

CORROSÃO: COLUNAS DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

Jéssyca Souza Moura¹

Mickael David Farias da Silva²

Pedro Paulo Omena Pontes de Miranda³

Thainara Péricles Soares Ferro⁴

Jaceguai Soares da Silva⁵

Givanildo Santos da Silva⁶

Engenharia de Petróleo



ISSN IMPRESSO 1980-1777

ISSN ELETRÔNICO 2357-9919

RESUMO

As colunas de perfuração são equipamentos extremamente importantes na área de exploração de petróleo, seja em poços *onshore* (perfuração em Terra) como em poços *offshore* (perfuração em mar). Porém como todo material fabricado de metal, aço, alumínio e seus derivados com o passar do tempo e com a exposição ao meio em que está exposto, apresentam característica da corrosão, que nada mais é do que um processo químico que causa a destruição total ou parcial de determinado material causado pela ação do meio. A corrosão é um processo químico muito comum na área petrolífera, pois o petróleo bruto não é extremamente puro quando retirado do poço. O petróleo é constituído basicamente de hidrocarbonetos, mas existem outros constituintes em sua composição natural como o enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e sais que são minerais que levam as colunas de perfuração a uma possibilidade maior de exposição para a corrosão.

PALAVRAS-CHAVE

Petróleo. Colunas de Perfuração. Corrosão.

ABSTRACT

Drilling columns are extremely important equipment in oil exploration area, whether onshore wells (on land) as in offshore wells (on sea). But like all manufactured material metal, steel, aluminum and its derivatives over time and with exposure to the environment in which it is exposed, exhibit characteristic of corrosion, which is nothing more than a chemical process that causes total destruction or part of a material caused by the action of the medium. Corrosion is a common chemical process in the oil sector, as crude oil is not extremely clear when removed from the well. The oil is basically made up of hydrocarbons, but there are other constituents in its natural composition such as sulfur, nitrogen, oxygen, metals and salts which are minerals that carry drilling columns to an increased possibility of exposure to corrosion.

KEYWORDS

Oil. Drillstring. Corrosion.

1 INTRODUÇÃO

No ramo industrial do petróleo existem vários fatores que levam empresas a investir bastante na área de exploração de poços. Normalmente nas áreas de interesse, onde o petróleo esta armazenado na forma de gás/óleo, faz-se necessário à utilização do processo de perfuração que inclui o uso de ferramentas especiais juntamente com o fluido com propriedades também especiais, conhecido na sonda como lama de perfuração. Este fluido que este presente durante todo o processo de perfuração, em que desempenha inúmeras funções que contribuem bastante no processo de extração do óleo.

Verificando que os equipamentos utilizados no processo de exploração do petróleo, passam por diversos fatores de desgastes, sejam físicos ou químicos. Um fator de desgaste na área química muito presente é a corrosão. Para que possa ocorrer a produção segura de óleo e gás precisa haver o controle dos processos corrosivos das matérias constituintes das instalações produtivas. Todos os cuidados são necessários, pois existem grandes riscos com relação 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 das propriedades da confiabilidade de equipamentos e instalações usados na produção offshore de petróleo e gás (FRAUCHES, 2013).

Assim, os 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 subs-

tâncias 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 (FRAUCHES, 2013).

1.1 CONCEITO DE CORROSÃO

A corrosão consiste na deterioração dos materiais pela ação química ou eletroquímica do meio, podendo estar ou não associado a esforços mecânicos. Ao se considerar o emprego de materiais na construção de equipamentos ou instalações é necessário que estes resistam à ação do meio corrosivo, além de apresentar propriedades mecânicas suficientes e características de fabricação adequadas. “A corrosão pode incidir sobre diversos tipos de materiais, sejam metálicos como os aços ou as ligas de cobre, por exemplo, ou não metálicos, como plásticos, cerâmica ou concreto” (GENTIL, 2007, p. 03).

A ênfase descrita será sobre a corrosão dos materiais metálicos, neste caso o aço carbono, que consiste em um tipo de aço muito utilizado para a fabricação dos módulos de equipamentos, que são destinados para a exploração do petróleo. Os processos corrosivos podem ser classificados em dois grandes grupos, abrangendo todos os casos deterioração por corrosão: Corrosão Eletroquímica: este é o tipo de corrosão mais comum, pois é a que ocorre com os metais, geralmente na presença de água. Ela pode se dá quando o metal está em contato com um eletrólito (solução condutor ou condutor iônico que envolve áreas anódicas e catódicas ao mesmo tempo), formando uma pilha de corrosão; Corrosão Química: é o ataque de algum agente químico diretamente sobre determinado material, que pode ou não ser um metal. Ela não precisa da presença de água e não há transferência de elétrons como na corrosão eletroquímica (GENTIL, 2007).

Nos processos de corrosão, os metais reagem com os elementos não metálicos presentes no meio, O_2 , S, H_2S , CO_2 entre outros, produzindo compostos semelhantes aos encontrados na natureza, dos quais foram extraídos (ABRACO, 2005).

1.2 MEIOS CORROSIVOS

Um determinado meio pode ser extremamente agressivo, sob o ponto de vista da corrosão, para um determinado material e inofensivo para outro. Segue abaixo alguns fatores que influenciam este processo: Solos: os solos contêm umidade, sais minerais e bactérias. Alguns solos apresentam também, características ácidas ou básicas. O eletrólito constitui-se principalmente da água com sais dissolvidos; Águas Naturais (rios, lagos e do subsolo): estas águas podem conter sais minerais, eventualmente ácidos ou bases, resíduos industriais, bactérias. O eletrólito constitui-se principalmente da água com sais dissolvidos. Os outros constituintes podem acelerar o processo corrosivo; Água do Mar: estas águas contêm uma quantidade apreciável de sais. Uma análise da água do mar apresenta em média os seguintes constituintes

em gramas por litro de água: A água do mar em virtude da presença acentuada de sais é um eletrólito por excelência. Outros constituintes com gases dissolvidos podem acelerar os processos corrosivos; Produtos Químicos: os produtos químicos, desde que em contato com água ou com umidade e formem um eletrólito, podem provocar corrosão eletroquímica (GENTIL, 2007).

1.2.1 Corrosão em Colunas de Perfuração

As colunas de perfuração são equipamentos necessários para a exploração de petróleo. O objetivo fundamental da coluna de perfuração é transmitir torque com o fluido necessário para a perfuração. As principais funções de uma coluna de perfuração são: aplicar peso sobre a broca, transmitir a rotação para a broca, conduzir o fluido de perfuração, manter o poço calibrado e garantir a inclinação e a direção do poço.

Durante a perfuração é necessária à concentração de grande quantidade de energia na broca para cortar as diversas formações rochosas. Esta energia, em forma de rotação e peso aplicados sobre a broca, é transferida as rochas para promover sua ruptura e desagregação em forma de pequenas lascas, o que são removidos do fundo do poço e carregados até a superfície pelo fluxo do fluido de perfuração. (THOMAS, 2004, p. 70).

Este equipamento é importante, pois fixa toda a parte estruturando equipamentos que são utilizados para a extração do óleo. A coluna de perfuração é a responsável direta por todo este processo de exploração e consta dos seguintes componentes principais: Comandos: são elementos tubulares fabricados em aço forjado, suas principais funções são fornecer peso sobre a broca e prover rigidez à coluna, permitindo melhor controle da trajetória do poço; Tubos pesados: são elementos tubulares de aço forjado e usinados que têm como função principal promover uma transição de rigidez entre os comandos e os tubos de perfuração, diminuindo a possibilidade de falha por fadiga; Tubos de perfuração: são tubos de aço sem costura, tratados internamente com aplicação de resinas para diminuição do desgaste interno e corrosão, possuindo nas suas extremidades as conexões cônicas conhecidas como *tool joints*, que são soldadas no seu corpo (CARDOSO, 2012).

Pode-se perceber que a maioria dos equipamentos que são utilizados para dar a sustentação de toda a parte estrutural da coluna de perfuração é fabricada de aço. E o aço, com o passar do tempo vai sofrendo degradações em sua forma física, e esses desgastes são dados por um processo químico muito conhecido como corrosão. A corrosão nada mais é, do que a destruição total, parcial, superficial ou estrutural de determinado material causado pela ação do meio em que se encontra. "Corrosão, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais

metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam” (GENTIL, 2007, p. 01).

Normalmente, na indústria de perfuração de poços de petróleo, o processo de corrosão nos equipamentos se dá pela presença de ácidos no meio em que se encontram, podemos citar H_2S que é um dos principais ácidos que ocasiona a corrosão do aço utilizado. Outros fatores também influenciam na ocorrência do ataque corrosivo como a relação óleo/gás, o teor de cloretos existentes, pH, presença de oxigênio que são materiais que se encontram na composição da lama de perfuração (FERREIRA, 2011).

A presença de H_2S na lama de perfuração é extremamente prejudicial, pois, a existência de compostos de enxofre (H_2S , que pode ser dissolvido em HS^- e S^{2-}), reduz a cinética de recombinação gasosa e, conseqüentemente, favorece a entrada de hidrogênio para o metal. Para materiais que trabalham em ambientes contendo H_2S , é também fundamental que o pH seja elevado para valores $\geq 10,5$, pois neste valor H_2S é neutralizado a sulfeto de sódio (Na_2S), diminuindo assim o problema da ruptura por tensão (GENTIL, 2007).

A presença unicamente da água na lama de perfuração aumenta a condutividade do meio, favorecendo a atuação dos íons corrosivos. Assim é recomendável a utilização sempre de lama com óleo, de maneira a minimizar a condutividade do meio. E a presença de cloretos em alta concentração diminui a resistência ao ataque corrosivo do tipo localizado por pites em aço. Os quatro fatores acima discutidos, presentes na lama de perfuração, aliados a presença de inclusões de sulfetos, contribuíram para a formação de pites que aceleram o ataque corrosivo.

1.3 FATORES QUE INFLUENCIAM A CORROSÃO DAS COLUNAS EM MAR

A corrosão é uma das principais causas de falhas em equipamentos e tubulações de plataformas de produção de petróleo. Essas falhas prejudicam o processo, atrasam o cronograma operacional de produção, geram altos custos de manutenção, além de gerar riscos à saúde e ao meio ambiente. Devido ao fato de que a maioria dos equipamentos, tubulações e dutos das plataformas de produção são constituídas de aço (em geral, aço carbono), a indústria de exploração de petróleo estará sempre convivendo com os processos corrosivos.

As primeiras perfurações marítimas eram sondas terrestres montadas em uma estrutura para perfurar em águas rasas. Eram empregadas as mesmas técnicas utilizadas em terra, mas a necessidade de se perfurar em águas mais profundas fez surgir novos tipos de equipamentos e técnicas especiais para a perfuração marítima (THOMAS, 2004, p. 56).

Quando se passou a se perfurar em alto mar, notou-se que existiam alguns fatores que poderiam ser causa de desgaste nos equipamentos. Um desses desgastes é a água do mar que é uma solução salina uniforme, consistindo de cloreto de sódio e magnésio dissolvidos em água. Quando presente em uma solução de 0,5M de cloreto de sódio. A solução de cloreto de sódio nesta concentração tem um pico de corrosividade mais agressivo sobre o aço do que concentrações mais altas e mais baixas (GENTIL, 2007).

Aços carbono e outros aços de baixa liga apresentam taxas de corrosão em curto prazo de 130 mm/ano, quando completamente submersos em água do mar. Em longo prazo (em torno de 10 anos) esta taxa é reduzida. Não há variações significativas das taxas de corrosão em função do método de fabricação do aço ou de pequenas adições de elementos de liga como cobre ou cromo (THOMAS, 2004).

O aumento da velocidade da água em geral aumenta a taxa de corrosão. Para águas paradas a taxa de corrosão para aços carbono fica em torno de 70 mm/ano, para períodos de imersão entre cinco e dez anos. Para águas fluindo em baixa velocidade a taxa de corrosão para aços carbono é de aproximadamente 95 mm/ano. Para velocidades mais altas a taxa chega a 380 mm/ano. Para aço com pequena adição de cobre, a taxa em água com alta velocidade é somente 120 mm/ano, o que aponta para um efeito favorável do cobre (THOMAS, 2004).

2 VISITA IN LOCO: O USO DE TÉCNICAS DE PROTEÇÃO À CORROSÃO PELO CONSÓRCIO TOMÉ FERROSTAAL NA CIDADE DE MACEIÓ-AL

No decorrer do dia 13 de maio de 2015, foi realizada uma visita técnica no **Consórcio Tomé Ferrostaal**, localizada na cidade de Maceió- AL. A visita *in loco* foi realizada para que fosse possível acompanhar de perto os processos causadores da corrosão, como também conhecer os materiais que fazem o processo de inibição interna como também externa.

A empresa trabalha na junção dos módulos. A utilização da solda é um dos principais componentes para que as peças possam ganhar forma. Com isto, o primeiro índice de corrosão é o modo de como essas peças são utilizadas. Elas precisam ser armazenadas com uma base de madeira abaixo, se forem colocadas em contato direto com o solo, o processo de corrosão se inicia, causado devido a exposição do intemperismo climático, como mostra a Figura 1:

Figura 1 – Princípio de corrosão em tubo exposto ao intemperismo



Fonte: Dados dos autores, 13 maio 2015.

Quando as peças são soldadas e ganham forma, elas passam por um processo de jateamento de um material de coloração escura, muito parecido com o xisto do petróleo. Para que esse processo possa ser feito, é colocado sobre as peças lonas para que o jateamento seja feito com perfeição, como mostra a Figura 2:

Figura 2 – Processo de jateamento, utilizando lonas para evitar a contaminação com o solo.

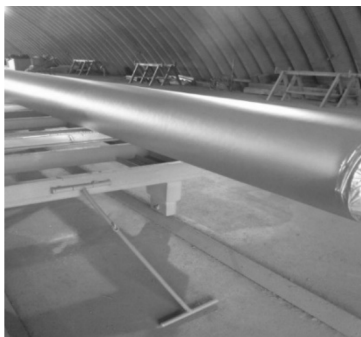


Fonte: Dados dos autores, 13 maio 2015.

2.1 PROCESSO DE PINTURA

O processo de pintura se inicia em um galpão em que é aplicada uma primeira mão de tinta fosca nas tubulações. Logo depois, as tubulações são levadas para uma câmara de pintura, em que é feito três sessões de aplicação de tinta especial, que vai garantir um maior prazo de vida útil do material, como mostra a figura 3:

Figura 3 – Tubo de perfuração, após processo de jateamento de pintura



Fonte: Dados dos autores, 13 maio 2015.

A maioria dos equipamentos é fabricada de aço carbono, por este motivo é que ocorre uma grande preocupação com os processos que danificam as peças, principalmente com a corrosão. Pois, se este processo afetar drasticamente as peças, causa um prejuízo muito grande para a empresa.

2.2 PROTEÇÃO INTERNA NAS TUBULAÇÕES

O petróleo é uma substância que pode passar por processos de tratamento e refinamento, podendo ocasionar a fabricação de alguns derivados, como: Combustível, óleos lubrificantes, polímeros etc., porém, na sua composição original, o petróleo, não é totalmente puro. Ele é constituído de algumas substâncias como o enxofre, oxigênio e nitrogênio (GENTIL, 2007).

Como o petróleo não é totalmente puro na fase de exploração do poço, as empresas que fazem a fabricação das tubulações, fazem um revestimento interno de liga de cobre e níquel, que serve como inibidor interno das tubulações. Muito tempo é gasto para se fazer um revestimento desse tipo. Por exemplo, em um tubo de oito metros, são gastas dez horas para que o revestimento seja totalmente finalizado. Como mostra a Figura 4:

Figura 4 – Máquinas que realizam o processo de proteção interna nas tubulações



Fonte: Dados dos autores, 13/05/2015.

3 ELEMENTOS/RECURSOS OU FATORES TÉCNICOS QUE COMBATAM OS EFEITOS DA CORROSÃO

A pintura anticorrosiva é uma técnica muito utilizada na superfície dos equipamentos para a exploração do petróleo. Pois, para que um sistema anticorrosivo tenha sucesso, ou seja, proteja o aço contra a corrosão, é necessário o conhecimento técnico do material que está sendo empregado para proteção (as tintas), a correta especificação das tintas, a mão de obra especializada e o controle de qualidade.

O inspetor de pintura é o profissional adequado para fazer a análise dos tubos e dos equipamentos que apresentam "cracas" ou empolamento, que são os primeiros sinais de corrosão no equipamento. Quando identificada a corrosão no equipamento, é feita a retirada para a manutenção. Logo em seguida, é feita uma lavagem da superfície por meio de um jato de água com uma pressão de 5 mil psi, para que possa ocorrer a retirada de toda "craca" do equipamento (THOMAS, 2004).

Em seguida, é feita a aplicação do inibidor de corrosão, ou seja, da tinta que é constituída com o sistema epóxi para o fundo e poliuretano como acabamento. Esse sistema é o mais utilizado, pois apresenta uma forte aliança de qualidade na resistência e dureza em meio à agressividade do ambiente, esta técnica de pintura consiste de uma garantia de 20 anos (THOMAS, 2004).

Destacam-se na parte industrial do petróleo as tintas chamadas LOW-VOC que possuem um elevado teor de sólidos em suas formulações, possibilitando camadas mais espessas de película, com baixas quantidades de solventes orgânicos, requisitos solicitados por inúmeras empresas, pois atendem a normas de segurança e meio ambientes nacionais e internacionais (THOMAS, 2004).

4 CONCLUSÃO

A exploração do petróleo é uma das principais atividades geradora de boa parte da economia no mundo. Todas as empresas que investem nesse ramo, se responsabilizam por muitos fatores. E com isto, apresentam constantes estudos para o desenvolvimento de equipamentos e técnicas que possibilitem um melhor aproveitamento de tecnologias.

Hoje, o Brasil investe bastante na formação de profissionais qualificados na área de petróleo, pois existe uma carência crescente na região brasileira de técnicos especializados. Uma das maiores preocupações de boa parte das empresas é o custo gerado dos equipamentos que são danificados pelo mau uso ou pelo desgaste em relação a sua vida útil.

Contudo, técnicas como, por exemplo, a inibição que faz a utilização de tintas anticorrosivas, para que ocorra o impedimento da corrosão, é uma forma de tecnologia empregada na manutenção dos equipamentos na indústria do petróleo. Pois este tipo de técnica apresenta um custo menor para a empresa, do que a compra de um novo equipamento, que com o passar dos anos apresentará o mesmo problema.

REFERÊNCIAS

CARDOSO, Luiz Cláudio. **Petróleo do poço ao posto**. Rio de Janeiro: Qualitymark, 2012.

FERREIRA, Doneivan F.; HONORATO, Nicolás. **Manual do operador de produção de petróleo e gás**. Campinas-SP: Komedi, 2011. p.596-606.

FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; Echevarria, A. A corrosão e os agentes anticorrosivo. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro, 20 dez. 2013. p.294-303.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 3.ed. Rio de Janeiro: Saraiva, 1982.

THOMAS, José Eduardo. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. 2.ed. Rio de Janeiro: Interciencia, 2004.

Data do recebimento: 03 de julho de 2015

Data de avaliação: 12 de agosto de 2015

Data de aceite: 11 de setembro de 2015

1. Acadêmica do Curso de Engenharia de Petróleo do Centro Universitário Tiradentes – UNIT. E-mail: jessyca.souza_@hotmail.com
2. Acadêmico do Curso de Engenharia de Petróleo do Centro Universitário Tiradentes – UNIT. E-mail: mickaeldavid@hotmail.com.br
3. Acadêmico do Curso de Engenharia de Petróleo do Centro Universitário Tiradentes – UNIT. E-mail: pedropontesdemiranda@hotmail.com
4. Acadêmica do Curso de Engenharia de Petróleo do Centro Universitário Tiradentes – UNIT. E-mail: thainaraferro18@hotmail.com
5. Docente do Curso de Engenharia de Petróleo do Centro Universitário Tiradentes – UNIT. E-mail: jaceguaisoares@hotmail.com
6. Docente do Curso de Engenharia de Petróleo do Centro Universitário Tiradentes – UNIT. E-mail: givasantos@yahoo.com.br

INJEÇÃO DE INIBIDORES DE HIDRATOS DE BAIXA DOSAGEM EM COLUNAS DE PERFURAÇÃO E GASODUTOS SUBMARINOS

Islla Mirella Caetano Silvino¹
Kamilly Kimberly Marques Bezerra²
Vitor Moura de Souza Graça³
Sóstenes Cícero Ferreira Barros⁴
Givanildo Santos da Silva⁵

Engenharia de Petróleo



ISSN IMPRESSO 1980-1777
ISSN ELETRÔNICO 2357-9919

RESUMO

A formação de hidratos é um fenômeno que pode ocorrer tanto na natureza quanto em aplicações industriais. Hidratos são estruturas cristalinas, semelhantes ao gelo, que podem se formar quando há água em contato com gases de baixo peso molecular ou hidrocarbonetos de cadeias curtas, sob determinadas condições de pressão e temperatura e também na presença de água e gás natural. Esses hidratos são um dos maiores inimigos da exploração de petróleo em águas profundas e ultraprofundas, pois entopem os dutos que transportam o óleo e o gás do poço até a superfície. Para que a formação dos mesmos não venha originar a perda de produtividade, parada do sistema e a dani-ficação de equipamentos é comum o uso de inibidores de formação de hidratos, tais como sais e álcoois. Porém, dependendo das condições de operação, as quantidades de inibidor essenciais para evitar a formação de hidratos são excessivas, deste modo se faz necessário à utilização de inibidores de baixa dosagem.

PALAVRAS-CHAVE

Hidratos. Inibidor. Exploração. Dutos.

ABSTRACT

The formation of hydrates is a phenomenon that can occur both in nature and in industrial applications. Hydrates are crystal structures similar to ice, which may form when there is water in contact with gases or low molecular weight short chain hydrocarbons, under certain conditions of pressure and temperature and also in the presence of water and natural gas. These hydrates are one of the biggest enemies of oil exploration in deep and ultra deep waters, because clog the pipelines carrying oil and gas well to the surface. For the formation thereof will not lead to loss of productivity, system failure and damage to equipment is common to use hydrate formation inhibitors, such as salts and alcohols. However, depending on the operating conditions, the quantity of essential inhibitor to prevent hydrate formation is excessive, therefore it is necessary the use of low dose inhibitors.

KEYWORDS

Hydrates. Inhibitor. Exploration. Pipelines.

1 INTRODUÇÃO

Um dos desafios enfrentados pela Indústria Petrolífera é a formação de hidratos e deposição de incrustantes em colunas e dutos submarinos. Impedindo o fluxo do fluido na fase de perfuração ou completação, estes são desenvolvidos pela quantidade significativa de água no poço, ou ainda pela mistura de gases de baixo peso molecular com o fluido de perfuração a base de água.

O problema se agrava quando se fala em exploração *offshore*, devido a lâminas d'água profundas e ultraprofundas. Preocupada com o presente quadro, a indústria realiza pesquisas constantes para a resolução. Um dos métodos encontrados para evitar a formação de hidratos é a injeção de inibidores. Podem ser classificados em termodinâmicos, cinéticos e antiaglomerantes.

Inibidores de baixa dosagem (cinéticos e antiaglomerantes) são polímeros de alto peso molecular, que podem prevenir nucleação ou crescimento de cristais durante tempo suficiente para que possa ser retomada a atividade. Também reduzem a quantidade de hidrato formado. Entretanto, não mudam a posição do envelope de hidratos, apenas atrasam o seu aparecimento (DE ANDRADE, 2009).

Uma forma comum de utilizá-los é no caso do tempo de residência, ou seja, o tempo em que os fluidos ficarão submetidos às condições favoráveis à formação de hidrato, seja curto, mas não o suficiente para não formar hidrato. Desta forma, se utilizados, os inibidores de baixa dosagem podem atrasar a formação, permitindo a

retomada da atividade (DE ANDRADE, 2009). O presente artigo tem o propósito de abordar as vantagens dos inibidores de hidratos de baixa dosagem sobre os demais, o baixo custo no processo de injeção, no transporte, bombeamento, entre outros.

1.1 JUSTIFICATIVA

A formação de hidratos seja nos dutos de produção, transporte ou nos equipamentos é um sério empecilho na garantia do escoamento. Um problema que vai desde um aumento local de viscosidade, dificultando o escoamento do fluido até a formação de um *plug* de hidrato que impede completamente o escoamento de qualquer tipo de fluido, podendo assim acarretar na parada total do sistema.

A proposta deste trabalho é apontar os inibidores de baixa dosagem de hidratos, como uma das novas estratégias de tecnologia empregadas na prevenção da formação dos hidratos para que não venham originar grandes perdas, lucros cessantes, tempo e aumento de risco operacional.

A escolha deste tema está diretamente relacionada à área de atuação dos pesquisadores, contribuindo para um amplo e melhor conhecimento em seu ramo profissional.

1.1.1 Hidratos

Hidratos de gás são compostos de gelo constituídos principalmente por uma rede de ligações de hidrogênio das moléculas de água aprisionadas a moléculas hóspedes pequenas, por exemplo, metano, etano, propano etc. Essas moléculas de água ficam dispostas de uma maneira que permite com que haja espaços vazios entre elas, de modo que os cristais de hidrato representem redes (MEHTA & SLOAN, 1999). Apresenta cor esbranquiçada, forte aderência com os metais, boa resistência mecânica, e densidades muito próximas, sendo estas menores que a da água e maiores que a grande maioria dos óleos, com exceção dos extremamente pesados. Apesar de possuírem características semelhantes, na presença do gelo, os gases são liberados por pequenos canais formados pelo mesmo (SOUSA, 2009); no hidrato eles são aprisionados na estrutura cristalina, tornando a condutividade térmica bem menor (cerca de quatro vezes) que a do gelo.

Segundo Sloan, os hidratos são estáveis a altas pressões e baixas temperaturas, sendo linearmente dependentes da pressão e exponencialmente da temperatura. Na margem continental a espessura da zona de estabilidade é controlada pela pressão hidrostática e pelo gradiente de temperatura. Além dessas condições deve existir água e gás para a sua formação, porém nada se pode dizer sobre o tempo de desenvolvimento. O tempo de indução é o momento desde o contato entre a água com o gás e o instante de detecção da fase do hidrato no sistema (SOUSA, 2009). Durante o início da exploração *offshore*, a formação de hidratos não era detectada, devido às

baixas pressões e sistemas de exportações. Porém esse quadro mudou bastante após a descoberta de recursos em águas profundas e ultraprofundas (CARROLL, 2003).

Os hidratos são formados por um processo de congelamento durante o escoamento de gás e óleo em dutos, podendo também ocorrer durante a fase de perfuração e completação de um poço ou de testes. No escoamento do óleo, segundo Lingelem (1992), o hidrato se forma na fase aquosa emulsionada no óleo. A água, em contato com o gás, forma uma película de hidrato, inicialmente maleável, que isola a fase água da fase óleo. Com o tempo, esta película torna-se mais firme e as gotas se aglomeram com a mesma, devido às forças capilares de atração, formando um *plug* de hidrato. O óleo adquire uma alta viscosidade devido a essas gotas e aglomeração.

Já no escoamento de gás há menos líquido no sistema, impedindo a formação de películas de hidrato nas gotas de água. A água livre é encontrada na parte inferior do duto, onde se formam, e é oriunda da água produzida e da água condensada de gás. A deposição do hidrato aumenta as perdas de carga, causando perda de pressão do escoamento. Quando esse depósito se torna grande demais o escoamento não consegue mais arrastá-lo ocasionando o *plug* de hidrato (DE CARVALHO, 2010).

Durante os processos de perfuração, completação e testes de poços, também pode ocorrer a formação de hidratos, devido ao peso da coluna hidrostática do fluido injetado. Esse problema pode agravar-se à medida que a lâmina d'água aumenta, pois, o fluido permanece mais tempo em contato com a água do mar à baixa temperatura durante a circulação, perdendo calor para o meio e possibilitando a entrada do fluido na região do hidrato (DE CARVALHO, 2010).

1.2 INIBIDORES DE HIDRATOS

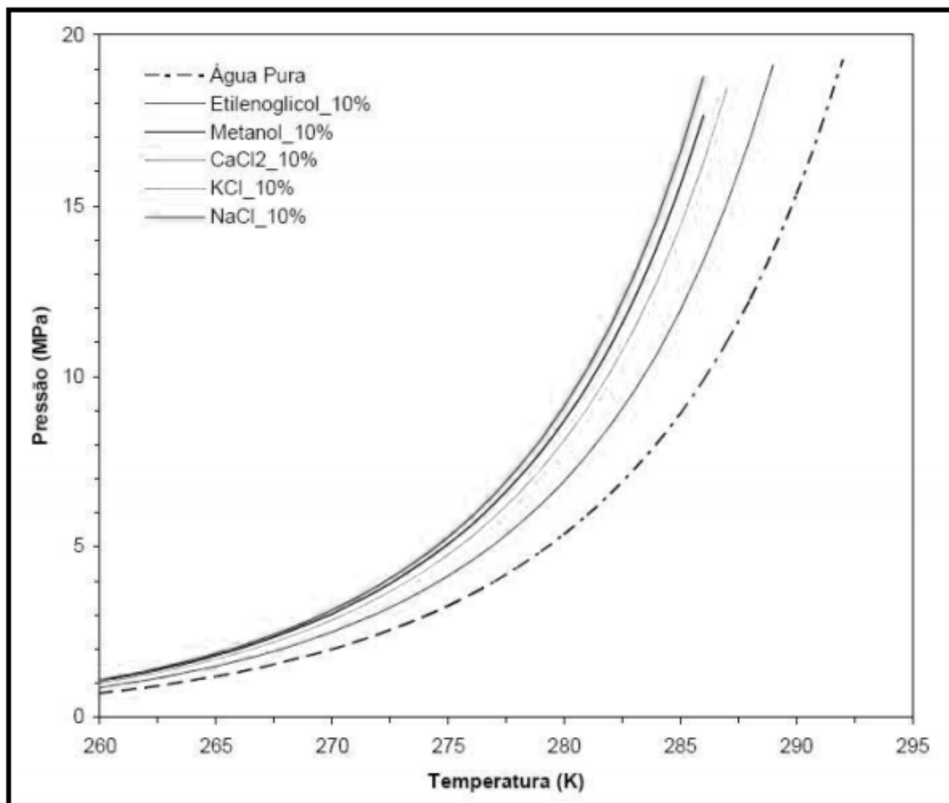
Inibidores de formação de hidratos são substâncias solúveis em água, geralmente sais ou álcoois. Atuam por diversos mecanismos, tendo como objetivo principal evitar a formação de hidratos em sistemas de gás, o bloqueio de linhas de condução e as intervenções de manutenção dispendiosas. Os inibidores são injetados na boca do poço, normalmente por bombas de pistão de injeção, produzindo uma vazão pulsante e pressão altamente dinâmica (FLEXIM, 2014).

Porém, se faz necessário uma grande quantidade para injeção; enorme capacidade de armazenamento e bombeamento, aumentando os custos; possibilidade de incompatibilidade dos inibidores com outros químicos injetados, como os de parafinas e corrosão; e tendência à precipitação de sais de água produzida. Para que a utilização de inibidores seja feita de forma eficiente, é viável que esses sejam injetados de forma a promover a maior dispersão possível, utilizando-se de bicos injetores. Há dois tipos de inibidores: os termodinâmicos e os de baixa dosagem.

Os inibidores termodinâmicos são sais inorgânicos, álcoois e glicóis que consistem na redução de temperatura de formação de hidratos pela mudança do potencial químico da água. Metanol, etanol, monoetilenoglicol (MEG), dietilenoglicol (DEG) e trietilenoglicol (TEG) são os mais usados deste grupo, salientando que os mesmos são regenerados e retornados ao processo (CARROLL, 2003).

Estes aditivos são utilizados em grandes quantidades, em média 10 a 60% em peso, juntamente com os fluidos de perfuração para surtir o efeito desejado; podendo ainda funcionar como adensante, inibidor de argilas, tornando-o desvantajoso. Inibidores termodinâmicos do tipo álcoois removem os hidratos de forma permanente e garante uma boa faixa de subesfriamento, porém em grandes quantidades causa precipitação de sais inorgânicos, além da incompatibilidade com alguns aditivos poliméricos e/ou surfactantes presentes na formulação do fluido de perfuração (DE ANDRADE, 2009). Na Figura 1 pode-se notar que o NaCl é o inibidor termodinâmico mais eficiente.

Figura 1 – Comparação entre inibidores termodinâmicos



Fonte: Baptista (2007).

Os inibidores de baixa dosagem são mais recentes que os citados acima, além de possuírem baixo peso molecular. Podem prevenir nucleação ou crescimento durante tempo suficiente para que possa ser retomada a atividade (KAHN, 2007). Como

insinua o próprio nome, são usados em baixa dosagem, em torno de 0,1% a 1,0% do peso total de água, como também são ineficientes em subesfriamentos maiores que 10°C. Podem ser do tipo: cinéticos e antiaglomerantes. Os inibidores cinéticos são aditivos poliméricos ou oligoméricos, já o último possui atividade de superfície. Os antiaglomerantes apresentam, em sua cadeia, características hidrofílicas que ataca a superfície das partículas de hidrato; e hidrofóbicas, que repelem outros cristais e previne a aglomeração.

1.3 INJEÇÃO DE INIBIDORES DE HIDRATOS DE BAIXA DOSAGEM EM COLUNAS DE PERFURAÇÃO E GASODUTOS SUBMARINOS

Os inibidores devem ser injetados na corrente gasosa antes que seja atingida a formação de hidrato, dispersando o gás com a utilização de bicos nebulizantes.

Recentemente foram desenvolvidos dois novos tipos de inibidores de baixa dosagem (LDHIs), que permitirão aos gasodutos submarinos de transmissão de gás lidar com volumes maiores de gás sem a injeção adicional de glicóis ou unidades extras de glicóis. Esses novos inibidores de hidratos podem resultar em economia substancial de gastos, não apenas por causa dos custos mais baixos dos novos inibidores, mas também pelo tamanho das instalações de injeções, bombeamento e armazenamento. Esses novos inibidores de hidratos, chamados de inibidores de hidratos de baixa dosagem (LDHIs), formam a base de uma técnica que não funciona, alterando as condições termodinâmicas do sistema (MOKHATAB, 2014).

Segundo a Nalco, uma empresa pioneira no desenvolvimento de Inibidores de Hidratos de Baixa Dosagem desde 1990 e que desenvolve produtos tecnológicos, os LDHIs oferecem vantagens surpreendentes em comparação com os sistemas tradicionais de metanol e etilenoglicol nos custos da operação, segurança e vida útil do poço. Um dos grandes benefícios desses inibidores é a redução no consumo de produtos químicos inibidores de hidratos, além das baixas taxas de dosagem significarem menor número de entrega, bombeamento e armazenamento *offshore*, "dando uma economia de milhões de dólares a cada ano", ressalta a empresa.

A escolha entre alternativas de inibidores deve basear-se nas limitações físicas e econômicas. Mas as condições operacionais, também, podem limitar o número de opções disponíveis. Por exemplo, em um projeto recente, realizado pela Backer Petrolite, demonstrou-se que, sob condições severas, a dosagem necessária de um antiaglomerador, diferentemente dos inibidores termodinâmicos e cinéticos, não aumenta à medida que o grau de sub-resfriamento aumenta. Portanto, esse método de tratamento pode ser uma solução eficaz em termos de custo para controlar hidratos no gás (MOKHATAB, 2014).

2 CONCLUSÃO

A formação do hidrato é um problema sério e de certo grau de dificuldade para a detecção e solução em um determinado intervalo de tempo, visto que há a formação em diversas situações, dependendo da temperatura e pressão, e conforme aumenta a lâmina de água a qual está em contato. Porém, com o tempo de análises foram se aperfeiçoando as formas de constatação da presença do hidrato, seja nas tubulações de transporte ou produção, e como consequência, o desenvolvimento de uma solução temporária. O artigo deixa visível que existem alguns tipos de inibidores para serem injetados, no qual os de baixa dosagem apresentam eficiência e economia para indústria. Esclarece, de forma sucinta, que inibidores deste porte não eliminam o problema, mas evitam o aumento, assim amenizando nos riscos de parada do sistema por impedimento da passagem dos fluidos pela formação destes hidratos.

REFERÊNCIAS

BAPTISTA, João M. M. **Análise de formação de hidratos em atividades de perfuração de campos petrolíferos**. Curitiba, 2007. Disponível em: <http://www.ppgem.ct.utfpr.edu.br/lacit/publicacoes/projetos_finais>. Acesso em: 23 maio 2015.

CARROLL, J. J. Problem is the result of industry's move to use higher pressures. **Pipeline & Gas Journal**, 2003.

DE ANDRADE, Alex R. **Hidratos no âmbito da perfuração: Histórico, Mecanismos de Inibição e Técnicas para Análises de Hidrato**. Rio de Janeiro, 2009. Disponível em: <<http://www.ppgem.ct.utfpr.edu.br/lacit/publicacoes/monografias/monografia%20Alex%20R.%20de%20Andrade%20-%20Vers%3o%20Final.pdf>>. Acesso em: 20 maio 2015.

DE CARVALHO, Rafael B. **Análise de metodologia de controle de hidratos em águas ultra-profundas**. Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <<http://monografias.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10001509.pdf>>. Acesso em: 23 maio 2015.

FLEXIM. **Instrumentos de Medição**. Berlim, 2014.

KAHN, M. I.; ISLAM, M. R. **Petroleum engineering handbook**. Houston Texas: Gulf Publishing Company, 2007.

LINGELEM, Majeed. Hydrate formation and control in long distances submarine pipelines. **Chemical Engineering Research & Design**, v.70, 1992. p.38-42.

MEHTA, A.P.; SLOAN, E. D. Structure hydrates: implication for the petroleum industry. **Annual Technical Conference and Exhibition**. Denver, Colorado, 1999.

MOKHATAB, Saeid; POE A., William. **Processamento e transmissão de gás natural**. 2.ed. Rio de Janeiro, 2014.

NALCO AN ECOLAB COMPANY. **Inibidores de hidratos em baixa dosagem (LDHIs)**. Disponível em: <<http://pt-la.nalco.com/la/applications/low-dose-hydrate-inhibitors.htm>>. Acesso em: 23 maio 2015.

SOUSA, J. S. A. **Produção de petróleo I**. Salvador, 2009.

Data do recebimento: 14 de julho de 2015

Data de avaliação: 18 de agosto de 2015

Data de aceite: 16 de setembro de 2015

1. Acadêmica do Curso de Engenharia de Petróleo do Centro Universitário Tiradentes – UNIT. Email: islla_mirella@hotmail.com
2. Acadêmica do Curso de Engenharia de Petróleo do Centro Universitário Tiradentes – UNIT. Email: kamilly_kimberly@hotmail.com
3. Acadêmico do Curso de Engenharia de Petróleo do Centro Universitário Tiradentes – UNIT. Email: sostenes_cicero@hotmail.com
4. Acadêmico do Curso de Engenharia de Petróleo do Centro Universitário Tiradentes – UNIT. Email: vitormsgraca@hotmail.com
5. Docente do Curso de Engenharia de Petróleo do Centro Universitário Tiradentes – UNIT. E-mail: givasantos@yahoo.com.br