

IMPORTÂNCIA DA CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE CORROSÃO E INCRUSTAÇÃO EM EQUIPAMENTOS DA INDÚSTRIA PETROLÍFERA: ESTUDO DE CASOS

Jardel Dantas da Cunha¹, Fernando Nunes da Silva², Andréa Francisca Fernandes Barbosa³.

(1) Universidade Federal Rural do Semiárido, jardel.dantas@ufersa.edu.br;

(2) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, nunesdasilva@gmail.com;

(3) Universidade Federal Rural do Semiárido, andrea.barbosa@ufersa.edu.br;

Resumo:

Na indústria petrolífera a problemática da formação de corrosão e/ou incrustação provoca uma série de problemas, entre os quais: a redução na capacidade de escoamento, risco de acidentes e redução da produção. Medidas corretivas e preventivas devem ser tomadas para que problemas maiores não venham ocorrer na coluna de produção e seus componentes e em equipamentos de superfície. O estudo da formação de corrosão e/ou incrustação é de suma importância tanto no conhecimento do mecanismo de formação quanto na escolha do método de remoção desta. As técnicas: extração Soxhlet, espectrometria por fluorescência de raios X (EFRX) e difração de raios X (DRX) foram utilizadas na caracterização das amostras. Através da análise dos resultados foi possível identificar incrustação ferruginosa (amostra AM1), cuja sua formação está associada à presença de produtos de corrosão; e carbonática (amostras AM2, AM3), associadas, está associada à presença de íons de Ca^{+2} e bicarbonato (HCO_3^-) dissolvidos na água de formação.

Palavras-chave: Incrustação, corrosão, caracterização.

1. INTRODUÇÃO

Durante a produção de petróleo, é comum o surgimento de processos de natureza corrosiva, depósitos inorgânicos e orgânicos, hidratos e formação de emulsão estável, podendo haver comprometimento no escoamento do petróleo e até mesmo, obstrução das colunas, tubulações e afetar o funcionamento dos equipamentos de superfície e sub-superfície [01, 02, 03]. As incrustações podem ser definidas como compostos químicos de natureza inorgânica que se encontram inicialmente solúveis em soluções salinas e podem ser encontradas: rocha reservatório; canhoneados; gravel packing; coluna de produção; equipamentos de superfície, tais como: caldeiras, condensadores, compressores e tubulações [08, 09]. Produtos de corrosão insolúveis poderão formar depósitos sedimentares e/ou incrustantes, como os tubérculos em tubulações. Sobre a precipitação desses produtos diz que estes serão formados pelos íons resultantes das reações anódicas e catódicas do metal [10]. As estratégias para o gerenciamento dos problemas relacionados às incrustações, tradicionalmente são divididas em duas categorias, sendo métodos corretivos (acidificação, limpeza mecânica com pigs) e métodos preventivos (injeção de inibidor de corrosão e/ou incrustação) [11]. A diversidade da escolha do tratamento adequado para a corrosão é dificultada em virtude da composição do fluido, bactérias, teor de dióxido de carbono/teor de H₂S, teor de oxigênio dissolvido e presença de particulados [04, 05, 06, 07]. O tratamento das incrustações é afetado quando de forma corretiva pela formulação e o volume do ácido a ser utilizado na operação, das condições do poço, do tipo de fluido do reservatório e da temperatura da formação. Em ambos os casos o tratamento a ser escolhidos serão função da mineralogia e das propriedades dos produtos de corrosão e/ou incrustação. O presente trabalho tem como objetivo caracterizar os produtos de corrosão e/ou incrustação coletados em equipamentos na coluna de produção com auxílio das técnicas de difratometria de raios-X e fluorescência de raios-X.

2. METODOLOGIA

2.1. Coleta das amostras

As amostras foram coletadas durante inúmeras intervenções em equipamentos da coluna de produção: a) Coluna de produção (AM1), b) Bomba de fundo (AM2) e c) Nipple de assentamento (AM3).

2.2. Extração Soxhlet

A extração *Soxhlet* foi realizada utilizando como solvente na extração da amostra foi o clorofórmio, devido às seguintes características: possuir moléculas polares assim como o óleo presente no resíduo o que ajuda na remoção do mesmo; ser menos tóxico que os outros tipos de solvente; e ser de baixo custo [12].

2.3. Difração de raios-X (DRX) e Espectrometria por fluorescência de raios X (EFRX)

A difração de raios X foi realizada em um equipamento da marca Shimadzu modelo LabX XRD – 6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). O difratograma obtido foi analisado pelos programas *Search Match v.3.01* e *Basic Process* da Shimadzu com banco de dados do ICDD (*International Center for Diffraction Data*). Dessa forma, dependendo das fases cristalinas presentes têm-se o conhecimento dos produtos de incrustação e/ou corrosão. A análise de EFRX foi realizada num equipamento da marca Shimadzu modelo XRF–1800 no modo semi-quantitativo no qual é empregada a metodologia de dispersão por comprimento de onda (WD-XRF). O equipamento possui limite de detecção do sódio ($\text{Na} \rightarrow Z = 11$) ao urânio ($\text{U} \rightarrow Z = 92$) utilizando radiação $\text{RhK}\alpha$ ($\lambda = 0,615 \text{ \AA}$). Na preparação da amostra foi utilizada a prensagem da amostra com ácido bórico, utilizando uma proporção de 6:1 (ácido bórico:amostra) com dois ciclos de prensagem de 60 segundo com uma carga de 30 kPa. Os elementos analisados foram: Alumínio (Al), Bário (Ba), Cálcio (Ca), Cloro (Cl), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Enxofre (S), Estrôncio (Sr), Ferro (Fe), Fósforo (P), Manganês (Mn), Molibdênio (Mo), Níquel (Ni), Potássio (K), Silício (Si), Sódio (Na) e Zinco (Zn).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Extração Soxhlet

A Tabela 1, apresenta os teores de orgânicos e inorgânicos obtidos após a extração Soxhlet.

Tabela 1 – Teores de orgânicos e inorgânicos após extração Soxhlet

	Teor de Orgânicos	Teor de Inorgânicos
Amostra 01	2,67	97,27
Amostra 02	1,26	98,09
Amostra 03	1,84	98,48

Em todas as amostras os teores de inorgânicos foram superiores a 97%. A necessidade do processo de extração remota que a presença da fase orgânica comprometa a leitura interpretação dos espectros de raios-X e fluorescência de raios-X.

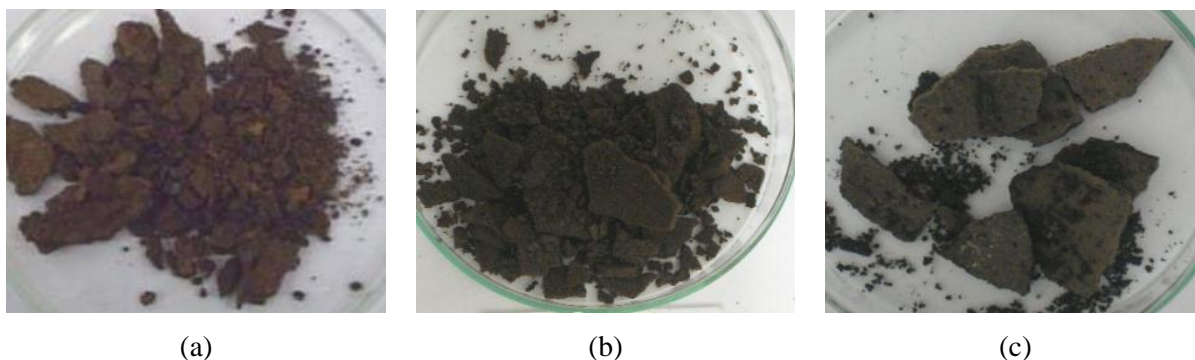


Figura 1 – Aspectos das amostras após extração Soxhlet, a) AM1, b) AM2 e c) AM3.

As amostras após extração apresentaram coloração: vermelha, cinza e cinza respectivamente para as amostras AM1, AM2 e AM3.

3.2. Difração e Fluorescência de raios-X

A Tabela 2, apresenta os resultados de difratometria de raios-X dos produtos de corrosão e/ou incrustação.

Tabela 2 – Resultado da difratometria de raios-X dos produtos após extração Soxhlet

	Fases/JCPDS
AM1	$\text{Fe}_3\text{S}_4/16-0713$, $\text{Fe}^{+3}\text{O}(\text{OH})/29-0713$, $\text{FeS}/15-0037$, $\text{Fe}_9\text{S}_{11}/10-0437$
AM2	$\text{CaCO}_3/72-1652$

Através da análise do difratograma (Tabela 2) foram detectadas quatro fases cristalinas, as quais apresentaram segundo banco de dados JCPDS a seguinte classificação: Greigita (Fe₃S₄), Goetita (Fe⁺³O(OH)), Mackinawita (FeS) e Smitita (Fe₉S₁₁). As fases presentes confirmam o alto teor de ferro e enxofre detectados pela técnica de EFRX (Tabela 3) e a sua formação esta associada à ação do H₂S e contaminação pelo oxigênio na coluna de produção. A Goetita é resultado da oxidação superficial da amostra quando esta entra em contato com a atmosfera fora do poço. Devido a sua estabilidade a Goetita é a fase predominante na popularmente chamada “ferrugem”. Os produtos de corrosão originários da reação do H₂S na superfície do aço, podem se apresentar sob as mais diversas formas. O tipo de sulfeto de ferro depende de inúmeras variáveis como: temperatura, salinidade, concentração de sulfeto presente, pressão parcial de H₂S, pH, presença de bactérias redutoras de sulfato e de outros gases como CO₂ e O₂. Produtos de corrosão de estruturas cúbicas como a Greigita (Fe₃S₄) e as estruturas tipo ortorrômbicas são formadas pelo aumento na concentração dos íons enxofre (CUNHA, 2008). Em sistemas dominados pelo CO₂, a presença de pequenas quantidades de H₂S pode levar à formação de um depósito de sulfeto de ferro chamado Mackinawita, em temperaturas abaixo de 120°C. Isto ocorrerá quando a razão entre a pressão parcial do CO₂ e a pressão parcial do H₂S (pCO₂/pH₂S) for maior que 200. A Mackinawita é um depósito fino, que reduz a taxa de corrosão e sua estabilidade é ainda desconhecida. Esta tende a sofrer transformações na presença de oxigênio gerando Greigita.

Tabela 3 - Resultado de EFRX (modo semi-quantitativo) referente à amostras AM1, AM2 e AM3.

	Elemento Majoritário	Elemento Majoritário	Elementos traços (Somatório)
AM1	Fe = 80,00%	S = 18,70%	Al, Ca, Cl, Cr, P e Mn = 1,28%
AM2	Ca = 95,34%	-	Cl, Cu, S, Sr, Fe, P, Mn, Ni, K, Si = 4,65%
AM3	Ca = 88,30%	-	Al, Cl, S, Sr, Fe, P = 11,69%

Nos difratogramas das amostras AM2 e AM3 (Tabela 2) foi detectada uma fase cristalina, a qual apresentou segundo o banco de dados JCPDS a fase Calcita (CaCO₃), sendo esta confirmada pelo altos teores de cálcio apresentado no EFRX (Tabela 3). A formação da

Calcita presente na amostra AM2 e AM3, que estava localizada na bomba de fundo, pode ter ocorrido devido à presença de íons de Ca^{+2} e bicarbonatos (HCO_3^-) dissolvidos na água, sendo esta formação favorecida pela diminuição da pressão ou aumento da temperatura no reservatório.

4. CONCLUSÕES

- AM1 é uma incrustação tipo ferruginosa, sendo esta resultante da ação corrosiva do H_2S comumente encontrado em poços de produção, onde a sua origem está associada tanto à ação biogênica como à abiogênica;
- A formação da Calcita ou carbonato de cálcio (CaCO_3), identificados através da análise dos difratogramas, nas amostras AM2 e AM5, está associada à presença de íons de Ca^{+2} e bicarbonato (HCO_3^-) dissolvidos na água, pois tal formação é comum em poços que apresentem teores elevados desses íons e sendo esta também favorecida pela diminuição da pressão ou aumento da temperatura no reservatório;

5. REFERENCIAS

- [01] MOISEEVA, L. S. “Carbon Dioxide Corrosion of Oil and Gas Field Equipment” Protection of Metals, Vol. 41, (2005) 76–83.
- [02] LI, J.; WANG, C.; LIU, J.; LIU, L.; YIN, Z.; ZHANG, Y.; LI, H.; HE, F. “Corrosion analysis, and use of an inhibitor in oil wells”. Research Chemistry Intermed. v. 40, p. 649–660, 2014.
- [03] CUNHA, J. D.; SILVA, F. N.; BARBOSA, A. F. F.; SILVA, D. R., Avaliação da Incrustação na bomba de fundo em poços produtores de petróleo e gás: Estudo de Casos. Holos (Natal. Online). , v.7, p.3 - 437, 2016.
- [04] SHPINER, R., VATHI, S., STUCKEY, D.C. “Treatment of oil well produced water by waste stabilization ponds: Removal of heavy metals”, Water Research 43 (2009) 4258–4268.
- [05] TELLEZ, G.T., NIRMALAKHANDAN, N., GARDEA-TORRESDEY, J. L., “Kinetic evaluation of a field-scale activated sludge system for removing petroleum hydrocarbons from oilfield-produced water” Environmental Progress 24 (2005) 96–104.
- [06] EDYVEAN, R. G. J. “Hydrogen sulphide – A corrosive metabolite” International Biodeterioration 27 (1991) 109-120.

- [07] HEMMINGSEN, T. and H. LIMA, “Electrochemical and Optical Studies of Sulphide Film Formation on Carbon Steel”, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 35 – 40.
- [08] WOOD, R. J. K. Erosion–corrosion interactions and their effect on marine and offshore materials. *Wear*, v. 261, p. 1012-1023, 2006.
- [09] BOIM, J. M. Modelagem Semi-Analítica para Incrustação de Sulfato de Bário em Reservatórios Heterogêneos. Macaé, 2003. Tese de Doutorado-Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 2003.
- [10] GENTIL, V. Corrosão. Editora LTC. 5ª ed. Rio de Janeiro/RJ – Brasil, 2007.
- [11] MILANEZ, A. Incrustações de Cálcio em Digestor Contínuo Tratamento com Antiincrustantes. Master of Scientiae. Suzano Papel e Celulose. Suzano/SP – Brasil. 2006.
- [12] MOURA, D. M. A. ARAÚJO, B. A. T. MACHADO, S. F. TÁVORA, M. P. SILVA, A. A. R. CUNHA, J. D. SILVA, D. R. Eficiência de Solventes Orgânicos Apolares na Extração de Produtos de Corrosão. In: *LatinCorr 2006 – Congresso Latino Americano de Corrosão*, Fortaleza – CE, Brasil, 2006.
- [13] CUNHA, J. D. Tese – Avaliação de Heterociclo do Tipo Mesoiônico Solubilizado em Sistema Microemulsinado para Aplicação em Dutos. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal/RN – Brasil, Dezembro, 2008.