

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Caracterização do processo corrosivo em aço API 5LX60 como aplicação em poços injetores de água

José César S. do Nascimento^a, Magda R. S. Vieira^b, Vivaldo M. Pinto Júnior^c, Janaína André Cirino^d, Maria Alice G. de Andrade Lima^e, Cezar H. Gonzalez^f, Severino L. Urtiga Filho^g

Abstract

The corrosion process of steel API 5LX60 in water injection well systems was evaluated by immersion in water injection and completion fluid. The studies were conducted at temperature in the range of operation of the wells. To study the corrosivity of these fluids were performed weight loss test, open circuit potential measurements and potentiodynamic polarization. The physical-chemical analysis of the fluids revealed high levels of chlorides resulting in high electrical conductivities. The completion fluid showed lower mass losses and higher corrosion potentials than others fluids, being described as the less corrosive environment. The analysis of mass loss between 45 and 60 days, showed an increased activity in three corrosive media, which was confirmed by measurements of open circuit potential. The effect of temperature can be better assessed through a survey of the polarization curves. The analysis of the anodic branches of the polarization curves indicate that, in general, the increase in temperature results in greater current densities of corrosion. The water injection showed corrosion potentials more negative than the others fluids at different temperature conditions due to their high concentration of chlorides.

Keywords: corrosion, petroleum, mature fields, injection well.

Resumo

O processo corrosivo do aço API 5LX60 em sistemas de poços injetores de água foi avaliado através de imersão em água de injeção e fluido de completação. Os estudos foram realizados em condições de temperatura na faixa de operação dos poços de água. Para o estudo da atividade corrosiva desses meios, foram realizados ensaios de perda de massa, medição de potencial de circuito aberto, e polarização potenciodinâmica. A análise físico-química dos fluidos revelou altos teores de cloretos que resulta em elevadas condutividades elétricas. Os corpos de prova imersos em fluido de completação apresentaram menores valores perdas de massa e maiores potenciais de circuito aberto do que para os demais meios, sendo o fluido de completação qualificado como o meio menos corrosivo. A análise de perda de massa entre 45 e 60 dias, mostrou uma intensificação da atividade corrosiva nos três meios, o que foi confirmado pelas medidas de potencial de circuito aberto. O efeito da temperatura pode ser melhor avaliado através do levantamento das curvas de polarização. A análise dos ramos anódicos das curvas de polarização indica que, em geral, o aumento da temperatura resulta em maiores densidades de corrente de corrosão. Os corpos de prova imersos em água de injeção apresentaram potenciais de corrosão mais negativos que os demais meios nas diversas

^aMestre-Engenheiro de petróleo - UFPE

^bMestre em Eng. Mecânica -Professora - UFPE

^cEstudante de iniciação científica-Estudante de Eng. Mecânica - UFPE

^dEstudante de Graduação em Química Técnica em Química - UFPE Industrial,

^e PHD- Professora/Engenharia Química - UFPE

^{f,g} PHD- Professor/Engenharia Mecânica - UFPE

condições de temperatura, devido à elevada concentração de cloretos.

Palavras-chave: corrosão, petróleo, campos maduros, poço injetor.

Introdução

Os campos maduros de petróleo no Brasil, embora estejam no declínio natural de sua produção, também são de interesse econômico não só da Petrobras, como também de empresas petrolíferas privadas (1). Neles são realizados investimentos significativos para aumentar a recuperação de petróleo e gás, e prolongar as vidas produtivas desses campos.

Nesses campos é crescente a quantidade de água produzida e processada, causando a sobrecarga da planta de produção, o aumento dos custos de processamento e manutenção, cuidados adicionais com a segurança operacional, além de problemas ambientais (2). O desenvolvimento de novos projetos para processar e destinar a água excedente torna-se imprescindível. Em geral a água processada é utilizada como método de recuperação secundária de petróleo (3), através da sua injeção nos reservatórios subterrâneos, ou descartada.

A água de injeção geralmente possui elevada salinidade, além de outros contaminantes como gases dissolvidos, sólidos suspensos e matéria orgânica (4), que favorecem o desencadeamento de processos corrosivos nos equipamentos de sistemas de produção de petróleo e injeção de água (3). Assim sendo, o fenômeno da corrosão eletroquímica pode ser verificado em campos maduros em terra ou no mar, devido à produção de água juntamente com o óleo, ou pelo processo de injeção de água no subsolo.

Além da água de injeção utilizada como recuperação secundária, a água também pode ser utilizada como fluido de completação, em poços de petróleo após a sua perfuração, com a finalidade de amortecer a pressão estática da formação, para operações de limpeza de poços, para tamponamento e operações de estimulação e perfuração (2,3).

Os fluidos de completação do tipo *packer fluids* consistem de solução salina, em geral cloreto de sódio, aditivadas com inibidores de corrosão, sequestrantes de oxigênio e biocidas. São utilizados no espaço anular entre o revestimento do poço e o tubo de produção até a profundidade do packer, ficando confinado nessa região por longos períodos de tempo. O grande problema da utilização de soluções salinas como fluidos de completação, é que se apresentam como um meio corrosivo para os materiais metálicos (2,3).

Neste contexto, o presente trabalho objetivou estudar o comportamento corrosivo do aço API 5LX60, amplamente utilizado em tubulações de superfície de instalações de produção e processamento de petróleo, em ambientes com elevados teores de cloretos, tais como a água de injeção e o fluido de completação através de ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto e polarização.

Metodologia

Ensaio gravimétricos e eletroquímicos foram realizados com amostras extraídas de um tubo metálico de aço API 5LX60, cuja composição química é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química do aço API 5LX60 (%)

C	Mn	P	S	Ni	Mo	V	Ti	Nb	Al
0,21	0,46	0,022	0,005	0,01	0,02	0,00	0,002	0,001	0,024

Foram montados sistemas estáticos para imersão contínua nos diferentes fluidos investigados. A água de injeção e o fluido de completação do tipo *packer fluid*, foram coletados em campo de petróleo do recôncavo baiano, sendo fornecidos pela Petrobras. Como fluido de referência foi utilizada uma solução de NaCl (30g/L), cuja salinidade é aproximada à da água do mar.

Para os ensaios gravimétricos foram confeccionados corpos-de-prova nas dimensões 30,0 mm x 10,0 mm x 5,5 mm. Os corpos-de-prova, após limpeza e pesagem, foram montados em recipientes com hastes-suporte e imersos nos três diferentes meios citados durante 15, 30, 45, 60 e 90 dias.

Para os ensaios eletroquímicos foram confeccionados corpos-de-prova nas dimensões 10,0 mm x 10,0 mm x 5,5 mm. Um fio de cobre foi conectado na face do corpo-de-prova, para estabelecer contato elétrico. Os corpos-de-prova, com o fio de cobre soldado, foram embutidos em molde de tubo de PVC. Posteriormente as amostras foram lixadas e polidas. Por fim os corpos-de-prova embutidos e polidos receberam uma proteção, a fim de evitar a ocorrência de corrosão por fresta.

Foram montados três sistemas com corpo-de-prova embutido para o estudo do potencial de circuito aberto. Cada sistema dispunha de orifícios para entrada de termômetro e de eletrodo de referência (Ag/AgCl); esses sistemas foram mergulhados em banho térmico com temperaturas controladas, sendo avaliado o processo corrosivo ao longo de 24h, nas temperaturas de 40 °C, 60 °C e 80 °C. Medidas de potencial de circuito aberto foram realizadas na temperatura ambiente ao longo de 90 dias.

Para os ensaios de polarização utilizaram-se os sistemas para medição de potencial de circuito aberto, acrescentando-se aos sistemas um orifício para uso de um contra-eletrodo de platina. As curvas de polarização foram obtidas com taxa de varredura ajustada para 0,3 mV/s. Os ensaios foram realizados nas temperaturas de 40 °C, 60 °C e 80 °C durante o período de 24 h.

Resultados e discussão

Os resultados da análise físico-química dos fluidos são apresentados na Tabela 2. Os dois fluidos apresentaram maiores teores de cloretos que a solução de NaCl (30000,0 mg/L), sendo a água de injeção o fluido com maior quantidade desses sais. A água de injeção apresentou o menor pH dentre os demais fluidos.

Tabela 2–Resultados de análises físico-químicas dos fluidos estudados

Parâmetro	Unidade	Água de injeção	Fluido de completção
Cloretos	mg/L	46499,5	39244,3
Sólidos suspensos totais	mg/L	835,0	799,0
Teor de óleos e graxas	mg/L	246,0	233,0
Sulfato	mg/L	0,001	0,008
Ferro total	mg/L	41,0	9,8
pH	-	5,75	6,73

Embora a água de injeção e o fluido de completção estudados tenham origem na água produzida com o petróleo (3), os resultados físico-químicos dos fluidos investigados sugerem maior agressividade corrosiva da água de injeção.

Na Figura 1 são apresentados os resultados do ensaio de perda de massa dos corpos ao longo de 90 dias de imersão contínua. A análise comparativa dos 3 sistemas mostra que a água de injeção e o fluido de completção apresentam comportamentos corrosivos semelhantes, ao longo dos primeiros 45 dias (Figura 1). Após esse período, a água de injeção apresenta uma perda de massa mais acentuada.

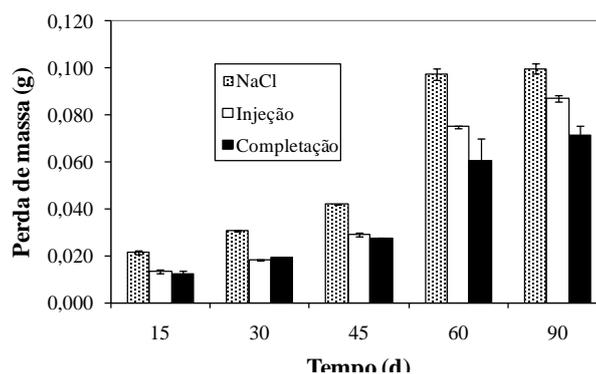


Figura 1 – Análise comparativa de perda de massa em NaCl 3%, água de injeção e fluido de completção.

Embora os resultados das análises físico-químicas tenham sugerido maior corrosividade da água de injeção, a formação de produtos de corrosão na superfície dos corpos-de-prova

diminuíram a área exposta do metal ao eletrólito, proporcionando uma menor perda de massa dos corpos-de-prova imersos neste meio quando comparada à solução de NaCl (5).

Já o fluido de completção apresentou a menor perda de massa dos ensaios, exceto na medição dos 30 dias, porém com diferença pouco significativa em relação à água de injeção nesta medida, que foi de 6,1 %.

Os resultados das medidas de potencial de circuito aberto ao longo de 90 dias são apresentados no gráfico da Figura 2. O potencial de circuito aberto do sistema com água de injeção não apresentou grandes variações ao longo do tempo, sendo, em algumas etapas do experimento, maior que o sistema com NaCl. O resíduo oleoso e os aditivos inibidores de corrosão presentes na composição da água de injeção funcionam como elementos restritivos ao eletrólito, contribuindo com o aumento do potencial de circuito aberto.

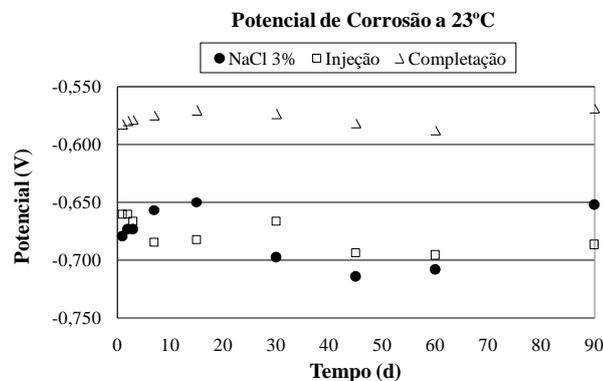


Figura 2—Análise comparativa do potencial de circuito aberto a 23 °C.

O inibidor de corrosão e o biocida, existentes no fluido de completção, funcionam retardando o processo de corrosão do metal (6). Neste sistema, verificaram-se os maiores valores do potencial de circuito aberto, indicando que neste meio o processo corrosivo é menos favorável.

Nesse meio ocorreu a formação de uma película sobre o metal, provavelmente formada por produto de corrosão e inibidor, promovendo uma proteção do material investigado. O aumento de áreas anodicamente ativas no metal influenciou na diminuição do potencial aos 60 dias.

Esse experimento mostrou ainda que entre os períodos de 45 dias e 60 dias foram verificados os menores potenciais de aberto para os três fluidos (Figura 2), sendo este o momento de maior atividade do processo corrosivo, conforme indicam os resultados dos ensaios de perda de massa (Figura 1).

A Figura 3 mostra o gráfico com as medidas de potencial de circuito aberto do aço API 5LX60 imerso em água de injeção em diferentes temperaturas. Verificou-se que os resultados do potencial nas diferentes temperaturas não apresentaram variação significativa ao longo do

tempo, sendo a maior variação obtida na leitura de 24 h, correspondendo a 0,032 V(Ag/AgCl).

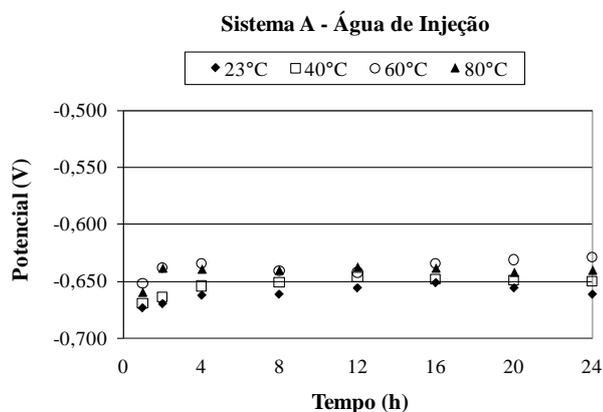


Figura 3 – Potencial de circuito aberto em água de injeção em diferentes temperaturas.

Também observou-se que para a temperatura de 23 °C a água de injeção reúne condições mais favoráveis para o processo corrosivo, devido ao seu menor potencial de aberto. Neste meio de estudo também não se pode confirmar a relação direta em que a atividade corrosiva torna-se mais intensa com o aumento da temperatura (7).

Sendo a água de injeção um fluido com elevados teores de sais (4), tal como a solução de NaCl utilizada nesse trabalho, é possível que essa relação tenha sido alterada proporcionando a formação de produtos de corrosão na superfície dos corpos-de-prova, reduzindo o acesso do eletrólito ao metal, resultando em maiores valores de potencial de corrosão.

Os resultados das medidas de potencial de circuito aberto ao longo do período de 24 horas, para os sistemas com fluido de completação nas diferentes temperaturas investigadas, indicaram uma variação pouco significativa em seus valores, conforme mostra a Figura 4. A maior variação ocorreu na medição da primeira hora, correspondendo a 0,026 V(Ag/AgCl).

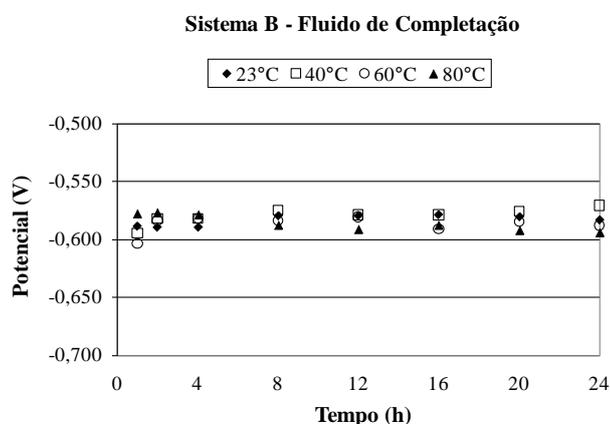


Figura 4 – Potencial de circuito aberto em fluido de completação em diferentes temperaturas

Entretanto para este meio verificou-se que a partir das 8 h do ensaio, nas temperaturas de 40 °C, 60 °C e 80 °C, o aumento da temperatura resultou em menores potenciais de circuito aberto, e maior atividade corrosiva. Esses resultados sugerem uma redução da eficiência dos aditivos do fluido de completção com o aumento da temperatura.

As curvas de polarização obtidas na temperatura de 40 °C são apresentadas na Figura 5. Observou-se nesta condição que os corpos de prova de aço imersos na água de injeção assumem valores potencial de corrosão mais negativos, e valores de densidade de corrente maiores que os demais meios, sendo qualificado como o fluido que apresenta maior atividade corrosiva.

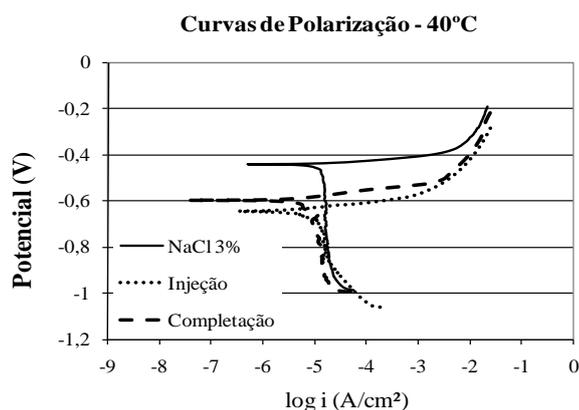


Figura 5–Curvas de polarização em NaCl 3%, água de injeção e fluido de completção a 40 °C

A análise dos ramos catódicos da Figura 5 mostra que os sistemas com solução de NaCl e fluido de completção têm pouca variação na densidade de corrente, sugerindo maior efeito das reações de redução de oxigênio (8). Por possuir pH menor, o sistema com água de injeção apresenta um ramo catódico mais extenso, que prevalece sobre a ação do oxigênio.

A dissolução do metal, com formação de produtos de corrosão, deslocou o potencial nos ramos anódicos para valores mais positivos nos três meios investigados, como verificado no gráfico da Figura 5 (8).

O ensaio de polarização realizado a 60 °C resultou nas curvas apresentadas na Figura 6. Para essa condição observou-se uma alteração nos resultados do sistema com solução de NaCl 3%, que assumiu potenciais mais negativos, bem como densidade de corrente variável no ramo catódico da curva.

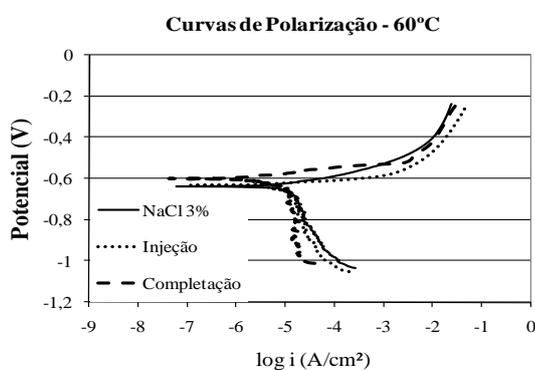


Figura 6 – Curvas de polarização em NaCl 3%, água de injeção e fluido de completção a 60 °C

A temperatura de 60 °C tornou as condições de corrosividade mais severas como avaliado para o sistema com solução de NaCl 3%, porém nos sistemas com água de injeção e fluido de completação não se observou tamanha variação, permitindo concluir a efetividade dos produtos aditivos preventores de corrosão em temperaturas mais elevadas.

Para os corpos-de-prova imersos em água de injeção, o potencial de corrosão apresentou resultado próximo ao potencial da solução de NaCl. O prolongamento do ramo catódico nesses fluidos, sugere o predomínio da reação de redução do hidrogênio (8) da água. O ramo catódico do sistema com água de injeção apresentou menores densidades de corrente que o sistema com solução de NaCl, em decorrência da ação inibidora dos aditivos químicos existentes na água de injeção.

O sistema com fluido de completação assumiu potencial de corrosão mais positivo, e manteve o comportamento do ramo catódico com pequena variação, sugerindo a predominância da reação de redução do oxigênio.

Os resultados dos ensaios de polarização do aço API 5L X60 imerso nos fluidos investigados na temperatura de 80 °C são mostrados na Figura 7. O potencial de corrosão foi mais negativo para a água de injeção, e para os sistemas com a solução de NaCl e o fluido de completação os potenciais apresentaram valores muito próximos.

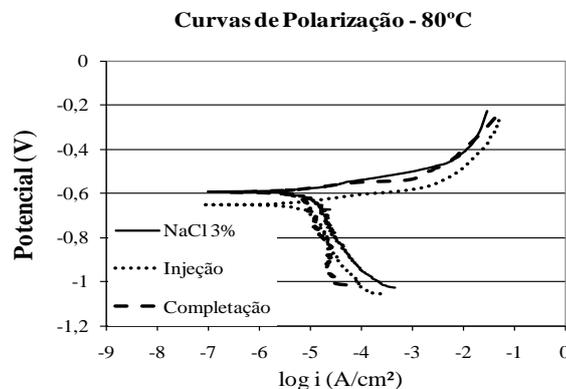


Figura 7– Curvas de polarização em NaCl 3%, água de injeção e fluido de completação a 80 °C

Nessa temperatura, o despreendimento de oxigênio para o ambiente favoreceu o aumento do potencial de corrosão do sistema com solução de NaCl (9). O ramo catódico da curva de polarização também confirma essa verificação, ao apresentar uma grande variação da densidade de corrente com o potencial, indicando o predomínio da reação de redução do hidrogênio sobre a do oxigênio (8).

O ramo catódico da curva de polarização do sistema com fluido de completação revela que o aumento da temperatura não altera o mecanismo das reações de redução neste sistema.

Conclusões

Ensaio eletroquímico e de perda de massa foram realizados em corpos de prova do aço API 5L X60 em sistemas contendo solução de NaCl 3%, água de injeção e fluido de completação, obtendo-se as conclusões descritas a seguir:

- A análise físico-química dos fluidos mostrou que a água de injeção e o fluido de completação possuem teores de cloretos maiores que o fluido utilizado como referência, uma solução de NaCl, resultando em meios de elevadas condutividades elétricas.
- O fluido de completação, por apresentar aditivos químicos em sua composição, tais como inibidores de corrosão e biocidas, apresenta-se como o meio de menor taxa de corrosão. Esse fato é também confirmado pelas medidas de potencial de circuito aberto.
- Na análise gravimétrica, durante o período entre 45 dias e 60 dias, o processo corrosivo do aço API 5L X60 é intensificado, independente do meio de imersão estudado. As medidas de potencial de circuito aberto corroboram esta observação.
- A água de injeção e o fluido de completação não apresentam variação significativa do potencial de corrosão com a variação da temperatura, devido ao efeito dos aditivos químicos inibidores de corrosão existentes em suas composições. Entretanto os aditivos empregados no fluido de completação proporcionam uma estabilidade nas reações de redução, conforme verificação dos ramos catódicos das curvas de polarização, nas diferentes temperaturas estudadas.
- A análise dos ramos anódicos das curvas de polarização do aço API 5L X60 imerso nos fluidos investigados, indica que, na maioria dos casos, o aumento da temperatura resulta em maiores densidades de corrente, e maior atividade corrosiva.
- Os corpos de prova imersos na água de injeção apresentaram potenciais de corrosão mais negativos que nos demais meios, nas diversas condições de temperatura, devido a sua elevada concentração de íons cloreto e menor pH.

Referências bibliográficas

- (1) NOVAES, R. C. S. **Campos Maduros e Áreas de Acumulações Marginais de Petróleo e Gás Natural**: uma Análise da Atividade Econômica no Recôncavo Baiano. 2010. 179p. Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- (2) PRESTRELO, R. C. **Aplicação do Conceito de Produção Mais Limpa ao Gerenciamento do Uso da Água em Atividades Terrestres de Exploração e Produção de Petróleo**. 2006. 221p. Dissertação (Mestrado em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2006.
- (3) ROSA, A. J.; CARVALHO R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2006. 808p.

-
- (4) BADER, M. S. H. Seawater versus produced water in oil-fields water injection operations. **Desalination**, n. 208, p. 159-168, 2007.
 - (5) CUI, Z. D.; WU, S.L.; LI, C. F.; ZHU, S.L.; YANG, X.J. Corrosion behavior of oil tube steels under conditions of multiphase flow saturated with super-critical carbon dioxide. **Materials Letters**, n. 54, p. 1035-1040, 2004.
 - (6) IBRAHIM, M. Z.; HUDSON, N.; SELAMAT, K.; CHEN, P. S.; NAKAMURA, K.; UEDA, M. Corrosion Behavior of Super 13Cr Martensitic Stainless Steels in Completion Fluids. In: CORROSION 2003, 2003.
 - (7) GENTIL, V. **Corrosão**. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2007. 360p.
 - (8) FLITT, H. J.; SCHWEINSBERG, D. P. Evaluation of corrosion rate from polarisation curves not exhibiting a Tafel region. **Corrosion Science**, n. 47, p. 3034-3052, 2005.
 - (9) BADIEA, A. M.; MOHANA, K. N. Effect of temperature and fluid velocity on corrosion mechanism of low carbon steel in presence of 2-hydrazino-4,7-dimethylbenzothiazole in industrial water medium. **Corrosion Science**, n. 51, p. 2231-2241, 2009.