

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

Influência da Natureza do EDTA na Corrosão do Aço em Fluidos de Estimulação de Poços de Petróleo

Jorge A. Calderón^a, Ferley A. Vásquez^b, Javier A. Carreño^c

Abstract

In this study the kinetics of corrosion of P-110 steel exposed to EDTA-base fluids was evaluated. This kind of fluid is commonly used for stimulation of oil wells. Electrochemical measurements like linear polarization and electrochemical impedance were performed at different hydrodynamic regimes (100-1600 rpm) and different temperatures (20 °C, 40 °C, 80 °C). Working solutions comprise electrolytes prepared with 10% (w/w) disodium EDTA and 20 % (w/w) tetrasodium EDTA, independently prepared with analytical grade reagents and distilled water. Working electrode was fabricated from a steel bar prepared as a rotating disk electrode. A saturated calomel electrode and a platinum mesh were used as the reference electrode and counter electrode, respectively. The increasing of temperature from 25°C to 80°C in both electrolytes increase the rate of corrosion of steel in at least one order of magnitude; particularly in EDTA-Na₂ solutions corrosion rates of 0.29x10¹ mm.y⁻¹ and 1.67x10² mm.y⁻¹ were obtained at 25°C and 80°C, respectively. The hydrodynamic regime plays an important role in the corrosion of steel only in the disodium solution. The cathodic depolarization effect on the EDTA-Na₂ is more important than in the EDTA-Na₄ solution, making it more corrosive.

Keywords: corrosion, EDTA, stimulation fluids, electrochemical techniques, oil industry.

Resumo

Neste trabalho foi estudada a cinética de corrosão do aço P-110 exposto aos fluidos base de EDTA. Este tipo de líquido é utilizado para a estimulação de poços de petróleo. Medições eletroquímicas como polarização linear e impedância eletroquímica foram realizados em diferentes regimes hidrodinâmicos (100-1600 rpm) e diferentes temperaturas (20 °C , 40 °C , 80 °C). As soluções de trabalho compreendem eletrólitos preparadas com 10 % (w/w) de EDTA di-sódico e 20 % (w/w) de EDTA tetra-sódico, preparados de forma independente com os reagentes de grau analítico e água destilada. Eletrodo de trabalho foi fabricado a partir de uma barra de aço preparado como um eletrodo de disco rotatório. Um eléctrodo de calomelano saturado e uma malha de platina foram usados como eléctrodo de referência e eléctrodo auxiliar, respectivamente. O aumento da temperatura de 25 ° C a 80 ° C em ambos os eletrólitos aumenta a taxa de corrosão de aço em pelo menos uma ordem de magnitude, em particular taxas de corrosão das soluções de EDTA-Na₂ de 2,9 mm.y⁻¹ e 1,67x10² mm.y⁻¹ foram obtidos a 25 °C e 80 °C, respectivamente. O regime hidrodinâmico desempenha um papel importante na corrosão do aço apenas na solução di-sódica. O efeito de despolarização catódica é mais importante na solução de EDTA-Na₂ do que na solução de EDTA-Na₄, tornando-a mais corrosiva.

^a PHD, Engenheiro Metalúrgico – Universidade de Antioquia, Colômbia.

^b Engenheiro de Materiais - Universidade de Antioquia, Colômbia.

^c PHD, Engenheira Metalúrgico – Instituto Nacional de Tecnologia, Brasil.

Palavras-chave: corrosão, EDTA, fluidos de estimulação, técnicas eletroquímicas, indústria de petróleo.

Introdução

Uma das técnicas utilizadas nos processos de estimulação de poços de petróleo é a acidificação. Destina-se a aumentar a produtividade dos poços dissolvendo pedras que limitam, dificultam ou impedem o fluxo de óleo durante a operação do poço (1). Diferentes tipos de agentes ácidos são utilizados no tratamento de acidificação convencional, entre os quais são os seguintes: ácido clorídrico (HCl), ácido fluorídrico (HF), ácido acético (CH₃COOH), ácido fórmico (HCOOH), ácido sulfâmico (H₂NSO₃H) e ácido cloroacético (ClCH₂COOH) (2).

Uma alternativa para o tratamento ácido é o uso de agentes quelantes tais como ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) ou ácido nitrilotriacético (NTA) (3, 4). As soluções de agentes quelantes são usadas em limpeza de formações e na estimulação de poços, particularmente nas formações que podem ser danificados por ácidos fortes (5). Assim, os íons quelantes podem atuar por um mecanismo diferente do que se refere ao processo de acidificação, porque enquanto que as soluções de acidificação agem sobre o anião de carbonato, os íons quelantes agem sobre os catiões, especialmente em formações de cálcio (3).

Nos processos de estimulação de poços de petróleo usando soluções quelantes o EDTA é utilizado como um agente sequestrante de catiões presentes nas formações. O EDTA também aumenta o volume dos poros e inibe a formação de compostos calcários (1, 3). Quando os fluidos à base de EDTA trabalham em pH baixo o efeito final é a estimulação do poço através da dissolução da matriz, aumentando o efeito de hidrogénio durante os processos de protonação e quelação (3). Porém, os compostos de EDTA são considerados corrosivos e pode aumentar a taxa de corrosão do aço (6), originando uma situação adversa em instalações de produção de óleo pelo aumento da deterioração de aço presente na infraestrutura instalada. O EDTA presente nos fluidos de estimulação pode atuar como um agente quelante de íons ferrosos (7, 8) gerando a estabilização de íons Fe²⁺ em solução. Além disso, o EDTA pode atuar como um despolarizador catódico (6) na dissolução eletroquímica do ferro. Ambos os mecanismos aumentam a corrosão do aço.

Este trabalho de pesquisa foi orientado na avaliação do comportamento de aço P-110 imerso em fluidos aquosos base EDTA, mediante medidas eletroquímicas. As medias foram feitas a diferentes temperaturas e condições hidrodinâmicas, tendo em conta que existe pouca informação e a existente é controversa, sobre a cinética de dissolução do aço carbono nesses fluidos. Além disso, as taxas de corrosão em função da natureza do EDTA, temperatura e condições hidrodinâmicas são apresentadas, como contribuição para a tecnologia na área da indústria de produção de óleo e gás.

Metodologia

Medições eletroquímicas foram realizadas com os eléctrodos fabricados a partir de uma barra de aço P-110 com a composição nominal (% em peso): C 0,29, Mn 0,55, Si 0,3, P 0,016, 0,002 Cr, Mo 1,01, 0,56 de Al, 0,026 Nb, Cu 0,035, Fe balanço. Os eléctrodos foram

fabricados de modo a se obter um eléctrodo de disco rotatório (EDR) com uma área de 0,28 cm². A superfície lateral da barra de metal foi isolada com resina epóxi. Os EDR foram polidos manualmente com lixa 600. Seguidamente eles foram lavados e desengordurados em água e etanol antes do início das medidas. As medidas eletroquímicas foram realizadas numa célula de três eléctrodos utilizando como eléctrodo de trabalho o EDR de aço P-110. Um eléctrodo de calomelanos saturado (SCE) foi utilizado como referência e uma rede de grande área de platina foi utilizada como eléctrodo auxiliar. Todos os potenciais referenciados neste trabalho são em relativos ao SCE.

Os eletrólitos foram preparados a partir de sais de ácido etilenodiaminotetracético di-sódico (EDTA-Na₂), 10% p/p e etilenodiaminotetracético tetra-sódico de ácido acético (EDTA-Na₄) a 20% p/p. As soluções foram preparadas separadamente com reagentes grau analítico e água destilada. Foi necessária a utilização de uma menor concentração de EDTA-Na₂, devido à baixa solubilidade do reagente em água. Os valores de pH natural das soluções de EDTA-Na₂ e EDTA-Na₄ foram de 4,5 e 11,5, respectivamente.

As medições eletroquímicas tais como curvas de polarização foram feitas a uma taxa de varredura de 1 mV s⁻¹, a partir de um sobrepotencial catódico de -300 mV até um sobrepotencial anódico de 300 mV em relação ao potencial de circuito aberto (OCP). As medidas eletroquímicas foram feitas usando um potenciostato Autolab 302. Antes de iniciar as medidas de polarização, o OCP foi monitorado por 45 minutos até chegar ao seu estado estacionário. As curvas de polarização foram realizados em diferentes velocidades de rotação do eléctrodo (100, 225, 400, 900 e 1600 rpm) e a diferentes temperaturas (24 °C, 40 °C e 80 °C). A partir dos ensaios eletroquímicos, parâmetros de corrosão como potenciais de corrosão (E_{corr}), densidades de corrente de corrosão (j_{corr}) e taxas de corrosão foram obtidos.

Resultados e discussão

Efeitos hidrodinâmicos sobre a agressividade de fluidos à base de EDTA

O efeito da hidrodinâmica no sistema em estudo foi verificado por meio de representação gráfica das curvas de polarização em diferentes velocidades de rotação do eléctrodo de aço P-110. As Figuras 1 e 2 mostram as curvas de polarização realizadas em soluções de EDTA di-sódico e tetra-sódico, respectivamente. Observou-se um efeito pouco significativo do regime hidrodinâmico nas curvas de polarização em solução de EDTA- Na₄. Isto significa que os parâmetros eletroquímicos que dão conta da corrosão do metal como a densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) e potencial de corrosão (E_{corr}) não mudam com a variação da velocidade de rotação do eletrodo. Verificou-se que o aço P-110 em solução de EDTA-Na₄ a 25 °C apresenta E_{corr} = -0,54 V e j_{corr} = 2.3x10⁻⁷ A cm⁻² nas diferentes velocidades de rotação. Com tudo, na solução de EDTA-Na₂ se observou um efeito significativo da hidrodinâmica nas curvas de polarização e sobre os parâmetros eletroquímicos do sistema. Na solução de EDTA - Na₂ as curvas de polarização são deslocadas para potenciais mais anódicos; isto é, E_{corr} é mais positivo com o aumento das velocidades de rotação do eléctrodo. Também as densidades de corrente e as taxas de corrosão aumentam, como é mostrado na Tabela 1.

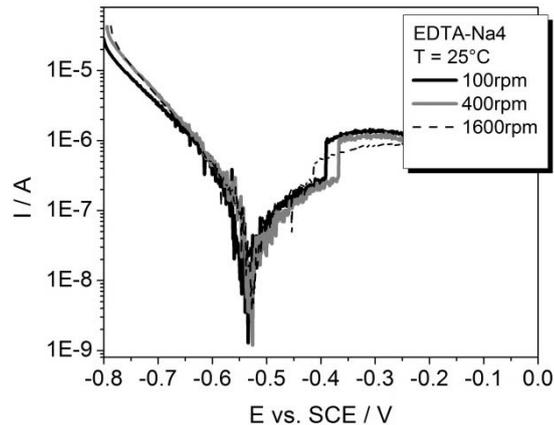


Figura 1. Curvas de polarização do aço P-110 em solução de EDTA-Na4 a 25 °C, nas diferentes velocidades de rotação do eletrodo.

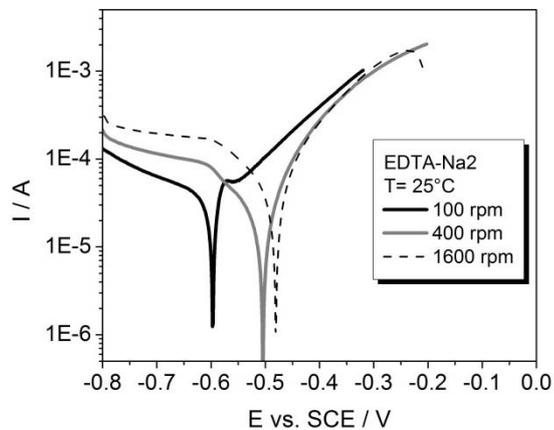


Figura 2. Curvas de polarização do aço P-110 em solução de EDTA-Na2 a 25 °C, nas diferentes velocidades de rotação do eletrodo.

Tabela 1. Parâmetros de corrosão do aço P-110 em soluções de EDTA-Na2 a 25 °C; extraiu-se a partir das curvas de polarização.

Velocidades de rotação	E_{corr} vs. SCE (V)	j_{corr} (A/cm ²)	Vel. Corr. (mm y ⁻¹)
100	-0.60	1.50×10^{-4}	1.76
400	-0.50	2.50×10^{-4}	2.93
1600	-0.48	5.71×10^{-4}	6.70

Um fenômeno que vale a pena destacar relacionado com o comportamento do aço P-110 de imerso nas soluções EDTA di-sódica e tetra-sódica é que os primeiros processos de passivação e transpassivação aparecem aos 30 mV e 50 mV de sobrepotencial anódico, respectivamente. Estes processos são evidentes apenas em baixas velocidades de rotação (100 e 225 rpm) e baixas temperaturas (25 °C e 40 °C). Para altas condições hidrodinâmicas e altas temperaturas tais processos desaparecem e a dissolução anódica de metal aumenta concomitantemente com a polarização. O fato de que o fenômeno de passivação do aço P-110 em solução de EDTA-Na2 não se manifesta em condições hidrodinâmicas elevadas, indica que o processo de formação do filme passivo ocorre através de uma cinética de formação de saturação-precipitação. Na solução de EDTA-Na4 não se apresenta nenhum processo de passivação anódica em todas as condições analisadas.

Efeito da temperatura sobre a agressividade dos fluidos baseados em EDTA.

As Figuras 3 e 4 apresentam as curvas de polarização do aço P-110 feitas em soluções de EDTA di-sódico e tetra-sódico, respectivamente. Em ambas as soluções há um efeito significativo da temperatura sobre a agressividade do eletrólito. Na Tabela 2 se apresentam os parâmetros de corrosão do aço em ambas as soluções a diferentes temperaturas e uma condição hidrodinâmica definida para a velocidade de rotação do eléctrodo de 400 rpm.

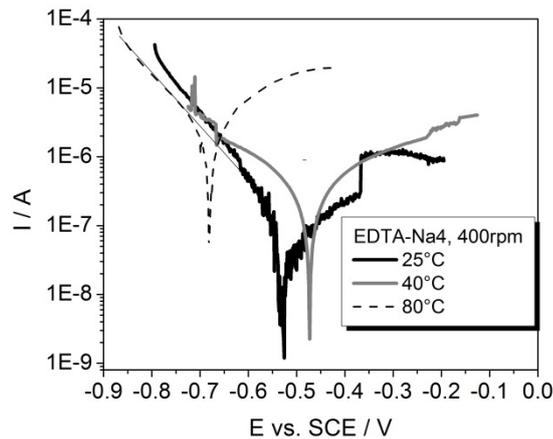


Figura 3. Curvas de polarização do aço P-110 em solução de EDTA-Na4 a 400 rpm e diferentes temperaturas.

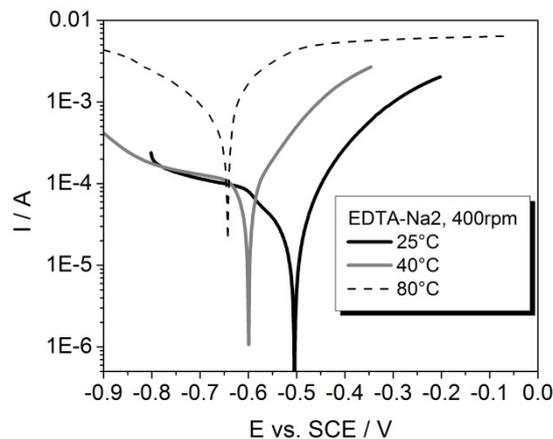


Figura 4. Curvas de polarização do aço P-110 em solução de EDTA-Na2 a 400 rpm e diferentes temperaturas.

O aumento da temperatura acentua a cinética de corrosão do aço de P-110, aumentando as taxas de corrosão do metal em as duas soluções de EDTA de forma significativa. Destaca-se também em termos gerais uma mudança do potencial de corrosão para valores mais negativos com o aumento da temperatura. Isto indica maior ativação das reações anódicas e catódicas que ocorrem durante a dissolução do metal. O aumento da temperatura para 80 °C provoca um aumento na corrosão de metal em pelo menos duas ordens de grandeza em ambos os eletrólitos.

Tabela 1. Parâmetros de corrosão do aço P-110 em soluções de EDTA-Na4 e EDTA-Na2 a diferentes temperaturas e 400 rpm; extraiu-se a partir das curvas de polarização.

Eletrólito	T (°C)	E_{corr} vs. SCE (V)	j_{corr} (A cm ⁻²)	Vel. Corr (mm y ⁻¹)
EDTA-Na4	25	-0.53	6.43×10^{-7}	7.52×10^{-3}
	40	-0.47	1.07×10^{-6}	1.25×10^{-2}
	80	-0.68	8.93×10^{-6}	1.04×10^{-1}
EDTA-Na2	25	-0.51	2.50×10^{-4}	0.29×10^1
	40	-0.60	3.57×10^{-4}	0.42×10^1
	80	-0.64	1.43×10^{-2}	1.67×10^2

Na solução de EDTA-Na2 desaparecem gradualmente as duas tangentes Tafel no ramo catódico com o aumento da temperatura, para dar apenas uma inclinação catódica a altas temperaturas. Assim, é possível que a reação catódica que ocorre em sobre potenciais catódicos (redução de oxigênio) torna-se menos significativa, provavelmente devido à diminuição da solubilidade do oxigênio com o aumento da temperatura. Isso faz com que a reação de redução catódica de EDTA e a redução de hidrogênio tornam-se predominantes a temperaturas elevadas e esta reação é responsável pelo aumento na dissolução de metal.

Efeito do tipo de EDTA sobre a corrosão dos fluidos.

O eletrólito de EDTA-Na2 foi muito mais corrosivo do que EDTA-Na4 em todas as temperaturas e condições hidrodinâmicas avaliados. Na Figura 5 são apresentadas as curvas de polarização para o aço P-110 a 100 rpm e 40 °C em ambos os eletrólitos. Pode ser visto que a curva de polarização em EDTA-Na2 fica em potenciais mais negativos, indicando maior ativação das reações anódicas e catódicas que ocorrem durante a dissolução eletroquímica do metal. Esta conclusão é confirmada pela comparação dos valores das taxa de corrosão obtidos nestas condições nas soluções de EDTA tetra-sódico e di-sódico, as quais tem valores de 7.5×10^{-3} mm.ano⁻¹ e $2,9$ mm.ano⁻¹, respectivamente. Nas soluções de EDTA di-sódico foram obtidas taxas de corrosão muito mais elevadas, mesmo que EDTA di-sódico estava na concentração mais baixa do que a solução de EDTA tetra-sódico, em todas as condições testadas. A diferença na corrosividade fluido de ambos os eletrólitos de EDTA pode ser explicado pela diferença de poder de quelação de EDTA sobre os íons Fe²⁺, em diferentes valores de pH (9). A constante de formação condicional K_f' para soluções EDTA depende do valor de pH e são definidos pela equação:

$$K_f' = K_f \cdot \alpha = \frac{[FeY^{2-}]}{[Fe^{2+}][EDTA]_{free}} \quad (1)$$

E pela reação:



Onde K_f' é a constante de formação do complexo de $[FeY^{2-}]$ e tem um valor de $2,0 \times 10^{14}$. α é a constante condicional, que é dependente do pH e define a fração de EDTA que permanece como $[Y^{4-}]$. O $[EDTA]_{free}$ é a fração de EDTA livre em solução. Para os valores de pH estudados neste trabalho os valores das constantes condicionais para EDTA-Na2 e EDTA-Na4 são $3,67 \times 10^{-8}$ e 0,95, respectivamente. De acordo com estes valores, e considerando-se uma concentração molar de 0,297 M de EDTA-Na2 e 0,526 M de EDTA-Na4, a proporção

$\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]}$ seria $2,18 \times 10^6$ para o EDTA-Na2 e $1,0 \times 10^{14}$ para o EDTA-Na4. De acordo com estes valores da concentração do íon livre não complexado Fe^{2+} é muito mais elevada em solução de EDTA di-sódico que no EDTA tetra-sódico, o que pode explicar porque solução do EDTA di-sódico é mais corrosiva.

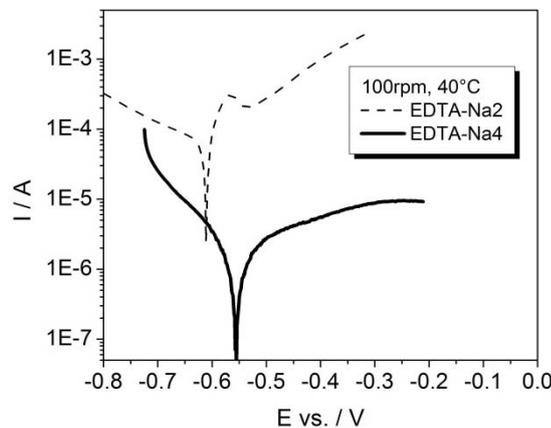


Figura 5. Curvas de polarização do aço P-110 em soluções de EDTA-Na4 e EDTA-Na2 a 100 rpm e 40 °C.

Conclusões

O aumento da temperatura de 25 °C para 80 °C em ambos os eletrólitos de EDTA aumentam a taxa de corrosão de aço P-110 em pelo menos uma ordem de magnitude. Nas soluções de EDTA-Na4 as taxas de corrosão a 25 °C e 80 °C foram de $7,52 \times 10^{-3}$ mm ano⁻¹ e $1,04 \times 10^{-1}$ mm ano⁻¹, respectivamente. Enquanto que as taxas de corrosão nas soluções de EDTA-Na2 foram de 2,9 mm ano⁻¹ e $1,67 \times 10^2$ mm ano⁻¹ nas mesmas temperaturas. A hidrodinâmica desempenha um papel importante na corrosão do aço P-110 apenas em solução de EDTA di-sódico. Com o aumento da velocidade de rotação do eléctrodo tanto as densidades de corrente como as taxas de corrosão foram aumentadas. Nas soluções de EDTA-Na2 a 100 e 1600 rpm as taxas de corrosão obtidas foram de 1,76 mm ano⁻¹ e 6,70 mm ano⁻¹, respectivamente. A despolarização catódica é mais importante na solução de EDTA-Na2 do que na solução de EDTA-Na4, sendo a solução de EDTA-Na2 mais corrosiva. Da mesma forma, a concentração do íon livre não complexado de Fe^{2+} é muito mais elevada em solução de EDTA di-sódico do que no eletrólito de EDTA tetra-sódico, o que contribui para que a corrosividade do eletrólito di-sódico seja maior.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Colciencias (Contrato 0381-2013 diáspora 2011) e a Universidad de Antioquia (CODI Projeto N ° MDC10-1-03) pelo apoio recebido neste trabalho.

Referências bibliográficas

(1) Nasr-El-Din, H.A., Al-Othman, A.M., Taylor, K.C., Al-Ghamdi, A.H. Surface tension of HCl-based stimulation fluids at high temperatures. *J. Pet. Sci. Eng.* 43, (2004) 57-73.

-
- (2) Migahed, M.A., Nassar, I. F. Corrosion inhibition of Tubing steel during acidization of oil and gas wells. *Electrochim. Acta* 53, (2008) 2877–2882.
- (3) Fredd, C. N., Scott, H. F. The Influence of Chelating Agents on the Kinetics of Calcite Dissolution. *J. Colloid Interface Sci.*, 204, (1998) 187-197.
- (4) Portier, S., Vuataz, F. D., Nami, P., Sanjuan, B., Gérard, A. Chemical stimulation techniques for geothermal wells: experiments on the three-well EGS system at Soultz-sous-Forêts, France. *Geothermics*, 38, (2009) 349-359.
- (5) Frenier, W. W., Fredd, C. N., Chang, F. Hydroxyaminocarboxylic Acids Produce Superior Formulations for Matrix Stimulation of Carbonates at high temperatures. *In: Proceedings of the SPE 71696 Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, LA, 30 September-3 October*, (2001).
- (6) Palmer, J. W., Boden, P. J. Corrosion of Steel in EDTA. *Brit. Corros. J.* 27 (4), (1992) 305-309.
- (7) Frey, D. A. Case Histories of Corrosion in Industrial Boilers. *Mater. Perform.*, 20 (2), (1981) 49.
- (8) Liu, J. and Macdonald, D. D. The Passivity of Iron in the Presence of Ethylenediaminetetraacetic Acid. II. The Defect and Electronic Structures of the Barrier Layer. *J. Electrochem. Soc.* 148 (11), (2001) B425-B430.
- (9) Barashev, A. R., Karelov, S. V., Anisimova, O. S., Manyachenkov, S. V. Innovative technology for recycling the negative segments of alkaline batteries using recoverable solvent. *Metallurgist*, 55 (5-6), (2011) 381-385.