

# Aplicação de inibidores de corrosão na indústria de Petróleo e Gás

Luis Paulo Garcia & Aldo Ramos Santos

Universidade Santa Cecília - UNISANTA  
Departamento de Pós Graduação, Santos -SP, Brasil  
E-mail: [rsantos@unisanta.br](mailto:rsantos@unisanta.br)  
Received january, 2013

## Resumo

Na indústria do petróleo e gás, os inibidores de corrosão são utilizados principalmente para combater os processos corrosivos relacionados à atuação do H<sub>2</sub>S, do CO<sub>2</sub> e dos ácidos utilizados em operações de estimulação de reservatórios e/ou remoção de incrustações das tubulações. A maioria dos inibidores usados é de natureza nitrogenada, porém outros inibidores não nitrogenados que contêm fósforo, enxofre, ou átomos de oxigênio, embora em menor frequência, também são usados. Diferentes técnicas para a aplicação dos inibidores de corrosão nos sistemas produtivos de óleo e gás podem ser usadas a depender do ponto de aplicação. Este trabalho busca revisar na literatura existente, os principais conceitos e boas práticas relacionados ao uso de inibidores de corrosão na indústria de petróleo.

**Palavras-chave:** Corrosão, Inibidores, Petróleo.

## Application of corrosion inhibitors in oil and gas industry

### Abstract

In the petroleum and gas industry corrosion inhibitors are used primarily to counteract the corrosive processes related to the action of H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> and acids used in stimulation operations reservoir and / or removal of fouling of pipes. The majority of inhibitors used has nitrogenous groups, however other non-nitrogenated inhibitors containing phosphorus, sulfur or oxygen atoms, although less often, are also used. Different techniques for applying the corrosion inhibitor system in the production of oil and gas may be used depending on the application point. This paper aims to review existing literature on key concepts and best practices related to the use of corrosion inhibitors in the oil industry.

**Keywords:** Corrosion, Inhibitors, Oil.

### 1. Introdução

A produção segura de óleo e gás está intrinsecamente ligada ao controle dos processos corrosivos dos materiais constituintes das instalações produtivas. O po-

tencial risco à integridade das pessoas, à contaminação do meio ambiente e de ocasionar prejuízos financeiros e de imagem à companhia, tornam o gerenciamento da corrosão ponto capital dentro do portfólio de prioridades da confiabilidade de equipamentos e instalações usados na produção *off-shore* de petróleo e gás.

Processos corrosivos têm sido responsáveis por elevados gastos para repor os equipamentos degradados pela ação do meio, bem como já ocasionaram inúmeros acidentes graves devido à falha estrutural de equipamentos contendo substâncias tóxicas e explosivas, que são típicas da indústria de petróleo e gás.

O adequado controle da corrosão é garantido pela soma dos benefícios obtidos por diversos fatores dentre os quais se destaca a injeção de inibidores de corrosão.

## 2. Discussão

Inibidores de corrosão são substâncias que, quando presente em concentrações adequadas, no meio corrosivo, reduzem ou eliminam a corrosão (GENTIL, 2007). Essas substâncias têm sido usadas largamente em diversas aplicações como um dos melhores métodos de proteção contra a corrosão.

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).

Gentil (2007) lista quatro aspectos que devem ser considerados para que a utilização de um inibidor obtenha êxito, a saber: 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.

Jayaraman e Saxena (1996) mostraram que dos parâmetros composicionais mais comuns de petróleo, tais como grau API, teores de parafina, asfalteno, enxofre e azoto, e o índice de acidez, nenhum parâmetro, exceto uma combinação de parâmetros, mostra qualquer relação razoável com a taxa de corrosão do aço em contato com óleo bruto de petróleo ou misturas de salmoura nas quais o petróleo bruto é a fase contínua. A única combinação de parâmetros que mostraram uma relação com a taxa de corrosão é o produto algébrico do teor de azoto orgânico e o índice de acidez, sendo que o aumento do valor do produto diminui a taxa de corrosão. Este comportamento justifica a razão pela qual a maioria dos inibidores de corrosão comerciais contém ambos ácidos graxos e aminas contendo grupos graxos.

Inibidores de corrosão contendo esses componentes têm sido eficazes em poços de petróleo que contêm CO<sub>2</sub> e oxigênio. O comprimento da cadeia dos grupos graxos dos inibidores de corrosão depende geralmente da razão de óleo-água do fluido produzindo.

Vários fatores influenciam tanto as taxas de corrosão no sistema como o tipo de inibição de corrosão a ser utilizado em cada ponto do sistema produtivo, a saber: temperatura de fluidos de produção, a pressão do siste-

ma, pressão parcial de dióxido de carbono, a quantidade de água, velocidade do líquido, a quantidade de hidrocarbonetos líquidos, composição de hidrocarboneto líquido, velocidade de hidrocarboneto, regime de fluxo, tensão de cisalhamento na parede (GREGG *et al.*, 2004).

Quanto maior a pressão parcial de dióxido de carbono no sistema, mais ácida será a água do sistema, fazendo com que o meio seja mais corrosivo. A corrosão, devido ao dióxido de carbono, tem lugar quando um eletrólito tal como a água está presente.

É comum nas linhas de coleta da produção de petróleo a presença de água, assim, para esses casos, a corrosão devida ao dióxido de carbono aumenta com a temperatura, até um ponto em que a precipitação de uma camada de produto de corrosão ocorre. A formação de uma camada de produto de corrosão que reduz a taxa de corrosão é influenciada pela temperatura, composição da salmoura, tensão da parede de cisalhamento e regime de fluxo. A equação de equilíbrio de formação do ácido carbônico a partir do CO<sub>2</sub> hidratado é mostrada abaixo:



E a reação global do processo corrosivo por CO<sub>2</sub> pode ser considerada como sendo a seguinte:



Existem diferentes tipos de compostos que são utilizados para a inibição de sistemas contendo CO<sub>2</sub>. Os principais tipos incluem imidazolinas, aminas de cadeia longa, compostos quaternários de piridina e ésteres de fosfato. Compostos contendo certos sulfurados são utilizados, incluindo os ácidos sulfurados, contendo nitrogênio heterocíclicos, compostos heterocíclicos de enxofre e compostos do tipo fósforo-sulfurados. Aminas de baixo peso molecular e compostos, contendo enxofre, também são usados como inibidores voláteis para proteger gasodutos contendo CO<sub>2</sub>. Dentre esses, a Morfolina (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NO) é um dos compostos mais usados (DOUGHERTY, 1998). A reação de neutralização do CO<sub>2</sub> pela Morfolina é dada por:



Uma série de pesquisas têm investigado a corrosão do aço-carbono, na presença de H<sub>2</sub>S. A química do sistema H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O é bastante complexa. A estabilidade da espécie presente de enxofre (H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup> ou S<sup>-2</sup>) depende do pH da solução e do potencial de eletroquímico do sistema.

A corrosão do aço carbono em H<sub>2</sub>S é influenciada pela formação de sais de ferro com ânions de enxofre. Os tipos de estrutura de sulfeto de ferro que são formados

incluem cansita ( $\text{Fe}_9\text{S}_8$ ), troilita ( $\text{FeS}$ ), pirrotita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), mackinawita ( $\text{Fe}_{1+x}\text{S}$ ), marcassita  $\text{FeS}_2$  e pirita  $\text{FeS}_2$  (S ou Fe deficiente). Dependendo das condições, tais como a concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ , pH e temperatura, esses compostos podem ou não formar um filme protetor. Em sistemas de petróleo e gás sob condições de temperaturas de até  $90^\circ\text{C}$ , a estrutura de sulfeto de ferro mais formada é mackinawita.

Em temperaturas mais altas, a estrutura é composta predominantemente de troilita e/ou pirrotita.

A reação global de corrosão do Fe por  $\text{H}_2\text{S}$  em meio aquoso pode ser escrita como:



O processo de atuação dos inibidores sobre os processos corrosivos devido à atuação do  $\text{H}_2\text{S}$  ainda não é completamente conhecido. Hausler (2004) propôs um postulado em que as aminas graxas se anexam à superfície do sulfeto de ferro através de uma troca de íons entre os componentes, resultando no equacionamento mostrado abaixo:



Sastri *et al.* (1996) exemplificou a configuração da estrutura do filme protetor formado pela reação do composto inibidor imidazol ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ ) com o sulfeto de ferro (Figura 1).

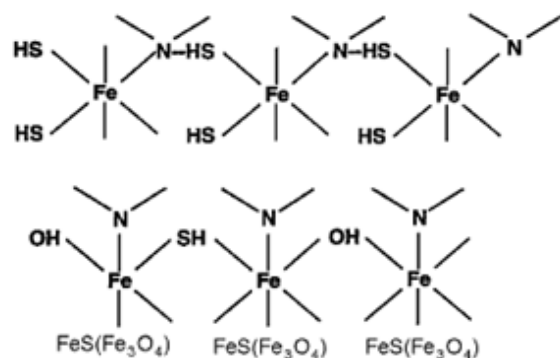


Figura 1 - Estrutura interfacial entre o substrato formado por aço e o meio aquoso contendo o composto corrosivo  $\text{H}_2\text{S}$  e inibidor de corrosão imidazol ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ ). Fonte: SASTRI *et al.* (1996)

Nos sistemas produtivos de petróleo e gás os processos de corrosão relacionados ao HCl estão presentes nas operações de acidificação dos poços realizadas para estimular a produção do reservatório ou para remover

incrustações presentes no sistema.

O processo corrosivo do HCl ao aço pode ser descrito pela seguinte reação global:



Nessas operações, os inibidores de corrosão são adicionados à mistura acidificante para minimizar a corrosão nas tubulações e evitar dano à formação pelo carregamento de produtos da corrosão para dentro meio poroso.

Apesar de diferentes tipos de inibidores poderem ser usados nessas operações, os principais são inibidores orgânicos formadores de filme, contendo grupos aminas. Em geral, reduzem as taxas de corrosão atuando sobre as reações anódicas, minimizando a dissolução do metal, e sobre as reações catódicas, inibindo a geração de hidrogênio (ROSTAMI *et al.*, 2009).

Frenler e Growcock (1986) propuseram a seguinte reação global para explicar a atuação dos inibidores no mecanismo de corrosão por HCl:



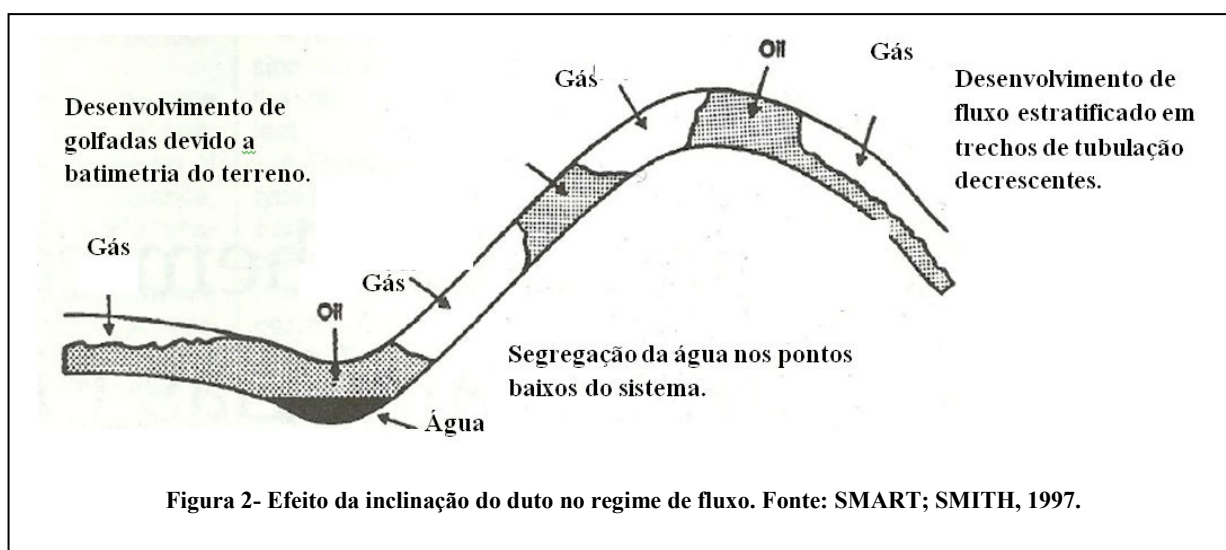
Idealmente, um agente inibidor da corrosão deve ser testado em condições semelhantes às condições de operação do sistema. Para que se obtenham as condições presentes no sistema, podem-se utilizar simuladores de fluxo multifásico.

Os resultados da modelagem do fluxo também irão avaliar o potencial risco de ocorrência de problemas relacionados à garantia do escoamento e, dessa forma, a injeção concomitante de outros produtos poderá ser estuda. Isso demandará a verificação da compatibilidade dos inibidores de corrosão com os outros inibidores, como os inibidores de formação de hidratos, precipitação de parafinas e de incrustação (GREGG; RAMACHANDRAN, 2004).

O padrão de escoamento dos fluidos no sistema determina a distribuição das fases na secção do duto, influenciando no molhamento diferencial da superfície do duto, no transporte das espécies corrosivas até a parede do duto e dos produtos de corrosão da parede do duto para o seio do eletrólito, bem como irá influenciar nas forças de cisalhamento que atuam sobre os filmes protetores ou sobre as camadas de produtos de corrosão e de incrustação.

Beggs e Brill (1975) listaram diferentes tipos de padrões de escoamento multifásico para tubulações horizontais e verticais.

A Figura 2 ilustra como esses padrões de fluxo podem estar presentes no escoamento da produção de petróleo e gás e como os mesmos acabam por influenciar o contato entre as diferentes fases presentes no fluxo e a tubulação.



A aplicação dos inibidores na indústria do petróleo é realizada principalmente com o uso de bicos de injeção nas tubulações industriais, com o controle de dosagem sendo feito através de bombas dosadoras e/ou por válvulas de controle.

Na coluna de produção, o inibidor pode ser injetado em bateladas pela válvula de *gas lift* ou continuamente por um capilar inserido na coluna de produção ou ainda por uma válvula de dedicada a injeção química instalada na coluna de produção. Para esse último caso, é importante a avaliação da possibilidade de ocorrência de problemas de quebra de coluna. Em sistemas submarinos de produção, manifoldados vêm sendo usadas cada vez mais válvulas dosadoras de produtos químicos submarinas com controle de vazão independente das pressões do sistema.

Essas válvulas permitem que o produto químico seja enviado para o *manifold* submarino por um único duto e, a partir do *manifold*, o produto seja distribuído para os diferentes pontos de injeção.

Nos dutos de transporte de petróleo e gás, os inibidores de corrosão podem ainda ser aplicados em bateladas com o auxílio de pigs (SMART; SMITH, 1997). Nesse caso, o inibidor pode ser aplicado na forma de um colchão entre um *pig* rígido e um *pig spray*.

Como mostrado na Figura 3, o colchão de inibidor fica segregado na parte inferior do duto e, ao longo do escoamento pelo duto, o inibidor é aspergido pelo *pig spray* para a geratriz superior do duto, fazendo com que todo o perímetro interno do duto fique protegido.

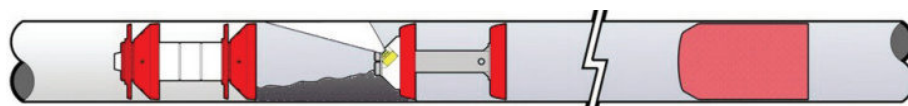


Figura 3: Aplicação de inibidor de corrosão por pig spray. Fonte: Disponível em: <http://www.tdwilliamson.com/EN/PRODUCTS>. Acessado em: 15/11/2012.

Através de tratamentos de *squeeze*, o inibidor de corrosão pode ainda ser injetado diretamente no reservatório onde, o mesmo ficará adsorvido na superfície dos grãos da formação, sendo produzido lentamente junto com o fluido do reservatório. Dessa forma, todas tubulações do sistema de coleta da produção ficam protegidas por um longo tempo (STONE, 1997).

### 3. Conclusões

- uso de inibidores de corrosão é um dos principais recursos utilizados para combater a corrosão na indústria de petróleo e gás.
- Dentre os diferentes tipos de inibidores existentes os inibidores orgânicos filmicos, contendo grupos aminas são os mais usados na indústria do petróleo.
- Existem diferentes tecnologias para aplicação dos inibidores de corrosão nos sistemas produtivos de petróleo garantindo dessa forma, a inibição de todas as partes todo o sistema.

### 4. Bibliografia

- BRILL, James P.; Beggs, H. Dale. **Two-Phase in Pipes**. Tulsa: University of Tulsa, 1975.
- FRENLER, W.W.; Growcock, F.B.; Lopp, V.R. **Mechanisms of Corrosion Inhibitors Used in Acidizing Wells**. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 1988. SPE 14092.
- 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.
- HAUSLER, R. H. **Contribution to the Understanding of H<sub>2</sub>S Corrosion**. Corrosion Science, 2004.
- ROSTAMI, A.; Nasr-El-Din, H. A. **Review and Evaluation of Corrosion Inhibitors Used in Well Stimulation**. International Symposium on Oilfield Chemistry, Woodlands, 2009. Woodlands: Society of Petroleum Engineers, 2009. SPE 121726.
- SASTRI, V.S.; Elboujdaini, M.; Brown, J.R.; Perumareddi, J.R. **Surface Analysis of Inhibitor Films Formed in Hydrogen Sulfide Medium**. Corrosion Science, 1996.
- SMART, J. S.; Smith, G.S. **Pigging and Chemical Treatment for Oil and Gas Pipelines**. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 1997.
- STONE, P.J. **Corrosion Inhibitors for Oil and Gas Production**. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 1997.
- Disponível em:  
<http://www.tdwilliamson.com/EN/PRODUCTS>.  
Acessado em: 15/11/2012.