

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 de Inibidores de Corrosão na Dissolução de Incrustações Carbonáticas

Bruno B. Castro^a, Stefan S. Ferreira^b, José Antônio C. P. Gomes^c

Abstract

The removal of inorganic scale, both in oil producing wells and in surface offshore equipment is of utmost importance since they tend to reduce the efficiency of oil production, by reducing the internal diameters of the pipes or precluding the use of certain equipment required for the production.

For carbonatic scale (mainly calcium carbonate - CaCO_3) this removal is performed with the assistance of acid solutions, which can weaken the metallurgy of the scaled equipment. The use of corrosion inhibitors are indispensable in operations of acidic chemical cleaning of scale. As recommended inhibitors for acidic conditions are preferably the adsorption ones, which act forming (and maintaining) stable protective films on the surface of metals, these can interfere at the dissolution rate of the scale by the acid.

This paper presents a study of the influence of corrosion inhibitors propargyl alcohol, dibutyl thiourea, and two commercial inhibitors on the dissolution efficiency of a carbonate sample by a hydrochloric acid solution 5% w/v.

Keywords: scale, calcium carbonate, corrosion inhibitors.

Resumo

A remoção de incrustações, tanto nos poços produtores de petróleo quanto em equipamento de superfície de plataformas *offshore*, é de extrema importância uma vez que estas tendem a minimizar a eficiência da produção de petróleo, restringindo os diâmetros internos das tubulações ou inviabilizando o uso de determinados equipamentos necessários a produção.

Para incrustações carbonáticas (principalmente carbonato de cálcio – CaCO_3) esta remoção é realizada com o auxílio de soluções ácidas, que podem fragilizar a metalurgia dos equipamentos afetados. O uso de inibidores de corrosão é indispensável em operações de limpeza química ácida de incrustações. Como os inibidores recomendados para meios ácidos são preferencialmente os de adsorção, que atuam formando (e mantendo) filmes protetores estáveis na superfície dos metais, estes podem interferir na taxa de dissolução das incrustações pelo ácido.

Este trabalho apresenta o estudo da influência dos inibidores de corrosão álcool propargílico, dibutil-tioureia, e dois inibidores comerciais na eficiência de dissolução de uma amostra carbonática por uma solução de ácido clorídrico à 5% p/v..

Palavras-chave: incrustação, carbonato de cálcio, inibidores de corrosão.

^a Engenheiro de Processamento – Petróleo Brasileiro S.A.

^b Técnico Químico de Petróleo – Petróleo Brasileiro S.A.

^c D.Sc., Engenheiro Metalúrgico – COPPE/UFRJ

Introdução

Durante a produção de petróleo, além do óleo, também é produzida água associada. Esta, ao longo do sistema produtor, pode sofrer mudanças cinéticas e termodinâmicas causando o aparecimento de espécies insolúveis que podem se acumular em diversos pontos do sistema, as incrustações.⁽¹⁾ A formação de incrustações pode ocorrer nos reservatórios, poços produtores e equipamentos de sub-superfície e superfície, provocando perda de eficiência da produção de petróleo, uma vez que restringem os diâmetros internos das tubulações ou podem também inviabilizar o uso de determinados equipamentos necessários a produção.⁽²⁾

Dentre as incrustações encontradas na indústria do petróleo, destaca-se as formadas por carbonato de cálcio (CaCO_3). Precipitações de CaCO_3 podem ocorrer como consequência do aumento da temperatura e/ou queda de pressão.

O modo mais efetivo para lidar com os problemas de formação de incrustação em campos de petróleo é o uso de inibidores de incrustação a fim de prevenir ou minimizar sua formação. Entretanto, se a formação de incrustação não puder ser prevenida, ou as estratégias para prevenção não forem bem sucedidas, tratamentos corretivos são requeridos. A maioria dos equipamentos na indústria do petróleo podem ser desincrustados utilizando remoção química, mecânica ou a combinação das duas. A remoção química usualmente produz superfícies mais limpas que a remoção mecânica. O ácido clorídrico (HCl) é o solvente mais frequentemente empregado em remoção química de incrustações carbonáticas devido a economicidade no seu uso e ataque em um grande numero de incrustações, geralmente na forma de soluções em torno de 5% a 10% p/v.

Porém, o uso do HCl para dissolução dos depósitos inorgânicos podem fragilizar a metalurgia dos equipamentos afetados. Para tal é requerido que a solução de limpeza contenha inibidores de corrosão. Os inibidores de adsorção são os mais utilizados na proteção de materiais metálicos em eletrólitos ácidos, atuando na formação (e manutenção) de filmes protetores estáveis na superfície dos metais, tanto nas áreas catódicas e anódicas, podendo interferir na taxa de dissolução das incrustações pelo ácido. Dentre os inibidores de corrosão de adsorção utilizados para meios ácidos se destacam o álcool propargílico e a dibutiltiouréia.⁽³⁾

Este trabalho apresenta o estudo da influência dos inibidores de corrosão álcool propargílico, dibutil-tiouréia, e dois inibidores comerciais na eficiência de dissolução de uma amostra carbonática por uma solução de ácido clorídrico à 5% p/v.

Metodologia

Materiais

Para os ensaios deste estudo foi utilizada uma amostra de mármore do tipo Travertino Romano (Figura 1), o qual foi caracterizado, pelas técnicas de Difração de Raios X (DRX)⁽⁴⁾, pelo equipamento D2 Phaser (Bruker), para caracterizar a estrutura cristalina do material, e de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de baixo vácuo e Microanálise por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)⁽⁵⁾, pelo equipamento TM-3000 com SwiftED-3000 acoplado (Hitachi), para obter uma análise composicional mais quantitativa.

Após caracterização, a amostra do mármore foi plugueada, com uma serra copos diamantada de 3/4" (19 mm) da Starrett, de modo a se obter corpos de prova mais homogêneos do ponto de vista de área exposta e massa final (Figura 2). Logo em seguida os corpos de prova foram pesados e foram realizados, quando necessário, ajustes com uma lixa para uniformizar a massa dos mesmos, para 7,7 gramas.

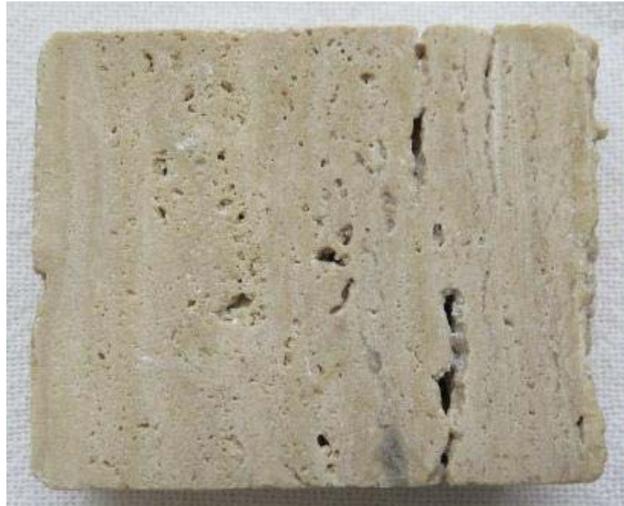


Figura 1 – Amostra do Mármore Travertino Romano

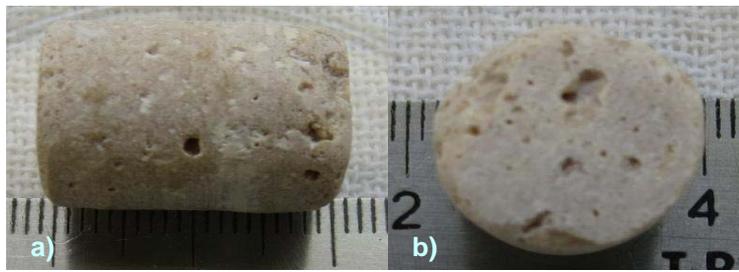


Figura 2 – Corpo de prova plugueado: a) vista lateral; e b) vista superior.

A solução de limpeza utilizada foi uma solução de ácido clorídrico a 5% (p/v), preparada a partir de uma solução comercial à 32% p/p. Foram utilizadas duas matérias ativas inibidoras de corrosão à 1% p/v, o álcool propargílico e o dibutiltiouréia, e dois inibidores comerciais utilizados na indústria do petróleo à 1% p/v, inibidor 1 e inibidor 2.

Métodos

Primeiramente, foi realizado um teste de dissolução da amostra de mármore na solução de HCl 5% p/v, a temperatura ambiente.

Com objetivo de avaliar o efeito da presença de inibidores de corrosão de adsorção na taxa de dissolução de CaCO_3 , foram realizados ensaios de dissolução dos corpos de prova, à temperatura ambiente, em 100 mL na solução em branco (HCl 5% p/v, sem inibidor de corrosão) e com os quatro inibidores a serem avaliados (álcool propargílico – PROP, dibutiltiouréia – DBT, inibidor 1 e inibidor 2), na concentração de 1% p/v. Após 2 horas de imersão nas respectivas soluções, os resíduos foram pesados e avaliados. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Adicionalmente, foi realizada uma imersão dos corpos de prova nas soluções de testes por 30 minutos. Posteriormente, estes foram secos em estufa, à 60°C, por 1 hora e foram levados ao MEV, com ampliação de 500X, para avaliação do aspecto visual das amostras.

Resultados e discussão

Análise de Difração de Raios X (Figura 3) da amostra do mármore Travertino Romano indicaram presença majoritária de calcita, que é uma das formas cristalinas do carbonato de cálcio.

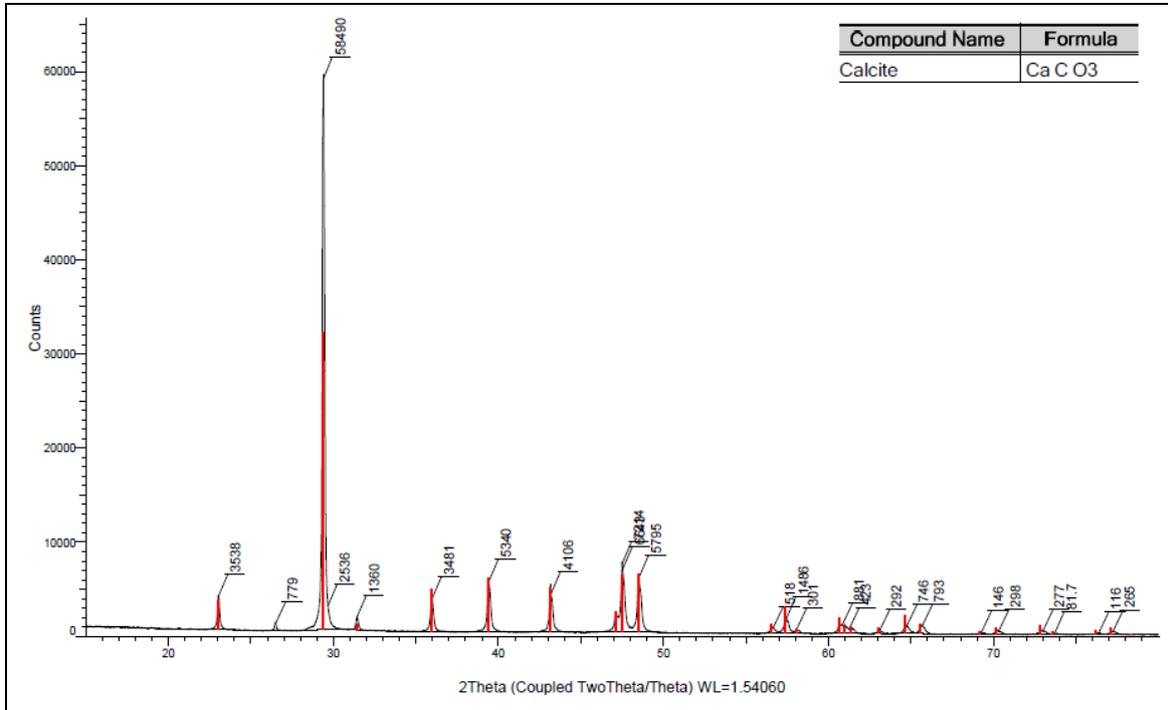


Figura 3 – Análise de DRX da amostra de mármore.

Os resultados gerados pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de baixo vácuo e Microanálise por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) para a amostra se encontram apresentados na Figura 4.

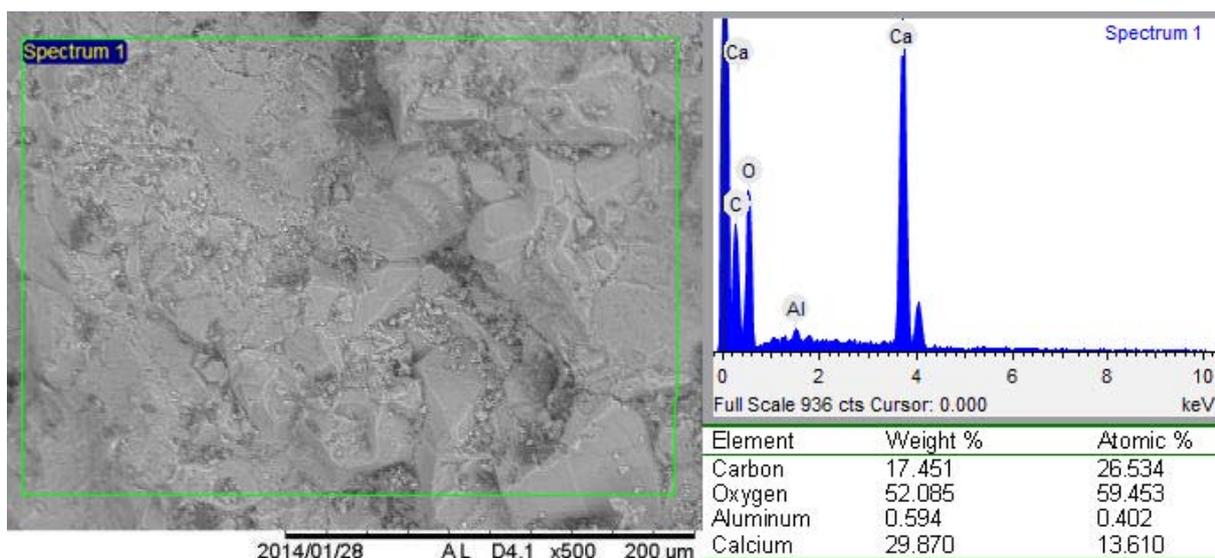


Figura 4 – Análise de MEV e EDS da amostra de mármore.

As análises de MEV/EDS apresentaram resultados concordantes com os encontrados pela DRX, com predominância do elemento cálcio, carbono e oxigênio na amostra indicando esta se tratar de carbonato de cálcio.

Para os testes de dissolução, primeiramente foi acompanhado o tempo no qual a amostra foi totalmente consumida pela solução de HCl 5%, a temperatura ambiente – Figura 5. Foi observado que em aproximadamente 3,5 horas, toda a amostra fora consumida pela solução removedora.

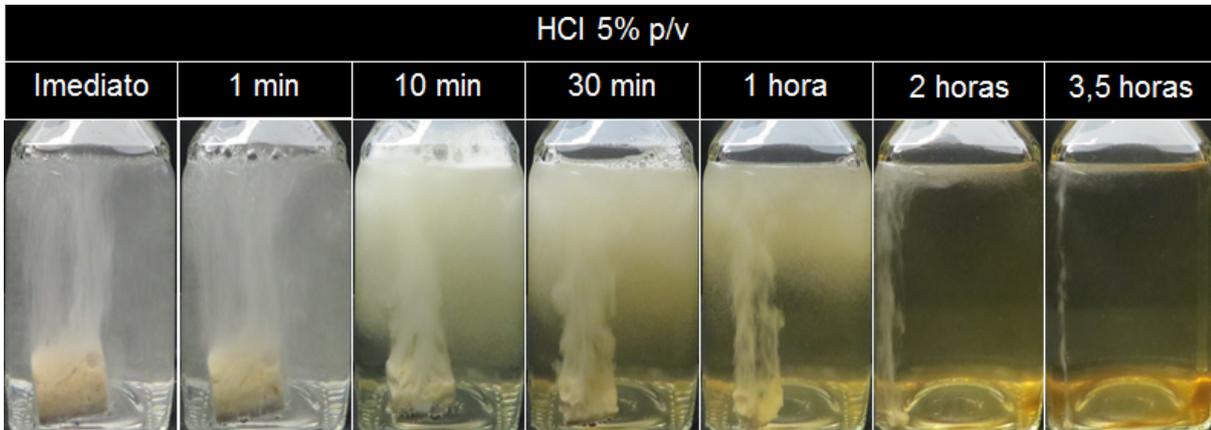


Figura 5 – Ensaio de dissolução da amostra de mármore pela solução de limpeza, T ambiente.

Com base nos ensaios de dissolução com a solução de HCl 5% (ensaio em branco), adotou-se para os ensaios envolvendo os inibidores de corrosão o tempo de 2 horas, pois neste se teria um resíduo mensurável para comparação.

Os resultados, em termos de massa, para os ensaios de dissolução dos corpos de prova, à temperatura ambiente, em 100 mL na solução em branco (HCl 5%, sem inibidor de corrosão) e com os quatro inibidores avaliados (álcool propargílico – PROP, dibutiltiouréia – DBT, inibidor 1 e inibidor 2), após 2 horas de imersão nas respectivas soluções se encontram na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados em massa e % dissolvida dos ensaios de dissolução

Amostra	Branco	PROP	DBT	Inib. 1	Inib. 2
Massa inicial	7,70 ± 0,01	7,70 ± 0,01	7,70 ± 0,01	7,70 ± 0,01	7,70 ± 0,01
Massa final	0,21 ± 0,01	0,53 ± 0,05	0,77 ± 0,07	0,98 ± 0,03	1,52 ± 0,04
% Dissolvida	97,3 ± 0,1	93,1 ± 0,7	90,0 ± 1,0	87,3 ± 0,5	80,2 ± 0,6

Pelos resultados pode-se perceber que a presença dos inibidores de corrosão na solução de limpeza de HCl diminuiu a porcentagem de dissolução da amostra carbonática, na condição avaliada. Este efeito foi mais pronunciado para os inibidores comerciais (inibidor 1 e inibidor 2) onde observou-se uma queda, em termos de % dissolvida superior a 17% (inibidor 2). A Figura 6 apresenta o aspecto visual das corpos de prova após a imersão, corroborando os resultados obtidos em termos de massa.

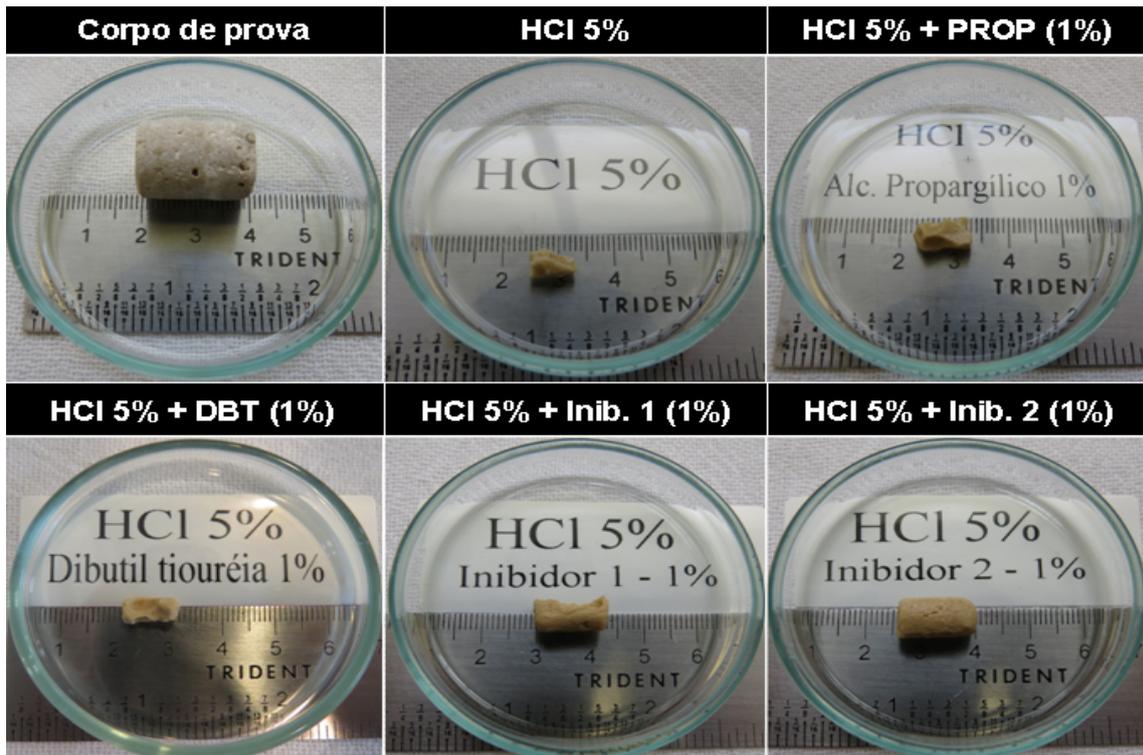


Figura 6 – Amostras do corpo de prova anterior e posteriores aos ensaios de dissolução

A Figura 7 apresenta as imagens do MEV (ampliação de 500X) dos corpos de prova após uma imersão nas soluções de testes por 30 minutos – temperatura ambiente.

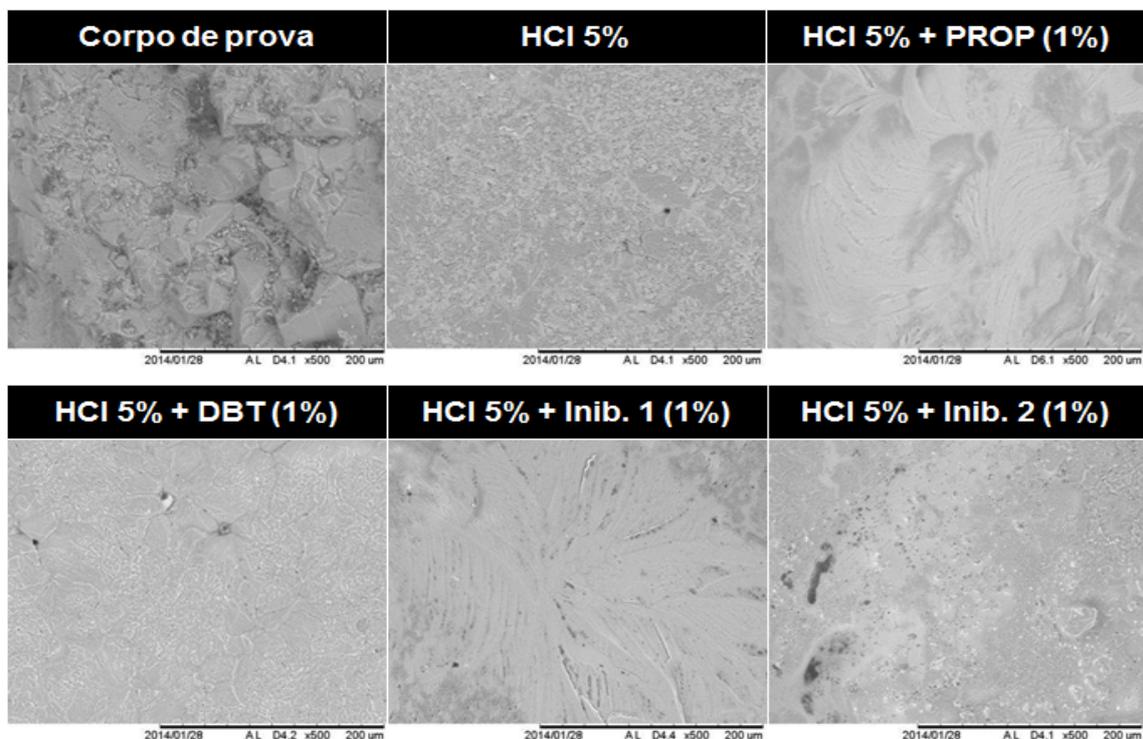


Figura 7 – MEV da amostras anterior e posteriores aos ensaios de dissolução (30 min, T amb.)

Pela figura é possível perceber que a solução de ácido clorídrico aplainou o corpo de prova. Também é possível notar que parte dos materiais ativos (inibidores de corrosão) no meio ficou impregnados no corpo de prova (manchas brancas). Este fato vem a corroborar a menor dissolução do carbonato de cálcio, vista anteriormente, em meio contendo inibidores de corrosão.

Conclusões

Neste trabalho foi avaliado a influência dos inibidores de corrosão de adsorção (álcool propargílico, dibutil-tiouréia, e dois inibidores comerciais) na eficiência de dissolução de uma amostra carbonática (predominantemente formada por calcita) por uma solução de ácido clorídrico à 5% p/v, à temperatura ambiente.

Os resultados mostraram que parte dos materiais ativos (inibidores de corrosão) no meio ficou impregnada no corpo de prova tornando menor a porcentagem de dissolução da solução ácida. Este efeito foi mais pronunciado para os inibidores comerciais (inibidor 1 e inibidor 2) onde observou-se uma queda, em termos de % dissolvida superior a 17% para o inibidor 2 e de 10% para o inibidor 1.

Desta forma, para o correto dimensionamento das operações de remoção de incrustações carbonáticas em campos de petróleo o efeito da adição de inibidores de corrosão visando minimizar a fragilização dos metais utilizados deve ser levada em conta.

Referências bibliográficas

- (1) MARQUES, L.C.C., PEREIRA, A.Z.I., MEIRELLES, R.O., GONÇALVES, M.A.C., How PETROBRAS Has Faced Oilfield Scale Problems: Evolution of Concepts and Lessons Learned in Campos Basin, Brazil. **SPE International Symposium on Oilfield Scale**, Aberdeen, UK, SPE paper 68327, Jan. 2001
- (2) THOMAS, J.E., **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, 2001, Rio de Janeiro, Interciência. 272 p.
- (3) OLIVEIRA, G. S. De, **Avaliação de potenciais inibidores de corrosão de aços para operações de acidificação em poços de petróleo**. 2002. Dissertação de Mestrado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.
- (4) Padrão interno PETROBRAS: **PE-3CC-00662-P: Análise por difração de raios-X na mineralogia total em amostras de rocha**. Rio de Janeiro, 2013.
- (5) Padrão interno PETROBRAS: **PE-3CC-00535-L: Análise de lâmina petrográfica por MEV/EDS**. Rio de Janeiro, 2014.