5.3.1 Proposta de alteração de projeto I:

Nesta proposta de modificação será necessária a instalação de um *header* na saída da bomba dosadora possibilitando a instalação de válvulas manuais de bloqueio em cada uma das linhas que interligam o sistema de injeção de hipoclorito as bombas de captação. Dessa forma seria possível boquear o fluxo da solução concentrada de hipoclorito de sódio para as caixas de mar no período em que a bomba de captação de água estiver fora de operação. A Figura 38 descreve como ficaria a estrutura do sistema:

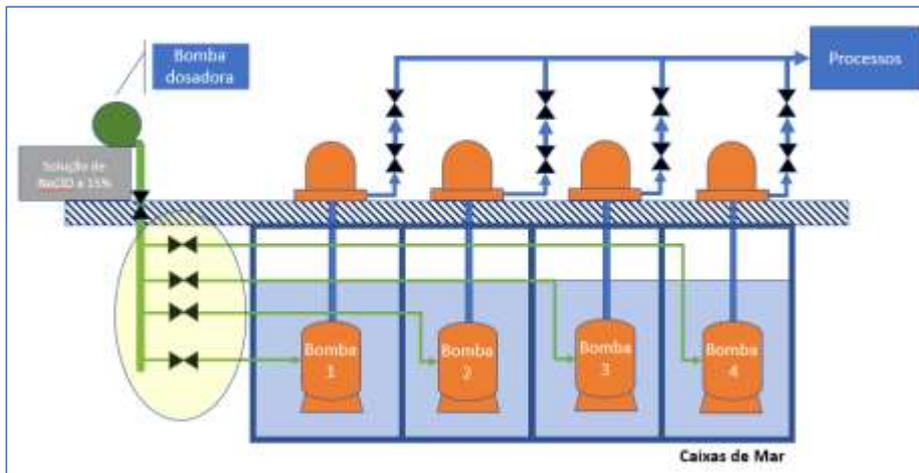


Figura 38: Proposta de alteração do projeto com instalação de válvulas de bloqueio.

As principais vantagens do sistema proposto são:

- É o sistema mais simples para executar a instalação;
- Proporciona menor tempo para modificação visto que a modificação seria mínima;
- Não requer custo de automação;
- Não há necessidade de deslocamento da embarcação até um estaleiro para que seja realizada a manutenção;
- Menor custo.

A principal desvantagem é:

- O sistema proposto não é automatizado, sendo assim será necessário confiar plenamente no operador do sistema para que o procedimento de bloqueio seja realizado quando uma das bombas estiver fora de operação.

### 5.3.2 Proposta de alteração de projeto II:

A segunda opção de alteração do projeto apresentado na Figura 39 propõe a instalação de válvulas de bloqueio automatizadas funcionando em conjunto com o funcionamento das bombas de captação. As válvulas teriam o mesmo princípio de funcionamento das válvulas denominadas SDV's (shutdown valve), ou seja, sempre quando forma de operação a válvula retorna para a posição de bloqueio garantindo assim interrupção do sistema de injeção do hipoclorito de sódio.

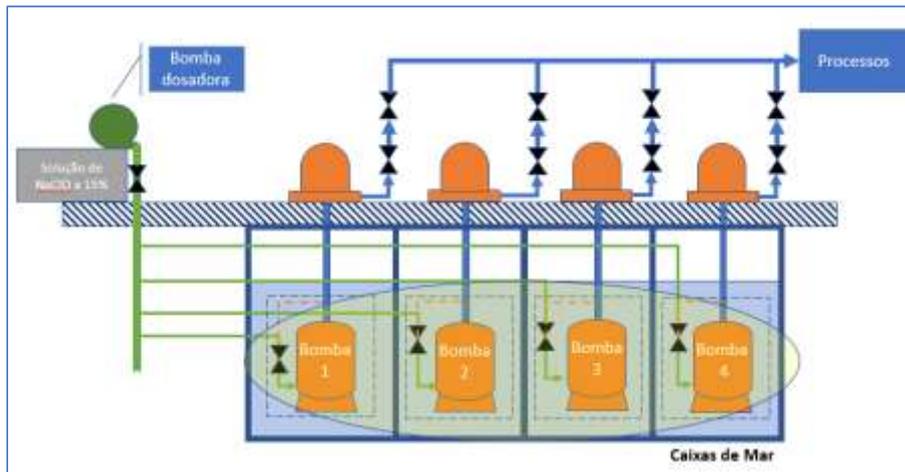


Figura 39: Proposta de alteração do projeto instalando válvulas pilotadas a partir da captação

As principais vantagens são:

- Sob o aspecto operacional, este sistema é mais confiável quando comparado a primeira proposta de modificação, uma vez que não há a necessidade de intervenção humana para realização do procedimento de bloqueio quando a bomba estiver fora de operação.
- Tempo de setup para realizar o rodizio entre as bombas é menor e pode ser realizado remotamente ao local de instalação do sistema de injeção.

As principais desvantagens são:

- Maior complexidade que a primeira proposta;
- Instalação pode requerer docagem da embarcação para reparos;
- Sistema de controle da unidade pode não dispor de entrada de sinal para sistema supervisório.

- Maior custo;
- Disposição física das válvulas pilotadas podem significar impossibilidade de instalação.

### 5.3.3 Proposta de alteração de projeto III:

A terceira proposta para alteração do projeto é a instalação de sistemas independentes para cada uma das bombas de captação, dessa forma também seria garantida a interrupção no fluxo de hipoclorito para as bombas inoperantes evitando-se assim o acúmulo de concentração a tal ponto que os equipamentos fiquem expostos a um sistema muito agressivo sob o aspecto corrosivo. O esquema é apresentado na Figura 40.

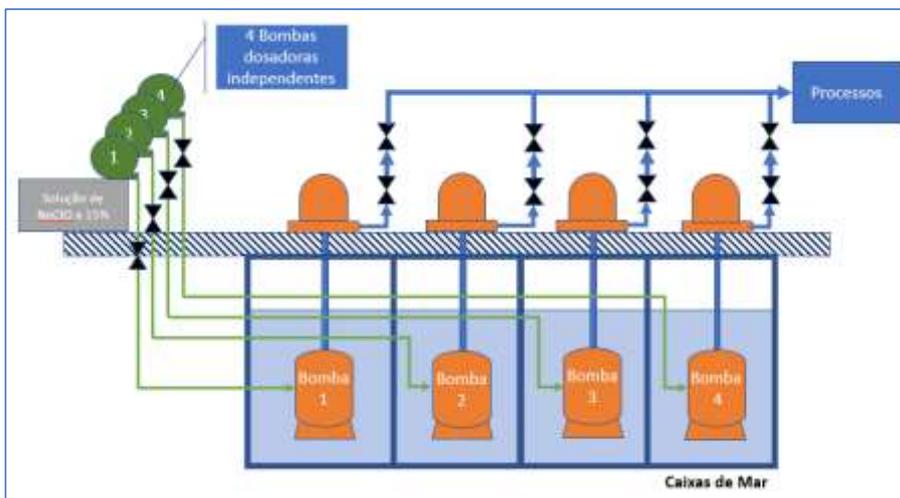


Figura 40: Proposta III para modificação do sistema

As principais vantagens da proposta são:

- Sob o ponto de vista operacional, é a mais a mais segura das três configurações apresentadas;
- O sistema pode ainda ser conjugado com a instalação de válvulas de bloqueio unidirecional (XEQ) a qual tornaria o projeto ainda mais robusto sob o ponto de vista operacional;
- Por se tratar de um sistema independente, a manutenção é mais fácil realizar intervenções de qualquer natureza (corretiva, preditiva ou preventiva).
- Acionamento remoto do sistema;
- Minimiza a ocorrência de erros operacionais

As principais da proposta são:

- Requer maior espaço físico para a instalação das bombas;
- Maior custo;
- Maior consumo de energia;
- Complexidade no sincronismo da automação;
- Necessita da paralização da embarcação para execução da modificação do projeto.

## 6 CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

### 6.1 CONCLUSÕES

Com base na inspeção e nos resultados dos ensaios laboratoriais conclui-se que:

- Embora a liga de cuproníquel com 90 % de Cobre e 10 % de níquel (especificação ASTM NO 6030) seja indicada para confecção de carcaças e rotores de bombas de captação de água do mar, é possível esperar uma corrosão localizada com pites e alvéolos caso ocorra uma alta injeção de hipoclorito de sódio;
- Os ensaios de perda de massa da liga cuproníquel com água do mar sintética mostraram para os casos de injeção de hipoclorito de sódio nas concentrações de 100 mg/L, 500 mg/L e 1000 mg/L a corrosividade varia de baixa para moderada, enquanto, para concentração de 5000 mg/L a corrosividade varia de moderada para alta;
- Os ensaios eletroquímicos confirmaram os ensaios de perda de massa com água do mar sintética e adições de hipoclorito de sódio;
- A presença de pites e alvéolos observados nos ensaios laboratoriais pode inviabilizar o material para uso em água do mar;
- Na configuração atual, é aconselhável que o monitoramento da injeção de hipoclorito de sódio na água do mar seja realizado diariamente para que medidas operacionais corretivas sejam realizadas no menor intervalo de tempo possível;
- Outra atenuante operacional indicada é realizar o rodízio de funcionamento entre as bombas de captação de água do mar com a maior frequência possível. Assim seria evitado o acúmulo da concentração de NaClO nas bombas de captação.
- Apesar de sofrer corrosão no ambiente salino, o cuproníquel apresenta boa resistência a este processo corrosivo e pode ser considerado como o material mais indicado para aplicação em ambientes muito agressivos como, por exemplo, o sistema de captação de água do mar.

### 6.2 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.

- Realizar o mesmo tipo de análise para as ligas de cuproníquel com diferentes teores de níquel e cobre.

- Desenvolver ensaios estáticos e dinâmicos utilizando água do mar contaminada com sulfeto de hidrogênio e compostos amoniacais.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ABREU, R. S. S. de. Impacto na corrosividade em plataformas offshore de produção de petróleo devido ao aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na planta de pré-processamento. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). UFF, Niterói, RJ, 2013.

AL-HASHEM, A. & CAREW, J. The use of electrochemical impedance spectroscopy to study the effect of chlorine and ammonia residuals on the corrosion of copper-based and nickel-based alloys in seawater, *Desalination* 150, 2002, 255-262

ASTM B171 / B171M-12, Standard Specification for Copper-Alloy Plate and Sheet for Pressure Vessels, Condensers, and Heat Exchangers, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

ASTM G1-03, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.

BADAWYA, W. A., ISMAIL, K. M., FATHI, A. M., Effect of Ni content on the corrosion behavior of Cu-Ni alloys in neutral chloride solutions, *Electrochimica Acta* 50, 2005, 3603–3608.

BADER, M.S.H., Seawater versus produced water in oil-fields water injection operations, 2006 – Elsevier - Received 28 November 2005; Accepted 16 May 2006

BADER, M.S.H., Sulfate removal technologies for oil fields seawater injection operations, 2006 – Elsevier – USA, Received 04 april 2005; Accepted 26 april 2006.

BAROID. Fluids Handbook. Houston, USA: s.n., 1997.

BUTTS, A. - "Copper, the Science and Technology of the Metal, its Alloys and Compounds", ed. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954, 3 th printing 1960.

CABRAL, A. E. B. Avaliação da eficiência de sistemas de reparo no combate à iniciação e propagação da corrosão do aço induzida por cloretos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). UFRGS, Porto alegre, RS, 2000.

CALLISTER JR., WILLIAN C. – Ciência dos materiais – Uma Introdução – LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S/A, 8ª ed 2012.

COSTA, A. K. S.; MODENESI, A. P., SALVADOR, A. D.; SOUZA, A. L. S.; FURTADO, C. J. A.; BURMANN, C. P.; ANDRADE, C. de A.; DUTRA, E. S. S., RIBEIRO, J. C.; PORTO, J. P. P.; FIGUEIREDO, L. dos S.; PENNA, M. de O; VALE O. R, do; CUNHA, R. E. P. - Manual De Injeção De Água Rev04 – PETROBRAS – Rio de Janeiro 2005.

DAVIS, J. R., ed. Copper and copper alloys. ASM International, 2001.

DUTRA, A.C.; NUNES, L.P.; PROTEÇÃO CATÓDICA, Ed. Interciencia, Rio de Janeiro, 5 ed., 2011.

FRAUCHES-SANTOS, C; ALBURQUERQUE, M.A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. A Corrosão e os Agentes Corrosivos. Artigo Revista Virtual de Química

Vol. 6 n° 2 UFRRJ – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Departamento de Química, Seropédica – RJ – 2014

GEMELLI, E., Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização, Rio de Janeiro, 2001, 1° Ed., LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S/A. 5- Wulpi, D. J., Understanding How Components Fail, ASM International, Ohio - USA, 2° Ed., 1999.

GENTIL, V., Corrosão. Rio de Janeiro, 2011, 6° Ed., LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S/A.

ISMAIL, K. M., FATHI, A., BADAWY, W. Electrochemical behavior of copper–nickel alloys in acidic chloride solutions, Corrosion Science 48, 2006, p. 1912–1925.

KINA, A.Y. Inibidores de corrosão para sistemas de aço carbono submetidos a meios de alta salinidade e presença de CO<sub>2</sub>. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), UFRJ/ COPPE), Rio de Janeiro, RJ, 2011.

KIRK, W.W. and TUTHILL, A. H., Copper-Nickel Condenser and Heat Exchanger Systems, Korean Institute of Metals, Tokyo, Osaka and Nagasaki, Japan, Pusan and Kirje Island, Republic of South Korea, November, 1991.

M. CEMPEL, G. NIKEL – Nickel: A Review of Its Sources and Environmental Toxicology, 2006 - Polish J. of Environ. Stud. Vol. 15, No. 3 – Poland - Received: September 23, 2005 Accepted: December 27, 2005

MAINIER, F. B.; LETA, F. R. O ensino de corrosão e de técnicas anticorrosivas compatíveis com o meio ambiente. *Anais: XXIX Congresso Brasileiro de Engenharia – COBENGE*, 19 a 22 de setembro, Rio Grande do Sul, 2001.

MA, A. L., JIANG, S. L., ZHENG, Y. G., KE, W., Corrosion product film formed on the 90/10 copper–nickel tube in natural seawater: Composition/structure and formation mechanism, Corrosion Science 91, 2015, p. 245-261.

MAGALHÃES, A. A.; PIMENTA, G. S.; Curso de Técnicas de Monitoramento e Controle de Processos Corrosivos. Rio de Janeiro, 2003.

MERÇON, F.; MAINIER, F. B.; CANESSO GUIMARÃES, P. I. Corrosão: um exemplo usual de fenômeno químico. *Química Nova na Escola*, n.19, p. 11-14, 2004.

Metals Handbook, 9 th edition, Volume 13 – Corrosion, ASM, Metals Park, Ohio, USA, 1987, Corrosion of Copper and Copper Alloys, p.610-611.

METIKOŠ-HUKOVIC, M., BABIC, R., GRUBAC, Z., Copper–nickel alloys modified with thin surface films: Corrosion behavior, in the presence of chloride ions, Corrosion Science 53, 2011, 347–352

NACE RP 0775, Preparation, Installation, Analysis and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations, National Association of Corrosion Engineers, April, 2005.

PANOSSIAN, Z., Corrosão e proteção contra a corrosão em equipamentos e estruturas metálicas, São Paulo, 1993, 1° Ed., Volume I, IPT2032.

PATTON, C. C. Water Quality Control and its importance in waterflooding operations. Journal of Petroleum Technology, Sep, 1988.

PATTON, C.C., Injection Water Applied, Campbell Pet Series, 1985.

PHILIPS, A. - "Metais e Ligas Não Ferrosas", Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, 1971.

POWELL, C. A., and MICHELS, H. T. Copper-nickel alloys for seawater corrosion resistance and anti-fouling-a state of the art review. CORROSION 2000. NACE International, 2000.

ROBERGE, P. R., Corrosion Engineering - Principles and Practice 2th edition, McGraw-Hill, USA, 2008

SALEH A. AL-FOZAN AND ANEES U. MALIK - Effect of seawater level on corrosion behavior of different alloy, 2006 - Saline Water Desalination Research Institute Saline Water Conversion Corporation (SWCC).

S. J. PUGH, G. F. HEWITT, H. MÜLLER-STEINHAGEN - Fouling during the use of seawater as coolant- the development of a 'User Guide', 2003, Engineering Conferences International - Published by ECI Digital Archive, London U.K.

SHAHALAM, M. - Mechanics of Ultra-lightweight Web Structures - South Dakota School of Mines and Technology, Rapid City US, 2002

SCHLEICH, Wilhelm; AG, KM Europa Metal. Application of Copper-Nickel Alloy Uns C70600 for Seawater Service. KM Europa Metal AG, 2005.

SHREIR, L.L.; JARMAN, R.A.; BURSTEIN, G.T. Corrosion, 3 ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000.

TÁVORA, M. P. Avaliação do efeito de particulados sólidos na eficiência de um inibidor de corrosão recomendado para meios salinos com CO<sub>2</sub>. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). UFRN, Natal, RN, 2007.

THOMAS, J.E. (org), Fundamentos de Engenharia de Petróleo, 2ª edição, Ed. Interciência. Rio de Janeiro, 2001.

TUTHILL, ATNUR H. - Guidelines for the use of copper alloys ·in seawater, 1987 – NACE, New York USA.

VIDELA, HÉCTOR A., HERRERA LIZ K., Microbiologically influenced corrosion: looking to the future, 2005 – international microbiology Vol 08 – USA Received 03 March 2005 Accepted 15 April 2005.

WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. 1. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.