

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

Avaliação do efeito da presença de inibidores de corrosão sobre a eficiência de inibidores de incrustação

**Felipe Batista Alvim^a, Cynthia de Azevedo Andrade^b,
Davi Alves da Costa Ferreira^c, Mônica de Oliveira Penna^d**

Abstract

Corrosion and the occurrence of inorganic deposition (fouling) in lines, columns and production equipment are possibly the largest problem in oil industry. The use assisted treatment with corrosion inhibitors and scale inhibitors is often necessary. It is known that some materials used as active corrosion inhibitors may act to scale inhibitors, because some products may inhibit nucleation and the growth of the sulfate or carbonate crystal. Often, however, the effect is adverse, leading to a reduction of the effect of the scale inhibitor. The decrease in treatment efficiency can generate high production losses and consequently high damage to the oil and gas industry. In order to assess the possible effects of the interaction between these classes of products were performed various tests on quartz crystal microbalance (QCM).

Keywords: inhibitor, corrosion, scale.

Resumo

A corrosão e a ocorrência de deposição inorgânica (incrustação) em linhas, colunas e equipamentos de produção são possivelmente os maiores problemas da indústria de petróleo. O emprego coadjuvado de tratamentos com inibidores de corrosão e inibidores de incrustação é muitas vezes necessário. É sabido, que algumas matérias ativas empregadas como inibidores de corrosão podem atuar com inibidores de incrustação, pois alguns produtos podem inibir a nucleação ou a fase de crescimento do cristal de sulfato ou carbonato. Contudo, muitas vezes o efeito é adverso, levando à uma redução do efeito do inibidor de incrustação. A queda da eficiência do tratamento pode gerar altas perdas de produção e consequentemente elevado prejuízo para a indústria de petróleo e gás. Com o objetivo de avaliar os possíveis efeitos da interação entre estas classes de produtos foram realizados diferentes ensaios na microbalança de cristal de quartzo (MCQ).

Palavras-chave: inibidor, corrosão, incrustação.

Introdução

^aEngenheiro Químico-Técnico Químico de Petróleo - PETROBRAS/CENPES

^bEngenheiro Químico-Química de Petróleo Sênior - PETROBRAS/CENPES

^cEstudante-Estudante - PETROBRAS/CENPES

^dMsc-Química de Petróleo Sênior - PETROBRAS/CENPES

Os processos de corrosão e incrustação podem resultar em sérias implicações para a produção de óleo e gás pelo bloqueio dos equipamentos, a deterioração de superfícies metálicas e/ou a perda de capacidade de troca térmica. A formação de material inorgânico insolúvel é referida como incrustação. A deposição da incrustação em diferentes locais das facilidades de óleo e gás pode resultar em um decréscimo no diâmetro interno e subsequente impacto na produção do reservatório. O custo da incrustação foi estimado em mais do que 1,5 bilhões de dólares por ano. A corrosão é o principal causa de dano aos aços metálicos em poços e linhas das facilidades de produção dado que superfícies corroídas são amplamente encontradas em todo lugar nos sistemas de produção, transporte e refino. A corrosão pode ser um dos maiores fatores de vazamento de hidrocarbonetos que são os mais comuns incidentes registrados durante a produção. Os custos estimados na indústria são de cerca de 276 bilhões por ano. A formação de incrustação de carbonato de cálcio e a ocorrência de corrosão por CO₂ são ambos os fenômenos mais amplamente observados dentro de tubulações durante a produção de óleo e gás. A forma mais comum de tratamento para ambos os processos é a aplicação de inibição química pelo emprego de inibidores de corrosão e/ou incrustação. A incrustação de uma superfície raramente ocorre em ambientes onde não exista corrosão. As técnicas utilizadas para avaliar o desempenho de inibidores de incrustação tendem a focar somente ensaios de incrustação no “bulk” e na superfície, sem levar em consideração aspectos de corrosão, por outro lado, inibidores de corrosão são avaliados em ambiente sem incrustação. Adicionalmente, ambos os produtos químicos tendem a ser avaliados independentemente, significando que algum possível efeito antagonista entre os produtos possa não ser reconhecido⁽¹⁾. Nesse estudo, foi realizada avaliação dos efeitos da presença de um inibidor de corrosão (IC) comercial sobre a eficiência de um inibidor padrão de incrustação (II) à base do ácido dietileno triamino pentakis metil fosfônio (DTPMF). A solução salina empregada nos ensaios apresentava grau de precipitação favorável para carbonato de cálcio. O produto inibidor de corrosão empregado se mostrou eficiente para o controle da corrosão em estudos de laboratório e aplicações de campo. O inibidor DTPMF também foi avaliado em laboratório apresentando concentração mínima de 5,0 mg/L de matéria ativa.

Metodologia

A MCQ é um equipamento constituído por um circuito oscilador, que tem a função de fornecer um campo elétrico alternado entre os eletrodos do cristal de quartzo, e um frequencímetro, que registra a frequência de vibração do sensor piezoeletrico sob a influência do campo elétrico. O sensor piezoeletrico é composto por um cristal de quartzo recoberto por duas camadas finas de metal, geralmente ouro, em virtude da inércia química que esse material apresenta. A face do cristal com maior área recoberta com ouro fica em contato com a solução. A face oposta é responsável por fornecer contato elétrico com os eletrodos que provêm do circuito oscilador, permitindo dessa forma que o campo elétrico alternado aplicado force o cristal a oscilar numa frequência bem definida. A relação entre a frequência de oscilação e a massa do cristal pode ser determinada pela equação 1 de Sauerbrey.

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2}{S \cdot (\mu\rho)^{1/2}} \cdot \Delta m = -K_s \Delta m \quad (1)$$

onde Δf é a variação de frequência (Hz), Δm a variação de massa (μg), f_0 a frequência natural de ressonância do cristal (5 MHz), S é a área confinada entre os eletrodos, ρ a massa específica do cristal de quartzo e μ o módulo de cisalhamento do quartzo

(10^{-5} N/cm²). A forma reduzida da equação utiliza uma constante K_s (sensibilidade integral teórica), que é 56,6 Hz/($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) para o cristal de quartzo oscilando em 5 MHz (9). Neste trabalho estão apresentados os resultados de três ensaios realizados para a avaliação do emprego do método de MCQ na avaliação de produtos inibidores de incrustação em diferentes condições de composição química do fluido, tratamento, temperatura e fluxo^(2 e 3).

Nos ensaios foi utilizada a MCQ q.Sense E4 (q-Sense) (Figura 1a, 1b e 1c) com um cristal oscilador de 5 MHz, sensores de cristais polidos de cromo/ouro (frequência de 5 MHz) e 10,0 mm de área ativa. Os fluxos das duas soluções foram misturados (1:1) imediatamente antes da entrada da célula de fluxo utilizando um micro misturador em forma de “Y” em PEEK® com o emprego de duas bombas ISMATEC IPC (High Precision Multichannel Dispenser). Os ensaios foram realizados em condição de fluxo com uma vazão igual 500 $\mu\text{L}/\text{min}$. As soluções foram previamente purgadas com fluxo de gás nitrogênio 99,99%. O tempo máximo de ensaio foi de 60 min.



Figuras 1 a, 1b e 1c - Microbalança de cristal de quartzo (MCQ) q.Sense E4 (q-SENSE).

As composições das soluções salinas utilizadas no preparo da mistura (1:1) para os ensaios estão descritas na Tabela 1. O pH de cada solução foi ajustado em 8,0. O produto inibidor de incrustação empregado foi a solução com 50% de matéria ativa do ácido dietileno triamino pentakis metil fosfônio (DTPMF), da Marca: Sigma-Aldrich. Validade: 31/03/2020. Data de Fabricação: 31/03/2014.

Tabela 1 – Soluções salinas utilizadas para o preparo da mistura (1:1).

Tipo de solução	Composição	Concentração (g/L)
Solução de ânions	NaHCO ₃	1,5484
	NaCl	180,825
Solução de cátions	CaCl ₂ .2H ₂ O	84,6521
	NaCl	180,825

A temperatura de ensaio foi de 60 °C e as concentrações do inibidor de corrosão (IC) utilizadas foram 25,0, 50,0 e 100,0 mg/L de produto. A concentração de matéria ativa do inibidor de incrustação à base de DTPMF foi de 5,0 mg/L. Primeiramente, foram realizados

os ensaios do Branco (contendo somente a mistura salina precipitante), da solução com 5,0 mg/L de inibidor de incrustação e os contendo somente o IC, nas três concentrações anteriormente descritas. A seguir, foram realizados os ensaios com a adição de ambos os produtos, para as três concentrações de IC, com a mesma concentração do II (5,0 mg/L de matéria ativa). Essa concentração foi escolhida por ter sido a concentração mínima inibitória (CMI) observada em estudo anterior. Os ensaios foram realizados em duplicata. Após os ensaios na MCQ, os cristais foram rinsados com água destilada, secos em estufa à 25°C e levados ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) para análise do depósito.

Resultados e discussão

Os resultados dos ensaios na MCQ com as soluções selecionadas estão apresentados na Figura 2, a seguir. Os resultados comprovaram que a composição da solução salina sintética tinha um potencial de precipitação e que com 5,0 mg/L de matéria ativa do inibidor de incrustação foi possível inibir totalmente essa precipitação. Também observou-se que na ausência do inibidor de incrustação a adição do inibidor de corrosão pode propiciar uma leve redução da massa precipitada. Contudo, verificou-se que a presença do inibidor de corrosão reduziu a eficiência do inibidor de incrustação em todas as concentrações de inibidor de corrosão. A massa depositada foi proporcional à concentração de inibidor de corrosão empregada.

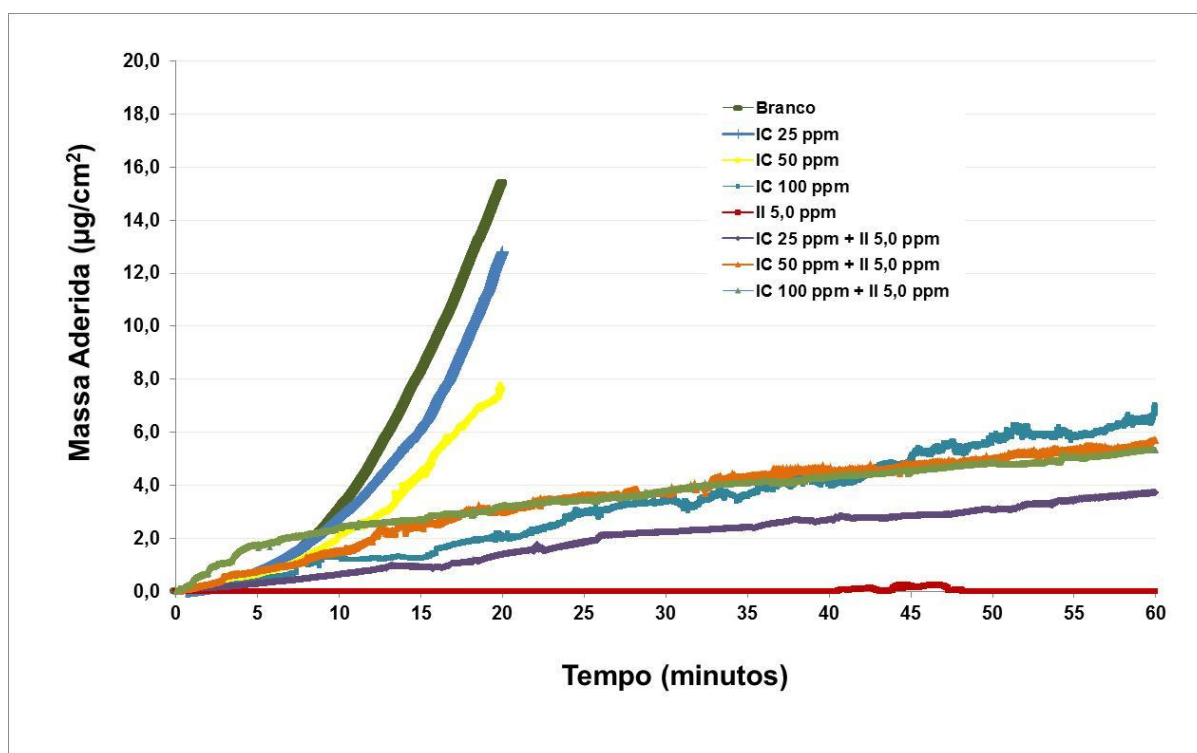
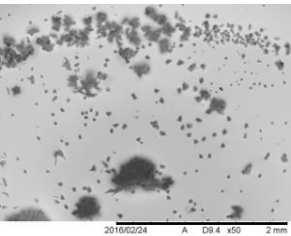
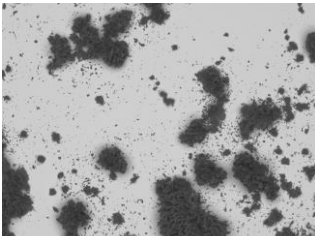
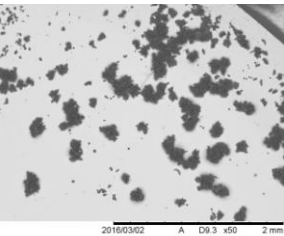
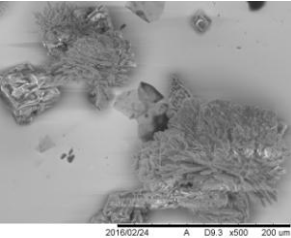
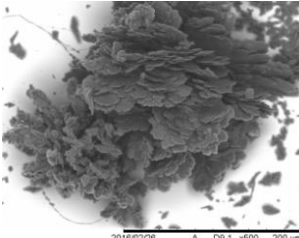
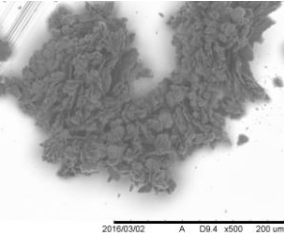
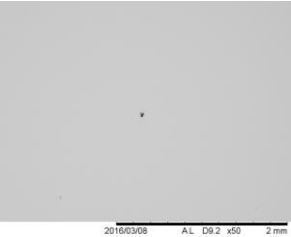


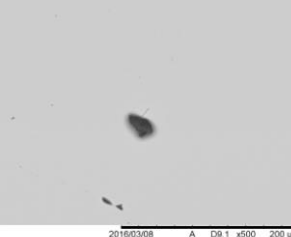




Figura 2 – Resultados de massa aderida nos ensaios na MCQ com as soluções: Branco, com IC, com II e com IC + II.

Na Tabela 2 observam-se as imagens de MEV dos cristais após os ensaios na MCQ.

Tabela 2 - Imagens de MEV dos cristais após os ensaios na MCQ.

Ensaio Aumento	25 mg/L de produto IC	50 mg/L de produto IC	100 mg/L de produto IC
50 x			
500 x			
Ensaio Aumento	25,0 mg/L de produto IC + 5,0 mg/L de M.A de II	50,0 mg/L de produto IC + 5,0 mg/L de M.A de II	100,0 mg/L de produto IC + 5,0 mg/L de M.A. de II
50 x			
500 x			

As imagens de MEV demonstraram que ocorreu a formação de depósito em todos os ensaios na presença do inibidor de corrosão (três concentrações avaliadas) e na ausência do inibidor de incrustação. O que gerou a detecção de considerável massa sobre os cristais da microbalança. Acredita-se que este depósito seja o carbonato de cálcio depositado devido à interferência do inibidor de corrosão. Em estudo posterior deverão ser realizados ensaios na

ausência do precipitante (carbonato de cálcio), para se observar o efeito exclusivo do inibidor de corrosão. Em relação aos ensaios com inibidor de incrustação, como o emprego de 5,0 mg/L de matéria ativa de inibidor de incrustação teve 100% de eficiência de inibição da precipitação não foi possível observar nenhum depósito sobre os cristais. Contudo, na presença do inibidor de corrosão associado à 5,0 mg/L do inibidor de incrustação foi possível observar leve grau de precipitação, tanto com 25,0 mg/L de IC como com 100,0 mg/L. Não foi realizada a análise com 50,0 mg/L de IC.

Conclusões

A dosagem unicamente do inibidor comercial empregado no ensaio levou a uma leve redução da massa precipitada, em todas as três concentrações testadas. Contudo, a associação do inibidor de corrosão com o inibidor de incrustação alterou a eficiência do último gerando um aumento da massa precipitada.

Considera-se que o efeito da presença do inibidor de corrosão sobre o desempenho do inibidor de incrustação deva ser melhor avaliado em termos de modo de ação.

Adicionalmente, recomendar-se-á à área de corrosão, a realização ensaios de eficiência do inibidor de corrosão na presença do inibidor de incrustação para a avaliação do possível impacto sobre seu desempenho.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao Químico de Petróleo Gustavo Leitão Vaz e à Técnica Química Eva Maria de Oliveira Paiva, do CENPES/PETROBRAS pelas importantes informações técnicas e pelo fornecimento da amostra de inibidor de corrosão.

Referências bibliográficas

- (1) SANDERS, L., Hu, X., Mavredaki, E., Eroini, V., Barker, R., Neville, A. - Assessment of combined scale/corrosion inhibitors – A combined jar test/bubble cell - **Journal of Petroleum Science and Engineering**. 118(2014)126–139.
- (2) PENNA, M. O., ALVIM, F. B., NUNES, G. G. P., GONÇALVES, A. C. H. – “Comparação entre os métodos de microbalança de cristal de quartzo (MCQ), eficiência estática e dinâmica para avaliação de inibidores de incrustação (CaCO₃ e BaSO₄). **Intercorr 2014. ABRACO**. Fortaleza/CE. 2014.
- (3) Procedimento Cooperativo **PETROBRAS/CENPES PE-4CC-00526-C**: Determinação da eficiência de inibidores de incrustação utilizando a microbalança de cristal de quartzo (2012).