

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de **P&D** em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Inibidores de corrosão metálica em colunas de perfuração

AUTORES:

Thalysson Wilson de Lima Silva¹, Jéssica de Brito Marques Cruz¹, Rafaela Verçosa Vasconcélos¹,
Giordano Bruno Medeiros Gonzaga¹

INSTITUIÇÃO:

1 - Centro Universitário Tiradentes – UNIT/AL

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 9º PDPETRO.

INIBIDORES DE CORROSÃO METÁLICA EM COLUNAS DE PERFURAÇÃO

Abstract

This paper seeks to conceptualize and identify inhibitors that act on corrosion suffered by equipment in the oil and gas industry over time, in addition to present and describe the parts that make up the drill string. The methodology used was through websites, books and periodicals. The drilling of a well involves a product that has metallic materials subject to wear. Therefore, it is necessary to control these corrosive processes, and for this purpose, we use inhibitors. These can be organic or inorganic and anodic (oxidizing or non-oxidizing), cathode or adsorption. They have the ability to block the action of anodic, cathodic reaction, or both. Such substances should be active in an alkaline medium not to change their physical and chemical properties. To choose the best inhibitor is essential to take into account the characteristics and mechanisms of action of each inhibitor, which is observed by inhibition efficiency tests. It can be observed in this study that mitigate corrosion inhibitors, but not prevent it from happening, and the most used are the nitrogen type.

Introdução

A perfuração de poços de petróleo é um trabalho de grande complexidade que cresce cada vez mais e envolve tecnologias avançadas, as quais permitem atingir grandes profundidades, nunca alcançadas anteriormente. A coluna de perfuração, formada por diversos componentes cada qual com uma função, é a responsável pela perfuração do poço. Esta perfura através de grande quantidade de energia aplicada sobre a broca, em forma de rotação e peso, e fornece o meio para que o fluido de perfuração ou lama de perfuração seja injetado, com a função de remover os fragmentos de rochas que são gerados durante esta etapa. Com o passar do tempo, verifica-se que a coluna sofre um processo espontâneo de degradação, que é chamado de corrosão (THOMAS, 2004).

Na indústria do petróleo há grande incidência de problemas associados a processos de corrosão, os quais podem ocorrer nas diversas etapas da exploração do poço. O fluido de perfuração é um dos grandes responsáveis pela degradação dos equipamentos que compõem a coluna de perfuração devido as suas propriedades químicas especiais e sua composição. É formado por sólidos, líquidos, gases e alguns produtos químicos, sendo alguns desses compostos os responsáveis pelos processos de corrosão nas atividades petrolíferas (FINK, 2003; THOMAS, 2004).

Diante desse problema surge a necessidade da utilização de inibidores de corrosão, sendo estes então, os responsáveis para combater os processos de deterioração dos materiais metálicos, controlando a corrosão nas instalações petrolíferas. Eles não previnem a corrosão, porém reduzem as taxas para níveis aceitáveis.

Processos corrosivos são responsáveis por prejuízos financeiros irreversíveis, elevados gastos para repor os equipamentos e por inúmeros acidentes que são típicos da indústria de petróleo e gás. O adequado gerenciamento da corrosão é de suma importância para a confiabilidade na exploração offshore de petróleo e gás, sendo garantido por diversos fatores, dentre os quais se destaca a injeção de inibidores de corrosão (MARTINS, 2012).

Metodologia

A Coluna de Perfuração

Como o assunto deste trabalho é inibidores de corrosão em colunas de perfuração, é necessário primeiramente conceituar e descrever as partes de uma coluna de perfuração. Na figura 1 abaixo, são apresentados os componentes da coluna.

(Figura 1: Esquema de uma coluna de perfuração)



(Fonte: <http://pt.slideshare.net/CacauMelchiades/operacoes-de-perfuracao-de-poos-de-petroleo>)

A coluna de perfuração é a principal responsável por todo o processo de perfuração. Apresenta como funções: aplicar peso sobre a broca, transmitir rotação para a broca (mesa rotativa), realizar parte da circulação de fluidos na perfuração, manter o poço calibrado (estabilidade estrutural do poço) e garantir a inclinação e direção da perfuração. Seus principais componentes são: comandos, tubos pesados e tubos de perfuração (THOMAS, 2001).

Os comandos (*Drill Collars*) são elementos tubulares feitos de aço forjado, usinados e que possuem alto peso linear. Fornecem peso sobre a broca e rigidez à coluna, permitindo melhor controle da trajetória do poço. Na sua especificação deve conter as seguintes características: diâmetro externo, diâmetro interno, tipo da união, acabamento externo e a existência ou não de ressalto para o elevador (THOMAS, 2004).

Os tubos pesados são elementos tubulares de aço forjado que têm como função promover uma transição de rigidez entre os comandos e os tubos de perfuração, diminuindo assim, a possibilidade de falha por fadiga. Segundo THOMAS (2004), as características principais desses tubos são: maior espessura das paredes, uniões mais resistentes revestidas de metal duro e reforço central no corpo do tubo revestido.

Os tubos de perfuração (*Drill Pipes*) são tubos de aço sem costura, tratados internamente com aplicação de resinas para diminuir o desgaste interno e a corrosão. Possui nas suas extremidades conexões cônicas conhecidas como *tool joints*, que são soldadas no corpo do tubo. Na especificação do tubo deve conter: diâmetro nominal, peso nominal, tipo de reforço para soldagem das uniões, tipo (grau) do aço, comprimento nominal e tipos de rosca (THOMAS, 2004).

Na coluna de perfuração existem ainda alguns acessórios, os chamados acessórios da coluna de perfuração, que desempenham várias funções. São os substitutos, estabilizadores, escareadores, alargadores e amortecedores de vibração.

Segundo THOMAS (2004), os principais substitutos são: sub de içamento, que é utilizado para movimentação de comandos, sub de broca, que serve para conectar a broca, e o sub de cruzamento, que tem como função permitir a conexão de tubos com diferentes tipos de roscas e diâmetros.

Os estabilizadores são acessórios que dão maior rigidez à coluna, e como possuem diâmetro igual ao da broca, auxiliam a manter o calibre do poço, e em poços direcionais deslocam os pontos de apoio dos comandos nas paredes do poço, permitindo maior controle sobre a trajetória do poço.

Os escareadores possuem as mesmas funções dos estabilizadores, porém são utilizados em rochas duras e abrasivas.

Já os alargadores, segundo THOMAS (2004), são ferramentas que permitem aumentar o diâmetro de um trecho de poço que já foi perfurado, desde a superfície ou a partir de uma certa profundidade de subsuperfície, e por fim, os amortecedores de vibração são ferramentas que absorvem as vibrações verticais da coluna, induzidas pela broca, principalmente em rochas duras.

Para a coluna de perfuração operar e realizar corretamente suas funções durante o processo de perfuração, é essencial o uso das ferramentas de manuseio, que são utilizadas para conectar e desconectar os vários elementos constituintes da coluna. As principais, de acordo com THOMAS (2004), são as chaves flutuantes, cunhas e o colar de segurança.

As chaves são mantidas suspensas na plataforma através de um sistema formado por cabo, polia e contrapeso. Elas têm a função de fornecer o torque necessário ao aperto e desaperto das uniões cônicas da coluna.

Por sua vez, as cunhas são equipamentos que mantêm a coluna de perfuração totalmente suspensa na mesa rotativa. São utilizadas durante as conexões dos tubos de perfuração e comandos (THOMAS, 2004).

A última ferramenta citada, o colar de segurança, é um equipamento de segurança. Ele é colocado próximo ao topo da coluna de comandos quando suspensa pela sua cunha na mesa rotativa, e tem como função evitar a queda da coluna no poço caso ocorra o deslizamento pelas cunhas.

A coluna de perfuração também precisa ser dimensionada e, para isso, é necessário conhecer o peso da lama usada, a profundidade total prevista para a coluna, fatores de segurança relacionados à tração, colapso e pressão interna, e o peso máximo previsto sobre a broca. Com esses dados, o tipo e a quantidade de tubos de perfuração e de comandos podem ser selecionados.

Inibidores de Corrosão Metálica em Colunas de Perfuração

A corrosão é um tipo de deterioração que está constantemente presente em materiais metálicos e causa a destruição total, parcial, ou superficial de determinado material, de modo que a sua durabilidade e desempenho ficam comprometidos. Como a maior parte dos equipamentos que compõem as estruturas das colunas de perfuração é de aço, e este sofre desgaste com o passar dos anos, faz-se necessário o uso de inibidores para combater a corrosão e assim, os equipamentos desempenharem suas funções corretamente.

Os inibidores de corrosão são substâncias que, adicionadas ao meio, reduzem significativamente a taxa de corrosão. Conforme Gentil (2007), os inibidores de corrosão são substâncias que, quando presentes em concentrações adequadas, no meio corrosivo, reduzem ou eliminam a corrosão.

Os parâmetros composicionais do petróleo, dos quais podem-se citar o grau API, acidez, teores de parafina, asfalto, enxofre e azoto orgânico, não mostram nenhuma relação razoável com a taxa de corrosão do aço na presença do óleo bruto de petróleo quando separados, apenas numa combinação de parâmetros. O produto algébrico do teor de azoto orgânico com o índice de acidez do petróleo, é uma das poucas combinações que mostra a relação com a taxa de corrosão. Assim, entende-se porque a maioria dos inibidores contém ácidos graxos e aminas com grupos graxos. Inibidores de corrosão que possuem esses componentes são eficazes em poços de petróleo que contêm CO_2 e oxigênio (GENTIL, 2007).

O comprimento da cadeia dos grupos graxos desses inibidores depende, normalmente, da razão óleo-água do fluido produzido. Segundo GREGG (2004) vários fatores influenciam as taxas de corrosão e o tipo de inibidor a ser utilizado, são eles: temperatura do fluido de perfuração, pressão do sistema, pressão parcial de dióxido de carbono, quantidade de água, velocidade do líquido, quantidade de hidrocarbonetos líquidos, composição de hidrocarboneto líquido, velocidade de hidrocarboneto, regime de fluxo e tensão de cisalhamento na parede.

Classificação dos Inibidores

Os inibidores podem ser classificados conforme sua natureza e sua atuação.

Os inibidores de corrosão possuem duas principais classificações: quanto à composição, sendo subdivididos em inibidores orgânicos ou inorgânicos ou quanto ao comportamento, podendo ser categorizados em inibidores oxidantes, não oxidantes, anódicos, catódicos e de adsorção (GENTIL, 2007).

De acordo com a atuação, os inibidores anódicos são aqueles que modificam principalmente a reação anódica, reduzindo a densidade da corrente anódica. Na presença do inibidor, forma-se um filme que passiva o metal, e assim, o potencial de corrosão sobe e a corrente de corrosão diminui. Os inibidores anódicos inorgânicos podem ainda ser classificados em oxidantes e não oxidantes, de acordo com seu mecanismo de ação. (THOMAS, 2004).

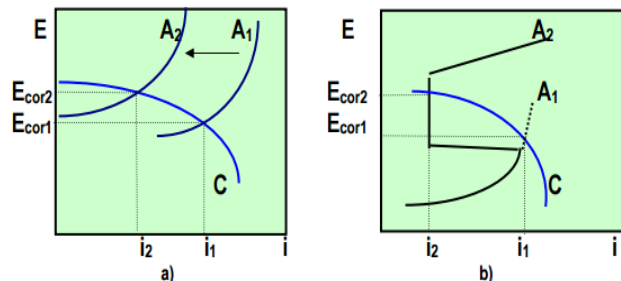
Os oxidantes levam, pela sua reação catódica, o potencial de corrosão a um valor em que a passivação do metal ocorre espontaneamente. Como exemplos desses inibidores, podem-se citar os ânions nitrito e cromato. No caso do cromato, o resultado da sua reação catódica é um sólido (óxido de cromo), que se forma sobre o metal e, no caso de ligas ferrosas, se forma um óxido misto de ferro e cromo, bastante protetor. As reações de redução são: $NO_2^- + 8H^+ + 6e \rightarrow NH_4^+ + 2H_2O$ e $2CrO_4^{2-} + 10H^+ + 6e \rightarrow Cr_2O_3 + 5H_2O$.

Por sua vez, os inibidores não oxidantes, não possuem um mecanismo de ação bem definido, porém, aparentemente, possuem certa facilidade de adsorção na superfície ativa do metal, que depende bastante do tempo. Parecem também depender da presença de oxigênio que, talvez, auxilie no recobrimento da superfície. Como exemplos têm-se benzoatos, boratos, vanadatos e tungstatos (THOMAS, 2004).

De acordo com as figuras abaixo, é possível observar que na figura 2a, se A1 é a representação da curva anódica sem inibidor na solução, e a curva anódica A2 possui o inibidor, vê-se que o inibidor reduz a reação anódica e aumenta o potencial de corrosão, considerando-se que não houve modificação da reação catódica.

Na figura 2b ocorre um comportamento diferente. Na ausência do inibidor, existe um comportamento ativo da curva anódica, e na presença do inibidor, como ocorre a formação do filme sobre o metal, o potencial de corrosão sobe e a corrente de corrosão diminui.

(Figura 2: Modificação do potencial e da corrente de corrosão pela presença de um inibidor anódico (A2) e na ausência deste (A1). E_{cor} é potencial de corrosão e C é corrente)

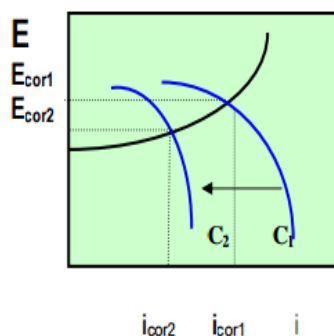


(Fonte: http://www.ufrgs.br/lapec/wa_files/inibidores_20_20apost.pdf)

A outra forma de atuação em que os inibidores podem ser classificados são os catódicos. Agem principalmente sobre a reação catódica reduzindo-a e diminuindo o potencial de corrosão. Como exemplos têm-se os polifosfatos, que na presença de íons como os de Ca^{++} produzem partículas positivas que migram para os microcátodos e devido a alcalinidade, precipitam sais de cálcio que inativam o cátodo, e os bicarbonatos, que reagem com OH^- , produzindo, assim, carbonatos que precipitam com cátions diversos inativando o sítio catódico (MAINIER, 2006).

Pode-se ver na figura 3, a curva C1 sem o inibidor e a curva C2 na presença do inibidor catódico. Com a atuação do inibidor, observa-se que o potencial E da corrosão diminui, e a reação catódica também.

(Figura 3: Atuação de inibidor catódico)

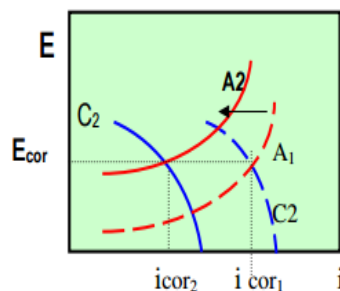


(Fonte: http://www.ufrgs.br/lapec/wa_files/inibidores_20_20apost.pdf)

Existem ainda, inibidores mistos, os quais atuam sobre os dois tipos de reações. Reduzem reações anódicas e catódicas, e não influem muito sobre o potencial de corrosão e produzem um precipitado ou gel sobre toda a superfície. Os silicatos, que formam películas gelatinosas com os cátions do metal dissolvido, são exemplos de inibidores mistos.

Na figura abaixo, tem-se a representação da curva A1 sem inibidor misto, e A2 com o inibidor. Observa-se dela que o potencial de corrosão (E) praticamente não muda.

(Figura 4: Atuação de inibidor misto)



(Fonte: http://www.ufrgs.br/lapec/wa_files/inibidores_20_20apost.pdf)

Os inibidores de adsorção são normalmente compostos orgânicos contendo insaturações fortemente polares com nitrogênio, oxigênio ou enxofre, que se adsorvem sobre regiões catódicas ou anódicas do metal. São indicados para proteger materiais metálicos em meio ácido. Podem ser citados como exemplos, aminas, aldeídos, mercaptanas, compostos heterocíclicos nitrogenados, compostos contendo enxofre e compostos acetilênicos (SILVA, 1981).

Na tabela abaixo, faz-se uma comparação direta dos tipos de inibidores de corrosão citados acima, com sua respectiva função e alguns dos compostos usados para tal fim.

Tabela 1: Tabela comparativa de tipos de inibidores

INIBIDOR	FUNÇÃO	EXEMPLO
ANÓDICO	Reduz a velocidade da reação anódica	Ânios nitrito (oxidante) Benzoato (não oxidante)
CATÓDICO	Evita que as reações catódicas ocorram	Polifosfatos
MISTO	Reduzem reações anódicas e catódicas	Silicatos
ADSORÇÃO	Atua como uma barreira	Aminas

(Fonte: Dados pertencentes a Gentil 2004)

Gentil (2007) lista quatro aspectos que devem ser considerados para que a utilização de um inibidor obtenha sucesso, são eles: a causa da corrosão no sistema, a viabilidade econômica do uso do inibidor, as propriedades e os mecanismos de ação do inibidor a ser usado e as condições de aplicação e controle do inibidor.

Eficiência de Inibição

É importante para o êxito dos processos petrolíferos medir a eficiência de um inibidor na corrosão de um metal. Compara-se a perda de material na presença de inibidores e na ausência destes. É necessário calcular a eficiência de cada reação em particular para saber o tipo de inibidor utilizado. Dessa forma, as reações anódica e catódica são analisadas separadamente.

Esta determinação é feita através das curvas de polarização na presença do inibidor e sem ele. É preciso então comparar os valores das densidades da corrente anódica em um mesmo potencial, para calcular a eficiência anódica, e os valores das densidades da corrente catódica, em um mesmo potencial, para calcular a eficiência catódica.

De acordo com o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), é usual que amostras de inibidores sejam testadas, de forma a verificar sua conformidade e se estão dentro dos padrões exigidos, garantindo assim, qualidade e efetividade.

Resultados e Discussão

Com esse trabalho procurou-se mostrar que a corrosão deve ser combatida pois causa deterioração nos equipamentos e consequentemente prejuízos financeiros. Dessa forma são usados os inibidores que são substâncias que diminuem as taxas corrosivas.

Estudaram-se dois tipos de inibidores de corrosão, de acordo com a composição ou com o comportamento, podendo ser inibidores orgânicos ou inorgânicos e inibidores oxidantes, não oxidantes, anódicos, catódicos e de adsorção.

Na indústria petrolífera, a corrosão é causada eventualmente pela lama de perfuração na coluna e os que estão relacionados à atuação do H_2S , do CO_2 e dos ácidos presentes nas operações nos poços. Diferentes técnicas para a aplicação dos inibidores de corrosão nos sistemas de perfuração de poços podem ser usadas a depender da finalidade da aplicação.

Observou-se que para o sucesso da atuação dos inibidores é preciso medir a eficiência deste ao atuar sobre o metal, comparando-se as reações que acontecem na presença e na ausência do inibidor.

Conclusões

Pode-se concluir com este presente trabalho que a corrosão consiste em um processo natural que provoca modificações nas propriedades físico-químicas dos materiais, sendo uma das principais causas de danos em estruturas metálicas industriais, como nas colunas de perfuração, e então entra a ação dos inibidores. Estes, por sua vez, interrompem as reações de oxirredução que provocam a deterioração dos equipamentos.

Constata-se ainda que a falta de manutenção do material metálico causa enormes prejuízos econômicos para o setor industrial, o que faz com que o controle de corrosão e abrasão seja imprescindível, desde a manutenção mecânica, como limpeza de dutos, até a utilização de métodos físicos e químicos.

Concluiu-se também que a oxidação metálica pode ocorrer em variados meios, sendo o meio aquoso ácido o mais atuante nas instalações metálicas, onde a maioria dos inibidores utilizados são nitrogenados. Diferentes técnicas para a aplicação dos inibidores de corrosão nos sistemas produtivos de óleo e gás também podem ser usadas, dependendo do ponto de aplicação.

Agradecimentos

Ao Centro Universitário Tiradentes (UNIT/AL) pelo incentivo à trabalhos de pesquisa, e ao Orientador e Docente Giordano Bruno Medeiros Gonzaga pelo apoio e orientação durante todo o projeto.

Referências Bibliográficas

FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. A corrosão e os Agentes Anticorrosivos. Revista Virtual de Química, Rio de Janeiro, p. 294-303, 20 dez. 2013.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 5º Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

GREGG, M. R.; Ramachandran, S. **Review of Corrosion Inhibitor Developments and Testing for Offshore Oil and Gas Production Systems**. NACE International Corrosion Conference, 2004. Paper No. 04422.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Avaliação da eficiência de inibidores de corrosão**. São Paulo, 2015. Disponível em:<<http://www.ipt.br/solucoes/231-avaliacao-da-eficiencia-de-inibidores-de-corrosao.htm>>. Acesso em: 22 jun. 2015.

MAINIER, F. B. Material do curso Corrosão e Inibidores. In: Instituto Brasileiro de Petróleo, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.

MARTINS, J. I. F. P. **A corrosão: a outra perspectiva de abordagem**. Corrosão e Proteção de Materiais 2012, 31, 59.

SILVA, P. F. Da. **Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálica**. Imprensa Universitária da UFMG: Belo Horizonte, 1981.

THOMAS, José Eduardo. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004. p. 70-83.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL. **Inibidores de corrosão**. Rio Grande do Sul. Disponível em:<http://www.ufrgs.br/lapec/wa_files/inibidores_20_20apost.pdf>. Acesso em: 22 jun. 2015.