

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA POLITÉCNICA

SILVIA JULIANA GAONA OSORIO

**CORROSÃO E GARANTIA DE FLUXO NO PRÉ-SAL BRASILEIRO:  
UMA ABORDAGEM DA LITERATURA SOBRE AS SOLUÇÕES  
QUÍMICAS APLICADAS**

Santos

2016

SILVIA JULIANA GAONA OSORIO

**CORROSÃO E GARANTIA DE FLUXO NO PRÉ-SAL BRASILEIRO:  
UMA ABORDAGEM DA LITERATURA SOBRE AS SOLUÇÕES  
QUÍMICAS APLICADAS**

Trabalho de Formatura em Engenharia de  
Petróleo do curso de graduação do  
Departamento de Engenharia de Minas e de  
Petróleo da Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo

Orientação: Prof. Dr. Jean Vicente Ferrari

Santos  
2016

## RESUMO

GAONA OSORIO, S. J. **Corrosão e Garantia de Fluxo no Pré-sal Brasileiro: Uma Abordagem da Literatura sobre as Soluções Químicas Aplicadas**. 2016. Trabalho de Formatura – Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Santos, 2016.

O sucesso nas operações de exploração de óleo, desde a perfuração até a produção podem demandar soluções químicas. Isto porque, nestas operações, podem estar presentes problemas como corrosão, incrustação, formação de hidratos, entre outros. Nesta mesma linha, adicionalmente, outros químicos como sequestrantes de  $H_2S$  e oxigênio; além de biocidas, podem ser utilizados. Este trabalho, objetiva descrever, por meio de trabalhos da literatura, as generalidades da necessidade do uso destes químicos, para em seguida verificar suas aplicabilidades nas condições do Pré-sal brasileiro. A alta salinidade do meio da água produzida, elevado teor de  $CO_2$ , altas pressões e gradientes de temperatura e pressão em água ultraprofundas exigem testes de compatibilidade com as soluções químicas adotadas. Em especial, qualquer produto químico que tenha a tendência de elevar o pH do sistema é um potencial agente de causa de incrustação por precipitação de carbonatos o que é o caso dos compostos nitrogenados, incluindo alguns inibidores de corrosão e sequestrantes de  $H_2S$ .

**Palavras-chave:** Produtos químicos, Pré-sal, incrustação, corrosão, garantia de fluxo

## ABSTRACT

The success in oil operations, from drilling to production, may requires chemical solutions. The reason is that, in these operations, problems such as corrosion, scaling, hydrates formation, among others can be present. In this same way, additionally, other chemicals such as  $H_2S$  and  $O_2$  scavengers and biocides can be used. This work aims to describe, from a literature point of view, the generalities of the need to use these chemicals, to verify their applicability under Brazilian Pre-salt conditions. The high salinity of the produced water, high  $CO_2$  content, high pressures and ultra-deep water temperature and pressure gradients require compatibility tests with the adopted chemicals. It must be highlighted that any chemical that tends to raise the pH of the system is a potential carbonate scaling agent, which is the case for nitrogen compounds, including some corrosion inhibitors and  $H_2S$  scavengers.

**Keywords:** Chemical, Pre-salt, scaling, corrosion, flow assurance

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Pré-Sal.....	2
Figura 2 – Desvio por <i>casing</i> por causa do sal.....	4
Figura 3 – Corrosão localizada por pites.....	6
Figura 4 – Corrosão microbiológica.....	8
Figura 5 – Incrustação de carbonato de cálcio no tubo de produção.....	9
Figura 6 – Deposição de Asfaltenos no tubing e no reservatório.....	13
Figura 7 – Proteção catódica com ânodo de sacrifício.....	15
Figura 8 – Mecanismo de inibidor formador de filme.....	21
Figura 9 – Efeito do inibidor de parafina.....	25

## LISTA DE SIGLAS

AA	Antiaglomerantes
AD	Dispersantes de asfaltenos
AI	Inibidores de asfaltenos
AOP	Pressão inicial de asfaltenos
CRA	Ligas resistentes à corrosão
DDBSA	Sulfonato de dodecilbenzeno
EDTA	Ácido etilenodiamínicotetracético
FFCI	Inibidores de corrosão formadores de filme
GLDA	Ácido glutâmico
HEDTA	Ácido hidroxietilenodiamínicotetracético
KHI	Inibidores cinéticos de hidratos
MBT	Mercapto-benzotriazós
MEG	Metilenglicol
MIC	Corrosão induzida microbial
PPB	Partes por bilhão
PPD	Depressores de ponto de fluidez
PPM	Partes por milhão
RGO	Relação gás – óleo
ROV	Veículo submarino operado remotamente
SARA	Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos
SGN	Sistema gerador de nitrogênio
TDS	Totais de sólidos dissolvidos
TEG	Trietilenglicol
THI	Inibidores termodinâmicos de hidratos
WAT	Temperatura inicial de aparência de cristais

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1	Introdução e Justificativa.....	1
1.2	Objetivos.....	1
1.3	Metodologia.....	1
<b>2.</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>2</b>
2.1	O PRÉ-SAL: GENERALIDADES.....	2
2.1.1	CO <sub>2</sub> dissolvido.....	3
2.1.2	Alta concentração de Ca <sup>2+</sup> em água de formação.....	3
2.1.3	Alto conteúdo de sais.....	4
2.1.4	Operações de <i>workover</i> .....	5
2.2	PROBLEMAS DO PRÉ-SAL.....	5
2.2.1	CORROSÃO.....	5
2.2.1.1	Corrosão pelo CO <sub>2</sub> .....	6
2.2.1.2	Corrosão pelo H <sub>2</sub> S.....	7
2.2.1.3	Corrosão microbiológica.....	7
2.2.1.4	Corrosão por Oxigênio.....	8
2.2.2	GARANTIA DE FLUXO.....	8
2.2.2.1	Incrustação por carbonato de cálcio.....	9
2.2.2.2	Parafinas.....	10
2.2.2.3	Hidratos.....	12
2.2.2.4	Asfaltenos.....	13
2.3	SOLUÇÕES AOS PROBLEMAS DO PRÉ-SAL.....	14
2.3.1	CORROSÃO.....	14
2.3.1.1	Ligas resistentes à corrosão.....	14
2.3.1.2	Proteção catódica.....	15
2.3.1.3	Sequestrantes de H <sub>2</sub> S.....	15
2.3.1.4	Sequestrantes de Oxigênio.....	16
2.3.1.5	Inibidores de corrosão.....	17
2.3.1.5.1	Classificação dos inibidores de corrosão.....	18
2.3.1.5.1.1	Passivação (anódicos).....	18
2.3.1.5.1.2	Catódicos.....	19
2.3.1.5.1.3	Inibidores de precipitação.....	19

2.3.1.5.1.4	Inibidores de corrosão voláteis.....	19
2.3.1.5.1.5	Inibidores formadores de filme.....	20
2.3.1.5.2	Inibidores de corrosão usados no Pré-sal.....	21
2.3.2	GARANTIA DE FLUXO.....	21
2.3.2.1	Incrustação por carbonato de cálcio.....	22
2.3.2.2	Parafinas.....	22
2.3.2.2.1	Óleo quente.....	24
2.3.2.2.2	Tratamentos termodinâmicos.....	24
2.3.2.2.3	Dispersantes e solventes parafínicos.....	25
2.3.2.2.4	Inibidores parafínicos.....	25
2.3.2.2.5	Depressores do ponto de fluidez.....	26
2.3.2.3	Hidratos.....	27
2.3.2.3.1	Inibidores termodinâmicos de hidratos.....	27
2.3.2.3.2	Inibidores cinéticos de hidratos.....	28
2.3.2.3.3	Antiaglomerantes.....	29
2.3.2.4	Asfaltenos.....	29
2.3.2.4.1	Dispersantes de asfaltenos.....	30
2.3.2.4.2	Inibidores de asfaltenos.....	31
2.3.2.5	Soluções químicas para garantia de fluxo usados no Pré-sal.....	32
3.	<b>DISCUSSÃO</b> .....	33
4.	<b>CONCLUSÕES</b> .....	34
5.	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	35

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Introdução e Justificativa

Os operadores nos diferentes estágios da produção de óleo e gás necessitam da utilização de produtos químicos como suporte numa dada operação, desde a perfuração até a produção e transporte por tubulações. O uso destes produtos é essencial para uma operação bem-sucedida nas maiorias das plataformas de produção (KAASA, 1995).

Estes produtos químicos são utilizados para diferentes propósitos; como por exemplo, para a dissolução ou inibição de incrustação, inibição da corrosão, desemulsão, entre outros, e são adicionados em teores variados, de modo contínuo ou por batelada, sendo formulados com diferentes substâncias para fornecer propriedades e desempenhos característicos. Geralmente é aceito que uma produção de óleo e gás eficiente e de operacional custo/benefício não é possível sem o uso destes produtos químicos (SANDERS; DENISE; SHERMAN, 2010; AAS et al., 2002). Entretanto, alguns destes produtos não podem ser utilizados sem critério pois podem causar problemas na refinaria (KAPUSTA et al., 2003).

A produção de petróleo no Pré-sal brasileiro pela Petrobras e parceiros tem sido desenvolvida por meio de unidades FPSO (*Floating Production Storage and Offloading Units*) que, pelo menos no princípio, possuíam equipamentos de superfície projetados para lidar com as incertezas iniciais da produção, citando como exemplo a composição do fluido e o perfil de produção. Isto significa que nos projetos, foram levados em consideração uma ampla faixa de teores de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S no fluido produzido, grau API, taxas de fluxo, temperaturas e pressões (ANDRADE et al., 2015) o que também pode ter tido influência nos produtos químicos e materiais utilizados, de elevados desempenhos.

### 1.2. Objetivos

Este trabalho, objetiva descrever as generalidades da necessidade do uso dos produtos químicos na produção de petróleo, para em seguida verificar suas aplicabilidades nas condições do Pré-sal brasileiro, identificando as razões dos mais utilizados.

### 1.3. Metodologia

O trabalho baseou-se em pesquisas bibliográfica nas bases “*Web of Science*” e OnePetro (*Society of Petroleum Engineers*), além de livros-texto para condensar as informações tecnológicas mais importantes sobre o tema escolhido. Foram feitas análises dos tópicos mais importantes relacionados com a necessidade do uso de produtos químicos na produção de petróleo, com ênfase em suas aplicabilidades nas condições do Pré-sal brasileiro.

**Palavras-chave:** Produtos químicos, Pré-sal, incrustação, corrosão, garantia de fluxo



## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1.O PRÉ-SAL: GENERALIDADES

O Pré-sal é um conjunto de rochas localizadas em águas ultraprofundas, com possibilidade de armazenamento de petróleo. É chamado de pré-sal porque o petróleo está por baixo de uma extensa camada de sal que pode atingir espessuras de até 2 mil metros, como mostrado na figura 1. O termo “pré” quer dizer que a camada estratigráfica é mais antiga do que a camada de rochas salinas. O Pré-sal é o maior campo petrolífero encontrado numa região profunda abaixo das camadas de rochas salinas e suas reservas representam a maior descoberta petrolífera mundial (KERR, 2009; PETROBRAS, RIMA, 2014).

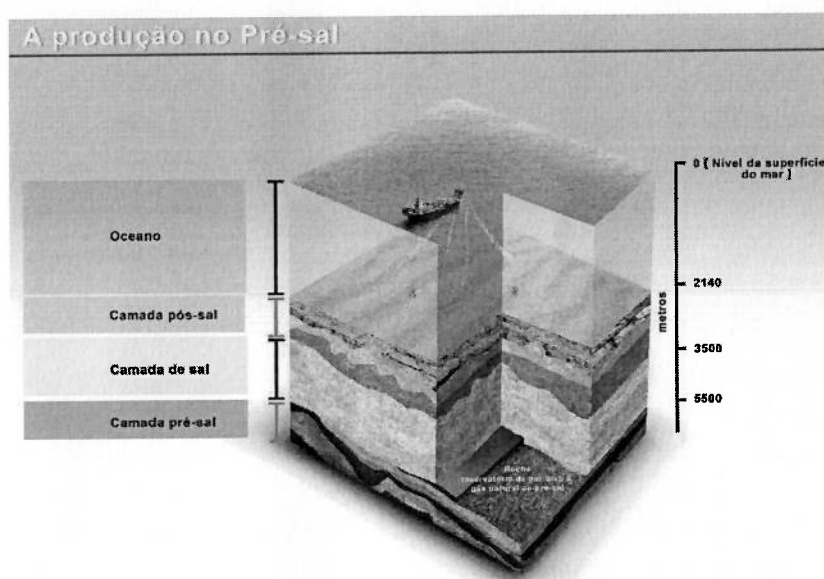


Figura 1 – Pré-sal (KERR, 2009)

As rochas do Pré-sal estendem-se por cerca de 800 quilômetros da plataforma marítima brasileira, do norte da Bacia de Campos ao sul da Bacia de Santos, compreendendo uma faixa que se expande do litoral sul do estado do Espírito Santo ao estado de Santa Catarina, com largura de até 200 quilômetros (PETROBRAS, RIMA, 2014).

As rochas dos reservatórios do Pré-sal da Bacia de Santos são formadas, principalmente, por carbonato microbial (*microbialites* ou coquinhãs). Na Bacia de Campos, existe um tipo de rocha arenito um pouco menos consolidado do que na Bacia de Santos. Os *microbialites* são rochas carbonáticas microbianas depositadas em ambientes marinhos e lacustres, resultantes das atividades de bactérias, cianobactérias e eucariotas heterotróficas tais como diatomáceas (VIRGONE et al., 2013). Os *microbialites* do pré-sal segundo os dados de diferentes poços têm alta heterogeneidade vertical na permeabilidade (BELTRÃO et al., 2009).

As rochas carbonáticas são chamadas assim porque são compostas por minerais de carbonato. Estes minerais se derivam da combinação do ânion ( $CO_3^{2-}$ ) com cátions tais como  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ ; além disso, se dividem em três grupos principais: o grupo calcita, o grupo dolomita e o grupo aragonita. O grupo dolomita difere do grupo calcita porque contém carbonatos dobres, ou seja, contém  $Mg^{2+}$  e  $Fe^{2+}$  além do  $Ca^{2+}$  (BOGGS, 2009).

O Pré-sal exige novas tecnologias viáveis economicamente e novos procedimentos nas perfurações e na completação de poços, em razão dos vários tipos de sal ao longo da camada já que podem atrapalhar os tubos; na extração; e, no processamento dos hidrocarbonetos nas plataformas. Beltrão et al. (2009) cita algumas condições difíceis que se apresentam tais como reservatórios localizados em profundidades totais acima de 5.000 metros, sob camadas de sal de até 2.000 metros; alta relação gás-óleo (RGO) de gás natural livre no escoamento; alta presença de gás carbônico ( $CO_2$ ) e de gás sulfídrico ( $H_2S$ ) nos hidrocarbonetos, além de altas pressões e baixas temperaturas no ambiente submarino (MORAIS, 2013).

### 2.1.1 $CO_2$ dissolvido

Em alguns reservatórios, se podem encontrar vários gases; incluindo gás natural (metano, etano, propano, butano), sulfato de hidrogênio e dióxido de carbono. A área do Pré-sal é um dos reservatórios com alto conteúdo de gás nos fluidos produzidos, bem como o  $CO_2$  presente (ROBERGE, 1999).

### 2.1.2 Alta concentração de $Ca^{2+}$ em água de formação

A água produzida tem sólidos dissolvidos, mas sua quantidade depende da localização do poço e o tipo de reservatório. Nos reservatórios de temperaturas mais elevadas, as concentrações totais de sólidos dissolvidos (TDS) é maior do que reservatórios de temperaturas menos elevadas. Os sólidos dissolvidos são constituintes inorgânicos onde predominam os ânions sódio ( $Na^+$ ) e cloro ( $Cl^-$ ), e menos frequentes como bicarbonato ( $HCO_3^-$ ), carbonato ( $CO_3^{2-}$ ), e sulfato ( $SO_4^{2-}$ ). Outros cátions comuns são cálcio ( $Ca^{2+}$ ), magnésio ( $Mg^{2+}$ ), e ferro ( $Fe^{2+}$ ); enquanto que o bário ( $Ba^{2+}$ ), potássio ( $K^+$ ), estrôncio ( $Sr^{2+}$ ), alumínio ( $Al^{3+}$ ), e lítio ( $Li^+$ ) são menos frequentes (ARNOLD; STEWART, 2008).

Os fluidos inicialmente eram compostos por magnésio, sulfato e potássio, mas estes evoluíram devido à reação com as rochas. Por exemplo, uma reação importante é a conversão de calcita em dolomita pela salmoura; conforme mostra a equação:



Esta reação reduz o conteúdo de magnésio da salmoura e, em última instância, converte-a numa salmoura rica em cálcio (CARPENTER, 1978).

Nas águas de formação Pré-sal foram identificadas concentrações extremadamente altas de íon cálcio. Resultados preliminares de modelos termodinâmicos indicaram problemas de deposição severa de carbonatos de cálcio desde o início da produção. Estes carbonatos se formam no poço devido à liberação de  $\text{CO}_2$  dissolvido e uma redução na pressão, causando um incremento no índice de saturação de carbonatos minerais e no pH da água (ARNOLD; STEWART, 2008; BELTRÃO, et al., 2009).

### 2.1.3 Alto teor de sais

Em 1902, foi definida a salinidade como a quantidade total de material sólido contido num quilograma de água de mar, na qual todos os haletos foram substituídos por cloretos, todos os carbonatos converteram-se em óxido e a matéria orgânica fora completamente oxidada (ROBERGE, 1999, p. 131).

No cenário do Pré-sal, os sais encontrados mais comuns são cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ), Carnalita ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Taquihidrita ( $\text{CaMgCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) e Anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) (BELTRÃO et al., 2009, p. 2). A visco-plasticidade do sal é a responsável pelo fechamento da perfuração (figura 2), criando grandes dificuldades para a construção do poço; por isso, se deve encher apropriadamente com cimento o espaço anular (PATTILLO; RANKIN, 1981).

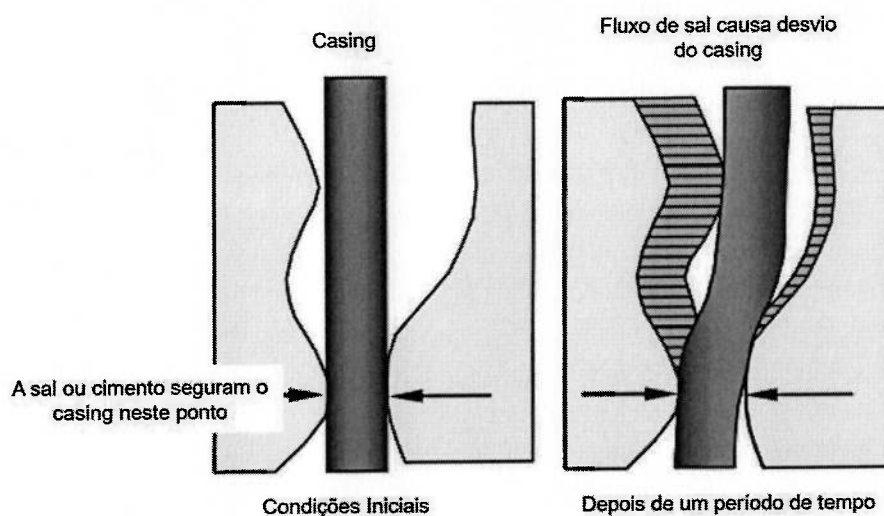


Figura 2 – Desvio por *casing* por causa do sal (CHEATHAM Jr. e McEVER, 1964)

Whitson e McFayden<sup>1</sup> (2011 apud BELTRÃO, et al., 2009) dizem que além os problemas de colapso de *casing*, usualmente o sal é mais difícil de perfurar do que outros sedimentos na mesma profundidade; a dureza do sal não só afeta a taxa de penetração, também dificulta o controle direcional.

<sup>1</sup> WHITSON, C. D.; McFAYDEN, M. K. Lessons Learned in the Planning and Drilling of Deep, Subsalt Wells in the Deepwater Gulf of Mexico. SPE 71363. Annual Technical Conference and Exhibition. New Orleans, Louisiana. 30 Sep. – 3 Oct., 2001.

### 2.1.4 Operações de *workover*

As operações de *workover* ou trabalhos de manutenção no Pré-sal brasileiro, pelo fato de ter condições de água ultraprofundas, representam um alto custo operacional, por essa razão, deve se considerar realizar uma análise detalhada da tendência de deposição orgânica e inorgânica (BEZERRA; ROSÁRIO; ROSA, 2013).

As manutenções e reparos nos equipamentos e outras operações no mar são possíveis com o apoio das ROV (*Remoted Operated Vehicle*), veículos submarinos não tripulados, manobrados a distância por técnicos especializados (MORAIS, 2013).

## 2.2 PROBLEMAS DO PRÉ-SAL

O dióxido de carbono e o gás sulfídrico existentes nos hidrocarbonetos do Pré-sal, e ainda, a elevada presença de cloreto na água, constituem elementos contaminantes, com potenciais efeitos de corrosão nos materiais fabricados em aço que ficarão expostos aos fluidos produzidos, como a coluna de produção no interior dos poços e os *risers* de produção (MORAIS, 2013, p. 247). Além disso, existe uma alta pressão hidrostática das águas profundas sob os equipamentos e dutos no fundo do mar e baixas temperaturas que tendem a provocar depósitos de material orgânico nos dutos, impedindo a passagem dos fluxos de hidrocarbonetos (BELTRÃO, et al., 2009).

### 2.2.1 CORROSÃO

A corrosão é um processo eletroquímico (redução e oxidação) no qual são estabelecidas reações anódicas e catódicas na superfície do metal com o ambiente. É importante destacar que o ambiente que afetará o metal é dinâmico, devido às mudanças de pressão, temperatura e composição dos fluidos. Essa interação entre o material e o meio pode ocasionar desligamento de plantas, redução da eficiência, desperdício de recursos, perda ou contaminação de produtos, manutenção custosa, entre outros (ROBERGE, 1999; KELLAND, 2009; MORAIS, 2013).

A corrosão pode ser dividida em vários tipos: corrosão generalizada, corrosão localizada, corrosão por pites e cavidades, corrosão galvânica, corrosão localizada induzida pelo fluxo, corrosão induzida microbial (MIC), e corrosão sob tensão (KELLAND, 2009).

Segundo KELLAND (2009, p. 197, tradução nossa):

A corrosão generalizada é uma perda uniforme de metal através do tubo de produção ou a linha de fluxo, e é a mais fácil de tratar. A corrosão localizada é mais comum e ocorre em pontos específicos. A corrosão galvânica é um processo no qual um metal corrói preferencialmente quando em contato elétrico com um tipo diferente de metal, ambos metais entram em contato com um eletrólito. A corrosão por pites e cavidades são tipos de corrosão localizada extrema que leva a pequenos orifícios no metal. [...]. A corrosão

localizada induzida pelo fluxo é conhecido por ser induzido por tensão de cisalhamento elevada em fluxos fortes. A corrosão MIC é uma corrosão predominante em processos químicos iniciados pelo metabolismo de microrganismos anaeróbicos nos fluidos produzidos [...].

Sotomayor<sup>2</sup> (2011 apud MORAIS, 2013, p. 92) cita os seguintes problemas de corrosão: corrosão por ácido carbônico; corrosão localizada por sulfetos, cloretos e pelo oxigênio; corrosão em operações de acidificação; e, corrosão sob tensão e trincas por hidrogênio, conforme descritos a seguir especificamente para o Pré-sal. Estes problemas estão presentes em três zonas corrosivas em uma plataforma Offshore: (1) A zona atmosférica (acima da água); (2) A zona de *splash* (de maré); e, (3) A zona submarina (fundo do mar e submarino) (SCHREMP, 1984, p. 605).

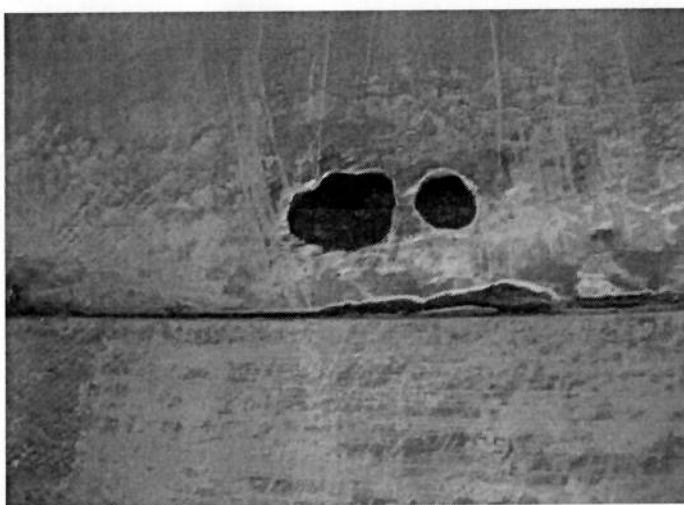


Figura 3 – Corrosão localizada por pites (HESELMANS; WOUTS, 2012)

#### 2.2.1.1 Corrosão pelo CO<sub>2</sub>

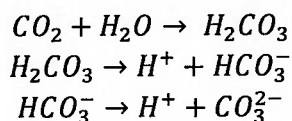
Este fenômeno de corrosão se origina pela dissolução de CO<sub>2</sub> a partir do gás pressurizado. O dióxido de carbono<sup>3</sup> dissolvido em água causa uma acidificação formando ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Além da dissociação parcial deste ácido fraco (que reduz o pH), o ácido carbônico pode aceitar elétrons diretamente, adicionando assim uma reação catódica tornando o ambiente mais corrosivo (SONKE; REUS, 2015).

Um incremento em OH<sup>-</sup> é equivalente a uma redução em acidez ou concentração de íon H<sup>+</sup>. Esta situação provoca a produção de um perfil de pH na camada difusa, onde as reações de equilíbrio podem ser diferentes das condições de água do mar. A temperatura; a velocidade relativa; e, a composição do eletrólito

<sup>2</sup> SOTOMAYOR, G. et al. The First Underbalanced Multilateral Well Branches Drilled in Brazil – a Field Case History. SPE/IADC Drilling Conference, SPE/IADC 79852, Amsterdam, 19-21 Feb. 2003.

<sup>3</sup> No Pré-sal, a presença de CO<sub>2</sub> nos reservatórios pode ser maior que 20% (YASUDA, et. al, 2013).

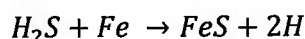
influenciarão nesse perfil de pH (ROBERGE, 1999, p. 132), conforme mostram as seguintes equações:



As principais espécies que são quimicamente reduzidas na corrosão pelo  $CO_2$  (*sweet corrosion*) são  $H^+$ ,  $HCO_3^-$ ,  $H_2CO_3$ , que estão todas presentes na fase d'água (KELLAND, 2009).

#### 2.2.1.2 Corrosão pelo $H_2S$

A corrosão por  $H_2S$  tem como causa principal a presença de sulfeto de hidrogênio, que combinado com o ferro dos aços, na presença de água, gera sulfeto de ferro e hidrogênio. Parte desse hidrogênio será depletado como gás, enquanto alguns podem difundir no metal e, eventualmente, causar bolhas ou trincas induzidas pelo hidrogênio no aço (ROBERGE, 1999), conforme mostra a equação:



Como essa reação caracteriza um ataque ácido, a presença de dióxido de carbono acelera a reação, aumentando o ácido total presente, sendo o agente responsável pela perfuração irregular e profunda.

Quando o *casing* é exposto aos gases do reservatório saturado com água, no qual contem sulfetos de hidrogênio, o sulfeto de hidrogênio pode se dissolver nas gotas de água dando início à corrosão (GOODNIGHT; BARRETT, 1956).

Sendo um ácido fraco, o  $H_2S$  reage com acero em poços e tubulações causando perfurações, corrosão e deposição de sulfato de ferro (KELLAND, 2009).

#### 2.2.1.3 Corrosão microbiológica

Em águas de formação, se podem encontrar vários organismos como bactérias, algas, fungos e protozoários. As bactérias são pequenas, mas têm a maior área de superfície por relação de volume de qualquer forma de vida; podem crescer devido ao alto conteúdo de nitrogênio e fosfato na água. A presença de bactérias decresce a concentração de oxigênio e restringe o acesso de oxigênio fresco à superfície do metal promovendo seu crescimento (Figura 4). Como resultado, pela proporção de interfaces para sorção de cátions metálicos, as bactérias são eliminadoras eficientes de metais diluídos (BAFFOE, 2012; SONG et al., 2016).

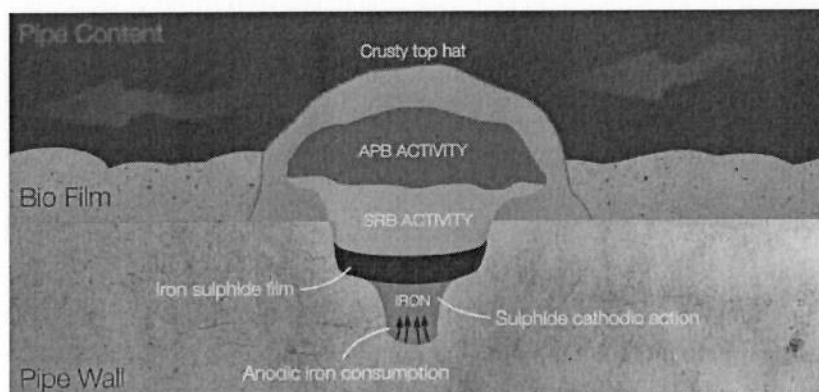


Figura 4 – Corrosão microbológica (WINNING; TAYLOR; RONCERAY, 2010)

A presença de sulfeto de ferro ou incremento de concentrações de sulfetos na água na linha de fluxo, são indicativos de MIC. A presença de bactérias redutoras de sulfato junto com sulfeto de hidrogênio, podem danificar os sistemas de injeção de água por causa da corrosão de cavidades e buracos profundos que podem penetrar completamente as paredes do tubo (BAFFOE, 2012; BEECH; SUNNER, 2004; SONG et al., 2016).

#### 2.2.1.4 Corrosão por Oxigênio

O teor de oxigênio depende primordialmente de fatores como a salinidade e a temperatura. O contato entre a água do mar e o oxigênio na atmosfera é a principal fonte de sua dissolução e, outro fator de supersaturação é o arraste de bolhas de ar causados pela ação da onda do mar (ROBERGE, 1999), sendo mais importantes em processos de corrosão externa.

A corrosão do oxigênio é mais prevalente nos poços de injeção quando a água do mar não é adequadamente tratada, podendo conter nível de oxigênio dissolvido na água de cerca de 9 partes por milhão (ppm). Além do mais, a corrosão por  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  é mais acelerada do que uma corrosão causada somente pela presença do  $\text{CO}_2$  (CONGER, 1967; MARTIN, 2001).

#### 2.2.2 GARANTIA DE FLUXO

Nas condições de pressão e temperatura no reservatório, os fluidos estão numa fase única, assumindo uma pressão acima do ponto de bolha. À medida que são transportados através do duto de produção, podem experimentar mudanças na pressão e temperatura dando como resultado um fluido multifásico e, formação, acumulação e dispersão de sólidos inorgânicos e orgânicos, que podem tornar-se em impedimentos para a produção (SCHLUMBERGER, 2016). Neste sentido, a garantia de fluxo envolve os estudos das características dos fluidos produzidos e as soluções da engenharia para os desafios impostos por tais características (BROWN, 2002).

Na bacia de Campos, a garantia de fluxo já impôs desafios para a produção de petróleo com questões relacionadas; por exemplo, a formação de graxas, hidratos e incrustação (CARDOSO; ALVES; RIBEIRO, 2003). Já na produção do Pré-sal brasileiro, a garantia de fluxo também é uma questão enfrentada, devido principalmente ao elevado potencial de precipitação de carbonatos. Um extenso programa de amostragem de fluidos no fundo de poço e experimentos laboratoriais foram estabelecidos para identificar aspectos críticos de garantia de fluxo, como parafina, gelificação, hidratos, asfaltenos e deposição inorgânica (COSTA, 2015).

### 2.2.2.1 Incrustação por carbonato de cálcio

Trata-se de um conjunto de depósitos formados seja por uma mudança de temperatura ou de pressão; uma liberação de gás; uma modificação do pH; ou, um contato com água incompatível. A maior parte das incrustações nos campos petrolíferos são formadas por causa de precipitação de minerais presentes na água de formação ou por uma sobressaturação de minerais na água produzida. Podem desenvolver-se em poros da formação nos arredores do poço ou no poço mesmo, no qual a porosidade e permeabilidade da formação irão diminuir. As superfícies em contato com o óleo estão sujeitas a diferentes processos de incrustação, levando à formação de depósitos ao longo de toda a trajetória d'água, desde os poços injetores até os equipamentos de superfície (BISCHOFF et al., 2014; CRABTREE et al., 1999; KELLAND, 2009).

Estes depósitos podem se incrustar nos revestimentos, nos tubos de produção (Figura 5), nas válvulas, nos mandris de levantamento artificial de gás, nas bombas e nos equipamentos de completação do poço, obstruindo o buraco e atrapalhando o fluxo normal dos fluidos. Igualmente, podem bloquear o fluxo dos fluidos quando as perfurações são obstruídas, ou quando se forma uma capa espessa nas paredes das tubulações de produção causando danos de formação e perda da produção de poço (CRABTREE et al., 1999; KELLAND, 2009).

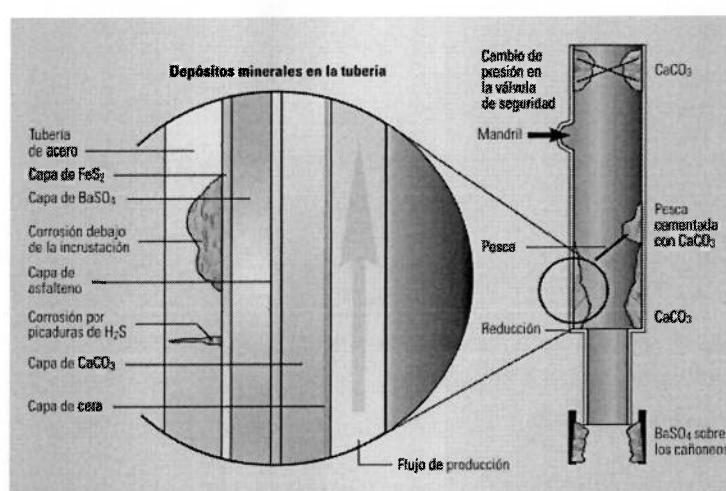


Figura 5 – Incrustação de carbonato de cálcio no tubo de produção (CRABTREE et al., 1998)



A incrustação é um dos grandes problemas de produção relacionados à água e precisa de ser antecipado para determinar a melhor estratégia de tratamento que seja rápida e efetiva. Requer que a produção do poço seja periodicamente interrompida para assim remover os depósitos; limpar as superfícies afetadas das tubulações e equipamentos; e, pré-condicionar as superfícies antes de colocar a instalação de volta em serviço. Métodos químicos e mecânicos são utilizados para o controle de incrustação e dependem da localização dos sedimentos e de suas propriedades físicas (CRABTREE et al., 1999; SANTOS, 2009).

Nos anos 2000, a Petrobras começou suas atividades exploratórias nas águas ultraprofundas da bacia de Santos já com a expertise da exploração dos campos da Bacia de Campos. As incrustações mais comuns são de carbonato de cálcio ou bário e sulfato de cálcio ou estrôncio. A precipitação de carbonatos pode ocorrer pelas mudanças de equilíbrio causado pela diminuição de pressão durante o processo de produção, causando a liberação de CO<sub>2</sub> sendo dissolvido na água produzida. Já a precipitação de sulfatos é causada pela incompatibilidade entre a água do mar, rica em sulfato e a água de formação que possui concentrações de bário, estrôncio e cálcio (BEZERRA; ROSÁRIO; ROSA, 2013).

Em condições offshore e em águas profundas, a precipitação de carbonatos e sulfatos pode ocorrer na perfuração, nos *tubings* de produção, nas árvores de natal e nas linhas de produção, podendo diminuir o fluxo de produção (BEZERRA; ROSÁRIO; ROSA, 2013).

#### 2.2.2.2 Parafinas

As parafinas são compostas de hidrocarbonetos saturados, quimicamente inertes, brancos, inodoros e insípidos. Foi estabelecido que os alcanos (n-parafinas) são os responsáveis predominantes na deposição de parafinas em tubulações. Seu conteúdo presente no óleo é de mais de 18 carbonos lineares ou ramificados e, a formação de parafinas cristalinas duras são aquelas que têm 25-50 ou mais carbonos na cadeia. Geralmente, a quantidade de parafinas no óleo decresce quando a gravidade API também decresce, e são mais difíceis de controlar no óleo do que quando estão presentes em condensados (ELLISON et al., 2000; KELLAND, 2009).

Conforme vai caindo a pressão, a perda de peso molecular dos hidrocarbonetos para a fase de gás reduz a solubilidade das parafinas no óleo. A precipitação das parafinas ocorre quando surge um primeiro cristal, a uma temperatura abaixo do ponto de névoa ou temperatura inicial de aparência de cristais (WAT), que pode ser de 50°C para alguns óleos; dependendo da pressão, composição do óleo e ponto de bolha (ELLISON et al., 2000; KELLAND, 2009). Sua formação pode ser afetada pela despressurização de altas taxas de fluxo de óleo nos *risers* permitindo que o gás CO<sub>2</sub> saia da solução, reduzindo a temperatura do fluxo e incrementando a possibilidade de deposição parafínica (PIZARRO; BRANCO, 2012).

Alguns óleos do Pré-sal têm a tendência de formar géis estruturadas, caso se resfriem a temperaturas típicas de regiões de águas profundas; ou seja, quando o óleo não está circulando e os fluidos se esfriam a uma temperatura abaixo do ponto de fluidez, as partículas de parafina ficam em contato, unindo-se e formando uma rede tridimensional, dando como resultado uma estrutura gelificada que será transportada com o fluido estendendo-se pelo tubo restringindo o fluxo deste (ELLISON et al., 2000; FLEMING et al., 2013).

No reservatório, quando há altas pressões e temperaturas todas as parafinas estão em solução. À medida que a temperatura do óleo cai, as parafinas vão se começar a precipitar no óleo, geralmente como agulhas e lâminas. Dependendo da quantidade de óleo presente governado pelo tempo de deposição e a maneira como foi depositado, as parafinas podem variar de ser suaves a ser sólidos duros granulares. A quantidade de resinas e material asfáltico presente numa parafina é dependente do óleo a partir do qual ela se precipitou; e, a quantidade de areia, sedimentos ou água encontrados nos depósitos se deve à tendência das partículas de parafina para se aderir a qualquer deles que possam estar suspensos no óleo. Quando a parafina é depositada, a areia, sedimento ou água encerram os grãos de parafina (BROWN, 1940; KELLAND, 2009).

A deposição por parafinas pode ocorrer devido aos seguintes processos (BERN; WITHERS; CAIRNS, 1980; KELLAND, 2009):

- Se o tubo está mais frio do que o WAT ou se o tubo não é tratado, a parafina se formará e se depositará na parede. A deposição aumentará a rugosidade da superfície levando a quedas de pressão no fluxo turbulento e redução na área da secção transversal da tubulação.
- Parafinas já precipitadas perto da parede do tubo se moverão para uma região de menor velocidade deste e se depositarão.
- Quando a temperatura da parede do tubo é muito baixa, por exemplo, em águas profundas, as partículas de cristais parafínicos estarão suspensas no fluido e se moverão junto com as linhas de fluxo submarinas e *risers* causando uma deposição.

Além disso, as condições que favorecem sua acumulação são: espaços mortos de fluido (*dead legs*); lugares ásperos no tubo como ranhuras; pontos frios como válvulas de *gás-lift*; alternância de revestimento e drenagem das superfícies dos tubos; óleo produzido como névoa, cobrindo o tubo com apenas uma película de óleo como por exemplo, em poços de alto RGO; e, movimento do óleo a taxas lentas (BROWN, 1940).

Existem diversos problemas parafínicos presentes dentro e até o fundo de poço (*downhole*) ou *topside*. Os mais comuns são os seguintes (BARKER et al., 2003; KELLAND, 2009):

- A medida que o fluido flui através do tubo, ocorrem quedas de pressão que provocam o esfriamento da formação. Se a pressão fosse suficientemente grande, a temperatura da rocha de formação pode ser reduzida abaixo do ponto de turvação e pode ocorrer deposição parafínica, ocasionando um bloqueio de fluxo devido à redução ou tamponamento do tubo.
- Incremento da viscosidade do fluido levando a um aumento da pressão da bomba implicando uma consequente perda de pressão na linha. Nos piores casos, o fluido gelificado pode suspender totalmente a produção.
- Redução da eficiência de operação e processos com interrupções da produção ou paralisações.
- Problemas de reinício causados pela força de gel parafínica.
- Alto custo e difícil remoção, especialmente em tubulações de águas profundas.
- Risco de segurança devido aos depósitos que interferem com as operações das válvulas, separadores, tanques e *chokes*.

### 2.2.2.3 Hidratos

Os hidratos de gás natural são estruturas cristalinas de água similares ao gelo, com moléculas de baixo peso molecular. Se formam quando a água e o gás entram em contato quando existem elevadas pressões e baixas temperaturas. Formadores de hidratos incluem nitrogênio, dióxido de carbono, sulfato de hidrogênio, metano, etano, propano, isso-butano, n-butano e alguns hidrocarbonetos C5-C8 ramificados ou cíclicos (ELLISON et al., 2000). As moléculas de água formam uma estrutura aberta contendo gaiolas unidas por ligação de hidrogênio. Essas gaiolas são ocupadas por moléculas pequenas de pequenos hidrocarbonetos, na qual estabilizam a estrutura de clatrato através de interações de van der Waals (KELLAND, 2009).

Com um aumento da pressão, a temperatura na qual os hidratos se podem formar, é aumentada e pode ser tão elevada como 25-30°C. Geralmente, os hidratos se encontram em gás úmido ou multifásico (óleo/água/gás) em tubos submarinos ou em clima frio bloqueando o fluxo de fluidos.

Os hidratos se podem formar durante a perfuração, a completação, as operações de *workover*, as operações de processamento de gás na superfície, nas linhas de injeção de gás e *gás lift*. Durante uma operação de produção normal, quando as linhas são fechadas e os fluidos se esfriam, os hidratos podem desliga-as. Entretanto, as operações mais vulneráveis são as transitórias, como por exemplo, as operações de abertura e fechada na qual as temperaturas tendem a ser baixas (ELLISON et al., 2000; KELLAND, 2009).

Na maioria de produção *offshore*, a temperatura d'água é a principal causa de resfriamento que forma os hidratos. Se um hidrato se soltar das paredes do tubo, podendo ser propelido como uma bala de gelo, quebrando a linha de fluxo (ELLISON et al., 2000).

#### 2.2.2.4 Asfaltenos

Os asfaltenos são sólidos orgânicos que consistem em várias estruturas poliaromáticas muito polares com cadeias alifáticas assim como conteúdo de heteroátomos como enxofre, nitrogênio e oxigênio; e metais como níquel, vanádio e ferro. Por serem orgânicos, são solúveis em solventes aromáticos como tolueno, mas insolúveis em hidrocarbonetos alifáticos leves como pentano ou heptano. Os asfaltenos são sólidos que não derretem, e são considerados entre os componentes mais pesados do petróleo bruto.

Ao ter uma presença de metais na sua composição, estes podem formar complexos e dar carga elétrica, influenciado na sua deposição. A deposição por asfaltenos é considerada irreversível, reduzindo a produtividade nos poços e, no pior caso, parar o fluxo do poço por causa de fechamento, ou como resultado da sua deposição dentro do tubo (Figura 6). Entretanto, uma alta concentração<sup>4</sup> de asfaltenos no óleo não necessariamente resulta em um problema de deposição (ALBANNAY; MASUZAWA; DABBOUK, 2010; ELLISON et al., 2000; KELLAND, 2009).

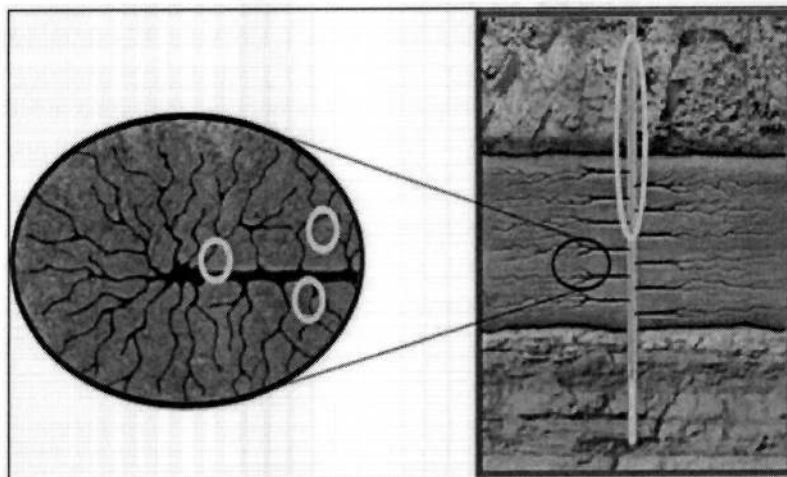


Figura 6 – Deposição de Asfaltenos no *tubing* e no reservatório (VILLARD; FAJARDO; MILNE, 2016).

Os asfaltenos são instáveis à medida que a pressão do poço diminui e a fração de volume dos componentes alifáticos aumenta. Se a fração alifática do óleo alcança um limite, os asfaltenos vão se começar a precipitar e flocular. Essa pressão é chamada ponto de floculação. O petróleo com asfaltenos instáveis sofre de alguns graves problemas operacionais, a maioria dos quais são relacionados com incrustações; afetando válvulas, filtros e tubulações. (ELLISON; GALLAGHER; FROSTMAN, 2000). Ademais, os asfaltenos podem bloquear os poros do reservatório na área próxima ao poço, depositando-se no tubo de produção, nas instalações de gasodutos e nos equipamentos de superfície. Estes podem ser

<sup>4</sup> Uma alta concentração de petróleo com até 20% não apresenta problemas (KELLAND, 2009).

desestabilizados por ação de uma queda de pressão, tratamentos de condensados, injeção de gás ou injeção líquida de gás ( $\text{CO}_2$ , *NGL floods*), estimulação ácida, baixo pH, tratamentos de *squeeze* de inibidores de incrustação, mistura de petróleo, alto cisalhamento, ou potencial de fluxo. Se esta desestabilização ocorre numa formação que contem minerais carregados, os asfaltenos podem se adsorver alterando a permeabilidade e molhabilidade (KELLAND, 2009).

Durante a recuperação primária de petróleo, os fatores que afetam a precipitação de asfaltenos são a composição do óleo, a temperatura e a pressão de reservatório. O efeito da pressão é o maior fator na precipitação. Experiências de campo indicam que a precipitação e deposição de asfaltenos é mais severa quando a pressão está no ponto de bolha do que quando está abaixo dela. Além disso, experimentos demonstraram que a solubilidade do asfaleno decresce quando a pressão diminui até chegar acima do ponto de bolha; se a pressão continua diminuindo, abaixo do ponto de bolha, a solubilidade aumenta (WANG; CIVAN, 2005). Ademais, a injeção de gás pode gerar problemas operacionais tais como a possibilidade de deposição de asfaltenos, sendo que uma espécie de solvente não polar, como o gás  $\text{CO}_2$  pode criar condições para flocular componentes coloidais de asfaltenos pesados presentes no óleo (PIZARRO; BRANCO, 2012).

## 2.3 SOLUÇÕES AOS PROBLEMAS DO PRÉ-SAL

### 2.3.1 CORROSÃO

Com o propósito de prevenir a corrosão sob este ambiente, se deve considerar o uso de ligas resistentes à corrosão, revestimentos protetores e produtos químicos para inibição da corrosão.

#### 2.3.1.1 Ligas resistentes à corrosão

A alta pressão parcial de  $\text{CO}_2$  indica a necessidade do uso de metalurgia especial nas partes expostas ao fluido produzido, ou seja, nos equipamentos e tubos sujeitos a altas pressões, como poços e linhas submarinas. É prudente protegê-los devido ao alto custo de recuperação deles; perda de produção; e, substituição/renovação de componentes submarinos (BELTRÃO, et al., 2009; BERRIDGE, 2011).

O cladeamento é uma alternativa para a redução de custos, sendo definido como o processo de proteção de um metal menos nobre pela união de um segundo metal à sua superfície, mais nobre (mais resistente à corrosão). Esse revestimento é feito para proteger o material da corrosão, garantindo sua integridade estrutural dos componentes ao longo da vida do campo. Por esse motivo, componentes de produção submarinos normalmente são cladeados com ligas resistentes à corrosão (CRA) (BERRIDGE, 2011). Ligas superausteníticas e super duplex são as opções mais usadas para poços e linhas submarinas no qual o meio de exposição é muito

corrosivo, devido a suas propriedades de força e resistência à corrosão. Sua composição é baseada em adições de elementos como cromo pois proporcionam resistência aos ambientes oxidantes; ou molibdênio, que intensifica a resistência à corrosão localizada (por pites e cavidades); ou adição de tungstênio para aumentar a resistência do metal; e por último, o uso de níquel para fornecer resistência a ambientes de redução cáustica e leve, ou manter uma estrutura monofásica estável (BELTRÃO, et al., 2009; BERRIDGE, 2011).

### 2.3.1.2 Proteção catódica

A proteção catódica é o principal meio de prevenção da corrosão externa para estruturas de aço expostas a ambientes com alto conteúdo de cloratos.

A proteção é obtida utilizando um ânodo de sacrifício. Geralmente, os ânodos de sacrifício mais usados são de zinco, alumínio, magnésio e ferro já que são distribuidores efetivos de corrente para reforçar o aço (ZIOMEK-MOROZ, et al., 2002; COMPTON, et al., 1970). Esses metais em contato com o aço, espontaneamente fornecem corrente elétrica positiva ao aço através do mar mantendo-o em potencial imune à corrosão (SCHREMP, 1984, p. 607).

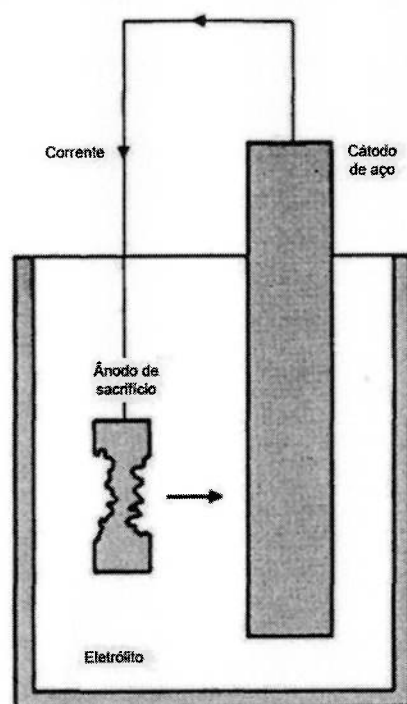


Figura 7 - Proteção catódica com ânodo de sacrifício (SCHREMP, 1984)

### 2.3.1.3 Sequestrantes de $H_2S$

São componentes químicos que reagem com o sulfeto de hidrogênio para formar um composto não tóxico que pode ser removido dos hidrocarbonetos ou pode ser descarregado na fase d'água. São aplicados em casos onde a concentração de  $H_2S$

é somente uns poucos centos ppm ou menos; já que tratar os hidrocarbonetos ácidos por este método é mais econômico.

Para controlar os níveis de  $H_2S$  e mitigar seus efeitos, os sequestrantes de sulfato de hidrogênio, quando estão em fase líquida, podem ser injetados através do poço via umbilical ao longo da linha de produção, ou por *gás-lift* em pontos adequados do sistema. Quando estão em fase sólida, não podem ser injetados e somente podem ser usados para tratar o gás ácido na superfície.

Estes sequestrantes reagem com o  $H_2S$  para formar produtos de reação solúveis em água ou óleo. Alguns sequestrantes usados são os aldeídos ou aminas, mas, são usados comumente também a triazina que são solúveis em água e reagem mais rápido com o sulfato e, são baseados na reação de alcanolaminas e/ou metilaminas com formaldeídos. Uma razão para usar aldeídos é porque não elevam o pH d'água produzida como as aminas ou triazinas; já que um aumento do pH pode gerar incrustação por carbonatos e agravar as tendências para formar emulsões. Além destes sequestrantes, também são usadas soluções de nitrito de sódio por injeção de *squeeze* no fundo de poço para óleo ácido ou poços de gás ademais que diminui a corrosão por  $H_2S$  e remove a incrustação por sulfato de ferro (KELLAND, 2009; KINA; OLIVEIRA; ANDRADE, 2015).

Alguns estudos mostraram que sequestrantes baseados em glicol, tiveram um melhor desempenho do que aqueles solúveis em água. Além disso, devido à alta salinidade no ambiente, o sequestrante solúvel em água pode ter problemas relacionados com incrustação pois intensifica a deposição inorgânica devido a seu caráter alcalino.

No Brasil para injetar os sequestrantes, é necessário a realização de testes de compatibilidade. Para condições de águas ultra profundas, os testes de compatibilidade com a água produzida são muito importantes para verificar a interação do sequestrante em alta salinidade com o inibidor de incrustação (KINA; OLIVEIRA; ANDRADE, 2015).

A produção de um gás de natureza ácida no Pré-sal brasileiro é muito considerável e o desenvolvimento de novos sequestrantes comerciais de  $H_2S$  foram demandados para atender os desafios de remoção eficiente deste gás. Conforme já mencionado, um sequestrante eficiente para atender as condições do Pré-sal não deve conter nitrogênio pelo fato de elevar o pH, que pode causar problemas de incrustação quando em contato com a água de formação, que possuem elevados teores de sais dissolvidos (TAYLOR et al., 2015).

#### 2.3.1.4 Sequestrantes de Oxigênio

Em condições nas quais mesmo sob controle de pH existe a formação de depósitos de corrosão é porque existe uma presença de oxigênio nos equipamentos, como pré-aquecedores e aquecedores. Pelo fato do oxigênio ser um agente corrosivo, é necessário a injeção de sequestrantes deste gás nas correntes d'água para reduzir

seu teor ou para remover um teor residual no sistema e assim, mitigar a corrosão (AL-SHAMARI et al., 2014; JAFFER; FULMER; ENSSLEN, 2006).

Os usos mais comuns para os sequestrantes de oxigênio são para equipamentos de injeção de água marinha, hidrotestes (processo no qual é usada água para manter a pressão e testar a integridade de tubulações e equipamentos) e, estimulação ácida. É importante destacar que para fazer um hidroteste, é essencial remover o oxigênio para impedir a corrosão já que a fase aquosa pode ser deixada no sistema por anos (KELLAND, 2009).

A remoção de oxigênio <10ppb pode ser alcançada adicionando um sequestrante de O<sub>2</sub> a um equipamento de desaeração; e para que exista um tempo máximo de reação, a injeção deste deve ser feita imediatamente depois de uma desaeração mecânica (JAFFER; FULMER; ENSSLEN, 2006; KELLAND, 2009).

Os sequestrantes de oxigênio mais usados são os sais sulfitos (M<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>); bisulfitos (MHSO<sub>3</sub>); e, metabisulfitos (M<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Os sais mais comuns de bisulfitos são o sulfito de amônio (NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub>) e o bisulfito de sódio (NaHSO<sub>3</sub>); mas o bisulfito de amônio é mais solúvel em água do que o sulfito de sódio. Os bisulfitos de sódio formam significantes soluções básicas aquosas enquanto que o bisulfito de amônio é apenas ligeiramente básico ao redor de um pH 8, mas tanto sulfitos como bisulfitos não podem ser preparados para altas concentrações aquosas (AL-SHAMARI et al., 2014; KELLAND, 2009).

Um problema de usar sequestrantes de oxigênio para os hidrotestes é o surgimento de corrosão microbológica, visto que as bactérias sulfato redutoras possuem maior metabolismo em meio desareado. Um método para prevenir essa corrosão, é adicionar primeiro o sequestrante de oxigênio (por exemplo, o bisulfito) à água de hidroteste, e após remoção do oxigênio, adicionar uma quantidade limitada de biocida e ajustar o pH aproximadamente 9,5 com uma base (hidróxido de sódio) e, finalmente agregar o inibidor de incrustação (KELLAND, 2009).

#### 2.3.1.5 Inibidores de corrosão

Um inibidor de corrosão é uma substância química que, quando adicionada em pequenas concentrações num meio, interage com uma superfície metálica diminuindo efetivamente a taxa de corrosão por meio da formação de um filme protetor (ROBERGE, 1999).

Os inibidores de corrosão formadores de filme contêm um grupo polar (hidrofílico) e um grupo não polar (hidrofóbico) que formará uma cadeia longa de hidrocarbonetos sobre a superfície metálica, fomentando uma proteção. Na molécula resultante, um extremo da molécula tem uma atração pequena para o solvente, enquanto que o outro extremo da molécula tem uma atração forte por ele. Quando essa molécula é dissolvida no solvente, a energia livre do sistema é incrementada,



resultando nas moléculas ativas superficiais concentradas na interface da solução, determinando o comportamento único que causa a mitigação da corrosão: como a capacidade de formação do filme; adsorção; e, solubilidade e separação do inibidor de corrosão (DOUGHERTY, 1998; SONKE; de REUS, 2015).

A seleção de um inibidor de corrosão se baseia em procedimentos de teste que mostram a janela de operação e futuras condições de operação. Fatores como a taxa de corrosão absoluta; a química d'água; e, o fluxo fazem um impacto de efetividade na inibição de corrosão efetiva na vida do campo (SONKE; REUS, 2015). Além desses fatores, têm outros também importantes tais como o custo, a toxicidade, a viabilidade e o ambiente (ROBERGE, 1999).

Os inibidores de corrosão são amplamente usados na produção de petróleo e gás para proteger as tubulações do fundo de poço ou linhas de fluxo de produção. Esses inibidores podem ser aplicados por várias técnicas; incluindo injeção contínua nos fluidos de produção, o tratamento de *batch* ou *squeeze*<sup>5</sup> a intervalos regulares ou injetados via *gas lift*. Os inibidores usualmente usados contêm componentes de nitrogênio (amidas, aminas, imidazolinias, componentes quaternários de amônio, piridinas quaternárias ou ésteres de fosfato), e trabalham formando camadas protetoras na superfície metálica prevenindo o contato entre a superfície e a água (DOUGHERTY, 1998; JENKINS, 2011).

#### 2.3.1.5.1 Classificação dos inibidores de corrosão

Segundo ROBERGE (1999, p. 835, tradução nossa); alguns autores preferem classifica-los por sua funcionalidade química:

- Inibidores inorgânicos: Usualmente são sais de cromato de sódio, fosfato ou molibdato. Somente os anions desses compostos reduzem a corrosão do metal.
- Orgânico aniônico: Sulfonato de sódio, fosfonatos ou mercapto-benzotriazós (MBT) são usados na água de refrigeração e soluções anticongelantes.
- Orgânico catiônico: Sua parte ativa são compostos alifáticos ou aromáticos com grupos amino carregados positivamente.

No entanto, a organização mais popular da classificação dos inibidores é em relação a sua funcionalidade:

##### 2.3.1.5.1.1 Passivação (anódicos)

Segundo ROBERGE (1999, p. 836, tradução nossa):

Os inibidores de passivação causam uma alteração anódica do potencial de corrosão, forçando a superfície metálica para a faixa de passivação. Existem dois tipos de inibidores de passivação: ânions

<sup>5</sup> É a aplicação cuidadosa da pressão da bomba para forçar um fluido de tratamento ou suspensão em uma zona de tratamento planejada.

oxidantes (cromato, nitrito e nitrato) que podem passivar o aço na ausência de oxigênio e os íons não oxidantes (fosfato, tungstato e molibdato), que requerem a presença de oxigênio para passivar o aço. Estes inibidores são os mais efetivos e, por conseguinte os mais usados. [...] Em geral, os inibidores de corrosão podem ocasionar perfurações e corrosão acelerada quando as concentrações caem abaixo dos limites mínimos.

Os inibidores de corrosão por passivação não são usados na indústria do petróleo pois trabalham melhor em condições com baixa salinidade (KELLAND, 2009).

#### 2.3.1.5.1.2 Catódicos

Segundo ROBERGE (1999, p. 837, tradução nossa):

Os inibidores catódicos retardam as reações catódicas ou se precipitam seletivamente em áreas catódicas para aumentar a impedância da superfície e limitar a difusão de espécies redutíveis para estas áreas. Estes inibidores podem proporcionar três mecanismos diferentes: (1) como retardadores de reações catódicas (2) como precipitados catódicos; e (3) como sequestrantes de oxigênio. Alguns inibidores catódicos são compostos de arsênico e antimônio, [...] cálcio, zinco ou magnésio.

Os inibidores catódicos não são usados em operações de produção de óleo, mas são usados em operações de perfuração (KELLAND, 2009).

#### 2.3.1.5.1.3 Inibidores de precipitação

Segundo ROBERGE (1999, p. 837-838, tradução nossa):

Os inibidores de precipitação induzida são compostos que forma filmes e que têm uma ação geral sobre a superfície metálica, bloqueando tanto o lado anódico como catódico. Os inibidores de precipitação são compostos que causam a formação de precipitados na superfície metálica, desse modo proporcionando um filme protetor. [...]. Os inibidores mais comuns são os silicatos e fosfatos.

#### 2.3.1.5.1.4 Inibidores de corrosão voláteis

Os inibidores de corrosão voláteis, também chamados inibidores de fase de vapor; são compostos orgânicos que têm suficiente pressão de vapor em condições atmosféricas para ser transportados até a superfície do metal. Ao entrar em contato com a superfície metálica, o vapor destes sais se condensa e é hidrolisado por umidade para liberar íons protetores. Na presença de uma mistura, a molécula do inibidor de fase de vapor se torna polarizada; o cátion se adsorve ao metal enquanto que a parte hidrofóbica da molécula forma uma barreira protetora aos contaminantes como oxigênio, água, cloratos, e outros aceleradores de corrosão (KELLAND, 2009; ROBERGE, 1999).

### 2.3.1.5.1.5 Inibidores formadores de filme

Segundo ROBERGE (1999, p. 837, tradução nossa):

[...] os inibidores orgânicos afetam toda a superfície de um metal corrosivo quando têm uma concentração suficiente. Os inibidores orgânicos, usualmente chamados inibidores de *film-forming* (filmagem), protegem o metal formando uma película hidrofóbica na superfície deste. Sua efetividade depende na composição química; estrutura molecular; e, afinidade pela superfície metálica. Fatores como a pressão e temperatura são importantes devido ao fato de que a formação do filme é um processo de adsorção, onde os inibidores serão adsorvidos de acordo com a carga iônica desse e a carga da superfície. Inibidores catiônicos (aminas) ou inibidores aniônicos (sulfonatos) serão adsorvidos dependendo se o metal é carregado positiva ou negativamente.

Os inibidores de corrosão formadores de filme (FFCIs) foram desenvolvidos para retardar a corrosão ácida dos *tubings* e os *casings*, nos quais são injetados os fluidos acidificantes. Estes inibidores podem ser distribuídos por injeção contínua, tratamentos por batelada, pastilhas de libertação de tempo encapsuladas contendo esses inibidores, tratamentos por *squeeze* em poços de produção e abastecimento d'água, ou composições de inibidor de corrosão emulsionada para evitar a fragilização por corrosão e hidrogênio nos poços.

A maioria dos FFCIs contém heteroátomos (por exemplo: átomos de nitrogênio, fósforo, sulfuro e oxigênio) e/ou funções aromáticas ou insaturadas, que vinculam pares de elétrons isolados a átomos de ferro na superfície do metal, proporcionando bom desempenho ao formar uma boa adsorção e formação de um filme protetor. Os inibidores mais comuns de corrosão são os ésteres de fosfato, compostos de nitrogênio (tais como aminas de ácidos policarboxílicos; sais de amônio quaternário; amidoaminas e imidazolinias; poli-hidroxi e etoxiladas aminas/amidoaminas; amidas; e, outros heterocíclicos), compostos de sulfuro com heteroátomos de nitrogênio, ou poliaminoácidos. Enfim, o uso de derivados nitrogenados como alquilamidas graxas e poliaminas com cauda hidrofóbica também podem ser FFCIs. (BARMATOV; HUGHES; NAGL, 2015; KELLAND, 2009; VIDELA et al., 2000).

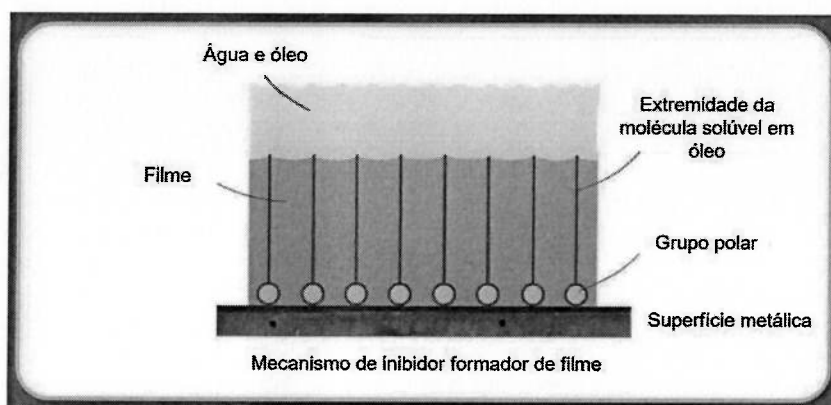


Figura 8 – Mecanismo de inibidor formador de filme (WINNING; TAYLOR; RONCERAY, 2010)

#### 2.3.1.5.2 Inibidores de corrosão usados no Pré-sal

O Pré-sal brasileiro, ao ter conteúdos de ácido carbônico e sulfeto de hidrogênio, o uso de inibidores baseados em derivados nitrogenados é recomendável por suas propriedades de formação de filme protetor e neutralização do  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  (KELLAND, 2009). Entretanto, assim como no caso dos sequestrantes de  $\text{H}_2\text{S}$ , em condições no qual a acidez for muito reduzida devido à dinâmica do processo, é provável que problemas de incrustação possam ocorrer. Convém assinalar que o uso de sequestrantes, por exemplo de  $\text{H}_2\text{S}$ , pode ser instalado nas plataformas para a remoção desse contaminante (BELTRÃO et al., 2009).

Devem-se eleger inibidores em base a predições de condições para mitigar a corrosão no sistema. Estudos detalhados para as piores condições são necessários para avaliar o inibidor químico pois, se houver uma mudança do que foi previsto, tem que se fazer uma mudança de inibidor (KIRKPATRICK et al., 2014).

A acidificação da matriz é frequentemente usada para estimular os reservatórios carbonáticos, o que demanda o uso de eficientes inibidores de corrosão.

#### 2.3.2 GARANTIA DE FLUXO

Deposição por parafinas e asfaltenos e, formação de hidratos compreendem as principais preocupações em algumas áreas do Pré-sal brasileiro pois podem ocasionar um impacto significativo neste, levando ao uso de produtos químicos (BELTRÃO et al., 2009).

Ao avaliar os riscos na escala de laboratório, adotam-se medidas de mitigação como isolamento térmico adequado de *risers* e dutos, flexibilidade em plataformas para deslocar o teor de óleo em linhas de fluxo por diesel durante desligamentos e implementação de sistemas de injeção química através do poço. Também se deve ter flexibilidade para permitir possíveis mudanças nos planos de drenagem à medida que novos dados do reservatório sejam adquiridos (COSTA et al., 2015). As linhas de fluxo e os *risers* estão isolados termicamente para garantir a adequada temperatura

ao longo da linha e assim, evitar deposição por parafinas ou bloqueamento por hidratos. Em algumas áreas do Pré-sal, a viscosidade do fluido e a possibilidade de gelificação implica à adoção de linhas de serviço e altas pressões para permitir o bombeamento de circulação de fluidos e/ou para reiniciar o fluxo após uma possível interrupção de longo prazo. Os poços submarinos estão preparados para injeção química, no caso de uma necessidade de superar a ameaça de precipitação por asfaltenos, deposição de compostos inorgânicos ou parafinas; e para permitir a injeção de metanol ou MEG (Metilenglicol) para evitar a formação de hidratos (CEZAR et al., 2015).

#### 2.3.2.1 Incrustação por carbonato de cálcio

O dano à formação, devido à perfuração ou à acumulação por migração de finos durante a produção, próximo ao poço é um problema comum causando uma declinação da produção. Para superar esse problema, tratamentos de acidificação de carbonatos são operações comuns para estimular a produção do poço e estimular seu desempenho (FEDOROV; SMIRNOV; KREMLEVA, 2010; HUANG; OSTENSEN; HILL, 2000). Uma solução ácida de ácido clorídrico (HCl) é injetada para dissolver parte da rocha e criar canais altamente condutores (*wormholes*). Estes *wormholes* oferecem o menor caminho de resistência para o fluxo de hidrocarbonetos aumentando a produção; sendo que entre mais *wormholes* sejam desenvolvidos, melhor será a eficiência do processo (HUANG; OSTENSEN; HILL, 2000; MAHESHWARI; BALAKOTIAH, 2013).

Outro tratamento de acidificação usado para mitigar essas incrustações é a injeção de ácido acético. O raio dos *wormholes* neste processo é maior do que ao usar acidificação por HCl e a taxa de injeção também é relativamente mais pequena. Enquanto que a injeção de um ácido acético é benéfica para elevadas temperaturas, o HCl é o ácido adequado para baixas temperaturas (HUANG; OSTENSEN; HILL, 2000).

Como alternativas para acidificações convencionais como HCl ou orgânica, são introduzidos os agentes quelantes como fluidos estimuladores para eliminar os problemas associados com HCl e ser usados no campo para estimular os fluidos das areias e rochas carbonatadas; como exemplo, estão o EDTA (ácido etilenodiamínicotetracético) e o HEDTA (ácido hidroxietilenodiamínicotetracético). Estes agentes podem ser injetados a uma taxa baixa e ser adsorvidos no poço. Recentes estudos mostraram o uso de um agente quelante GLDA (ácido glutâmico) para estimular poços de injeção d'água do mar sem o uso de *coiled tubing* removendo o dano da formação, restaurando a injetividade, e evitando o uso de aditivos como os inibidores de corrosão (MOHAMED et al., 2016).

### 2.3.2.2 Parafinas

A acumulação das parafinas no transporte de tubos e equipamentos são um problema velho e custoso na indústria petroleira. Várias abordagens foram empreendidas para resolver ou manejar esse problema. Este inclui métodos mecânicos, térmicos, químicos ou a combinação deles. O uso de químicos (solventes, dispersantes e inibidores) está recebendo uma considerável atenção para controlar as parafinas (FERWORN; HAMMAMI; ELLIS, 1997).

Existem diferentes maneiras para controlar a gelificação ou deposição das parafinas (ADDISON, 1984; BERNADINER, 1993; KELLAND, 2009):

- Quando o óleo contém uma alta proporção de componentes asfálticos, há uma redução significativa de deposição parafínica.
- Métodos térmicos como aquecedores de fundo de poço, óleo quente, água quente, e isolamento de linhas de fluxo para manter os fluidos transportados acima da temperatura de deposição de parafinas.
- Misturar o óleo pesado que contém parafina com um diluente, é aplicado para evitar problemas de parafinas nas tubulações.
- Remoção mecânica: se pode dar por meio do uso de *piggs*<sup>6</sup> nas linhas de transporte, que em conjunto com tratamentos de inibição, podem reduzir a taxa de deposição parafínica e suavizar as parafinas depositadas. Outra remoção pode ser feita pelo uso de fios cortadores através do poço, mas é um método ineficiente pois deixa bastante quantidade parafínica remanente no poço e precisa de um fechamento prolongado deste. Além do uso de *piggs* e os fios cortadores, estão os *scrapers*<sup>7</sup>, as linhas plásticas ou pistões revestidos de plástico.
- Esfriar um pouco o óleo parafínico o mais rápido possível, precipitando assim a parafina no volume de líquido, tanto quanto possível, em vez de nas paredes do tubo. Eventualmente, toda a parafina se formará em partículas de transporte dispersas com um pouco ou não de deposição nas paredes do tubo.
- Usar ácidos orgânicos pois têm a habilidade de dispersar a parafina aumentando a solubilidade dos fluidos produzidos. O uso de enzimas foi estudado para sua aplicação em transporte submarino de petróleo.
- Uso de inibidores de parafinas, depressores de ponto de fluidez (PPDs), dispersantes, demulsificantes, dissolventes, surfactantes ou biosurfactantes.

Para remover a deposição parafínica, se avaliaram os seguintes métodos:

<sup>6</sup> São cilindros de limpeza do tamanho interno do tubo enviado para realizar operações de limpeza. Informação verbal fornecida por González na palestra de facilidades de superfície na Colômbia, em 2016.

<sup>7</sup> É um dispositivo com aletas insertados na linha de condução com fins de limpeza. A pressão exercida pelo óleo pua o depurador ao longo da tubulação para limpar e retirar o óxido, as parafinas, ou as incrustações (SCHLUMBERGER, 2016).

#### 2.3.2.2.1 Óleo quente

Processo usado para derreter e dissolver os depósitos parafínicos. O óleo produzido é aquecido a uma temperatura de poço acima do ponto de fusão da parafina e logo é circulado através do anular do poço retornado a um sistema de aquecimento do óleo através da tubulação de produção. A distância entre as moléculas determina a quantidade de calor requerido para derreter o peso molecular específico da parafina. À medida que o óleo entra em contato com o *casing* ou o *tubing*, muito calor é transferido a estas superfícies e as parafinas de baixo peso molecular são derretidas e transportadas através do poço.

É um método custoso já que o óleo deve ser colocado através de um aquecedor junto com um demulsificador para facilitar a remoção dos sólidos e a água. Ademais, não é usado em linhas de fluxo submarinas e pode ser uma técnica perigosa para poços produzindo óleo que têm baixo ponto flash; e finalmente, sua solvência e calor são efetivas se a quantidade usada é usada para derreter a parafina presente (BECKER, 2000; KELLAND, 2009).

A combinação de água quente com surfactantes é uma alternativa para o uso do óleo quente. Como a água quente não prove a solvência do óleo, são usados pacotes de surfactantes para dispersar as moléculas de parafina na fase d'água (BECKER, 2000).

#### 2.3.2.2.2 Tratamentos termoquímicos

Consistem em gerar calor in situ por meio de uma reação química entre dois sais nitrogenados, que entre outros, pode ser cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) e nitrito de sódio ( $\text{NaNO}_2$ ) para assim derreter os depósitos parafínicos. O processo termoquímico mais promissor é a decomposição catalisada por ácido de nitrito de amônio gerado in situ.

O conceito se basear nas ações simultâneas do aumento de temperatura do fluido, à turbulência interna durante o fluxo, e à integração do solvente orgânico ao depósito. Além de combinar o calor, a solvência e a agitação; o tratamento é vantajoso já que pode ser efetuado in situ nas linhas submarinas, o que significa que não precisa de puxa-as desde o fundo.

A reação de ácido de nitrito de amônio é a base para uma serie de embalagens termoquímicos utilizados dentro do poço como nos sistemas submarinos para remover depósitos de parafinas (KELLAND, 2009; KHALIL et al., 1994).

### 2.3.2.2.3 Dispersantes e solventes parafínicos

Os dispersantes e solventes são usados para remover as parafinas que já estão depositadas e também podem ser usados para evitar a gelificação do inibidor de parafinas em climas frios.

Os solventes mais usados são aromáticos como tolueno, xileno, ciclopentano, ciclohexano e, misturas com gasóleo. Um estudo de laboratório sugeriu o uso de xileno quente pois este tem o maior benefício potencial de remoção de parafinas. Os aromáticos são classificados como poluentes marinhos, está se pesquisando um solvente “verde” que ajude com a remoção parafínica. Além disso, os solventes que reduzem o tamanho e número de cristais formados a baixas temperaturas, também permitem que os cristais se dissolvam a essas temperaturas (FERWORN; HAMMAMI; ELLIS, 1997; KELLAND, 2009; McCLAFILIN; WHITFILL, 1984).

### 2.3.2.2.4 Inibidores parafínicos

Os inibidores parafínicos, combinados com as moléculas de parafina no óleo, são usados para prevenir a gelificação e deposição parafínica; e, para prevenir que os cristais parafínicos formem estruturas maciças de rede cristalina que possam obstruir tubos ou equipamentos. Os químicos que afetam o WAT são esses inibidores, que se dividem em modificadores e deformadores de cristal evitando que estes cristais se aglomerem e depositem. Estes modificadores de cristais têm um melhor desempenho em situações livres ou baixo teor d'água; e são materiais poliméricos tais como aditivos de polietileno, copolímero éster e polímeros derivados de hidrocarbonetos.

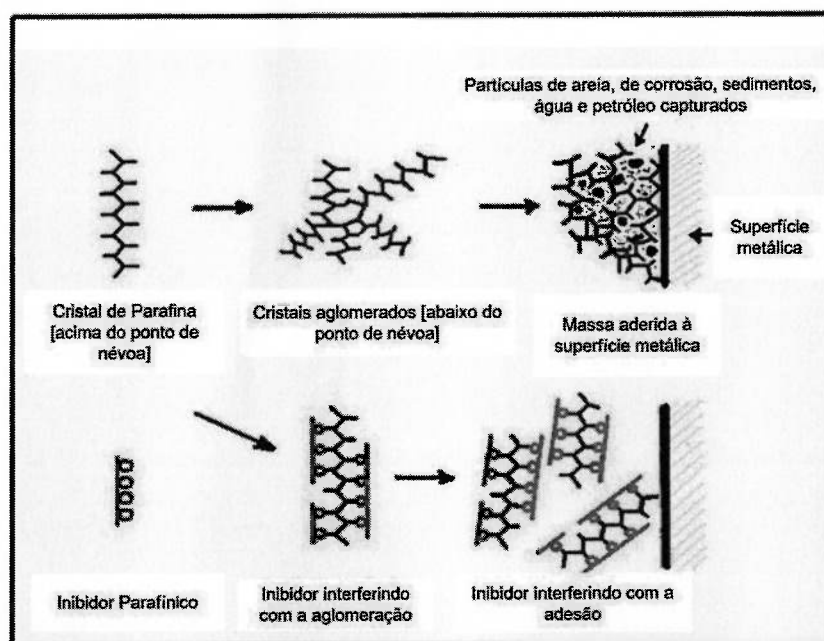


Figura 9 – Efeito do inibidor de parafina (ALLEN; ROBERTS, 1997)



Várias aplicações com os inibidores parafínicos não previnem totalmente a deposição parafínica na linha de fluxo, mas podem reduzir a frequência de uso de tratamentos de remoção parafínica (BILDERBACK; McDOUGALL, 1969; FERWORN; HAMMAMI; ELLIS, 1997; KELLAND, 2009; McCLAFILIN; WHITFILL, 1984).

#### 2.3.2.2.5 Depressores do ponto de fluidez

Os depressores do ponto de fluidez, também chamados melhoradores de fluxo, são químicos de materiais poliméricos que afetam o ponto de fluidez das parafinas interferindo com o processo de cristalização das parafinas e evitando sua gelificação durante um fechamento do poço. Em clima frio, a altas concentrações, podem ser difíceis de manejar devido a sua alta temperatura de solidificação. Os polímeros PPDs mais efetivos apresentam solubilidade limitada em solventes orgânicos e, portanto, devem ser usadas grandes quantidades de solventes (KULKARNI; LYER, 2005; POTISEK et al., 2015).

Compostos tais como naftenos alquilos e algumas resinas eram utilizados como depressores para transporte por tubulações antes de começar o uso de polímeros. Estes polímeros atualmente usados são polímeros sem cinza tais como os naftenos alquilados, ésteres alquilados, polímeros de etileno, copolímeros ou polímeros ramificados com grupos alquilo. Às vezes, é usada a emulsão óleo em água para evitar que as parafinas se gelifiquem ou permitam que mais de um produto químico de produção seja implantado na mesma linha (KELLAND, 2009; KULKARNI; LYER, 2005).

Os tratamentos químicos de deposição parafínica são abordagens provisórios ou paliativos que funcionam esporadicamente. O problema se torna particularmente difícil porque os depósitos de parafina variam significativamente de reservatório a reservatório. Os produtos químicos que são eficazes em um campo de produção nem sempre são aplicáveis em outros reservatórios, e mesmo em vários poços do próprio reservatório.

É necessário realizar ensaios prévios em laboratórios e analisar vários solventes químicos, inibidores ou dispersantes para os fluidos parafínicos; ademais que um estudo da concentração e análise composicional dos inibidores ajuda a determinar o tipo de químico mais efetivo para cada tipo de fluido (FERWORN; HAMMAMI; ELLIS, 1997).

Uma técnica eficaz, baseada num sistema gerador de nitrogênio (SGN), também é uma alternativa para remoção de parafinas. O SNG é um processo termoquímico, capaz de gerar altas temperaturas localizadas (GONZALES, 2005).

### 2.3.2.3 Hidratos

Para prevenir a deposição dos hidratos existem diferentes métodos, tais como (AARSETH; MARITIME, 1997; BELTRÃO, et al., 2009; GYLLENHAMMAR et al., 2015; KELLAND, 2009):

- Despressurização da linha de fluxo permitindo uma redução adicional do ponto de congelamento do hidrato. Para águas profundas, baixar a pressão não é viável devido à pressão hidrostática d'água causando que os fluidos chegassem à região de formação de hidratos.
- Manter a temperatura acima da temperatura de equilíbrio do hidrato no sistema de pressão por meio de retenção passiva ou ativa de calor.
- Isolamento térmico ou aquecimento elétrico nas linhas de fluxo.
- Enterrar o tubo por meio do uso de um material de isolamento que mantém a temperatura do fluido acima da capa termodinâmica de hidrato, ou um vácuo ao redor do tubo. Este método é um método custoso e não trabalha em situações de fechamento prolongadas devido à grande área de superfície.
- Separar a água (desidratação).
- Usar uma série de linhas de fluxo iguais e paralelas para conseguir uma despressurização mais efetiva para potenciais *plugs* de hidratos, e para efetuar um *pigging*; por meio de injeção d'água ou óleo quente.
- Conversão d'água em partículas de hidrato transportáveis sem o uso de produtos químicos.
- Injeção contínua de tratamentos químicos para reduzir o congelamento do hidrato. Esses tratamentos são realizados por meio de inibidores termodinâmicos de hidratos (THI); inibidores cinéticos de hidratos (KHI); e, antiaglomerantes (AA).

#### 2.3.2.3.1 Inibidores termodinâmicos de hidratos

Os inibidores termodinâmicos de hidratos, também chamados anticongelantes de hidratos, são os químicos mais usados para prevenir a formação de hidratos e derreter os hidratos previamente depositados. Tohidi<sup>8</sup> (2012 apud ZHAO et al., 2015, p. 2) cita que os THIs podem deslocar a zona de estabilidade de hidrato para condições de altas pressões e baixas temperaturas, resultando em condições em que a pressão e temperatura estão fora da zona de estabilidade de hidrato criando rango menor de formação do hidrato durante as operações (KELLAND; SVARTAAS; DYBVIK, 1994; WILLIAMS et al., 2016).

São adicionados em concentrações muito altas, em alguns casos, um ou dois barris por barril de água. Os mais comuns são álcoois, glicóis e sais (como clorato de sódio, clorato de cálcio e potássio). O metanol, MEG, e etilenglicol são amplamente

---

<sup>8</sup> TOHIDI, B. et al. Do we have a New Solutions to the Old Problem of Gas Hydrates?. Energy Fuels. 2012.

usados para proteger a formação de hidratos na produção, no *workover* e, nas operações de processos. Além do dietilenglicol, outro químico usado é o trietilenglicol (TEG) que adsorve a água nas linhas de fluxo de gás e nas facilidades de superfície. Os sais são usados nos fluidos de perfuração para suprimir a formação de hidratos; e às vezes, são utilizados junto como os glicóis. Os sais de haleto são menos adequados para injeção em linhas de produção devido às altas concentrações necessárias, à incompatibilidade d'água produzida (para sais de cálcio) e ao potencial de corrosão (KELLAND, 2009; WILLIAMS et al., 2016; ZHAO et al., 2015).

A injeção de MEG antes do sistema de produção em fundo do poço não é prática se o sistema conta com uma unidade de separação e reinjeção d'água, porque o ideal seria recuperar o MEG injetado sem perdê-lo no reservatório.

Um processo de remoção d'água do gás no fundo marinho pode potencialmente excluir a necessidade de injetar MEG. Neste processo, o ponto de orvalho do gás seria reduzido o suficiente para assegurar que não se forme água líquida ou hidratos nos tubos até a costa, evitando a corrosão e a obstrução causada pelo hidrato (GYLLENHAMMAR et al., 2015).

Enfim, os THIs ainda são usados para fechamentos de poço prolongados e arranques de poços frios; além de que é importante ter a quantidade correta de THI pois uma dose incorreta poderia incrementar a formação potencial de obstrução (FROSTMAN, 2000; KELLAND, 2009).

#### 2.3.2.3.2 Inibidores cinéticos de hidratos

Os KHIs são inibidores de hidratos de baixa dose que afetam a termodinâmica do sistema. Sua função é retardar a nucleação do hidrato de gás e o crescimento de cristais. Aumentando a concentração de KHIs, o tempo de formação de cristais de hidratos também aumentará. Têm como principais componentes polímeros solúveis em água, frequentemente com moléculas orgânicas pequenas adicionadas como melhoradoras de desempenho (ALAPATI et al., 2010; WILLIAMS et al., 2016).

Estes inibidores têm duas características chaves: a primeira é que o polímero precisa de grupos funcionais (usualmente os grupos de amidas) que liguem o hidrogênio às moléculas d'água ou à superfície da partícula de hidrato de gás. E a segunda característica é a presença de um grupo hidrofóbico adjacente ou ligado diretamente a cada grupo de amida (KELLAND, 2009).

O desempenho dos polímeros de KHI se vê consideravelmente reduzido pela presença de certos inibidores de corrosão e formação de hidratos, já que podem impactar negativamente o desempenho destes e vice-versa. (ALAPATI et al., 2010; MENENDEZ et al., 2014).

Os KHIs não são aplicados para grandes distancias onde a maioria dos tubos estão em profundidades de agua fria, nem em campos ultraprofundos já que as forças dirigentes e as pressões são altas. Tem um uso geralmente limitado por temperaturas de sub-esfriamento máximas de 9-10 °C para um requisito de tempo de espera de dias (GYLLENHAMMAR et al., 2015; WEBBER et al., 2013).

O uso de KHI reduz significativamente o transporte, a armazenagem, desafios associados aos grandes volumes de inibidores termodinâmicos requeridos para operações; e, torna a produção maior para grandes distâncias por meio de poços interconectados. Ademais, no transporte submarino multifásico, permitem que os fluidos produzidos sejam transportados para as instalações do processo antes de que ocorra a formação e deposição de hidrato de gás na linha. (KELLAND, 2009; WEBBER et al., 2013).

#### 2.3.2.3.3 Antiaglomerantes

Os AAs são inibidores de hidratos de baixa dose com moléculas baseadas de surfactantes que permitem que os hidratos sejam formados, mas que os cristais de hidrato no óleo não se dispersem ou aglomerem acumulando-se em grandes massas (ALAPATI et al., 2010). Estes inibidores causam que os hidratos formem cristais pequenos sem ficar juntos, assegurando que exista fluido suficiente para suspender as partículas de hidrato. A viscosidade do fluido permanece baixa, permitindo aos hidratos ser transportados ao longo dos fluidos produzidos (FROSTMAN, 2000; GYLLENHAMMAR et al., 2015).

Se dividem em duas classes: AAs de produção ou tubo, que não podem ser usadas em campos de gás pois requerem de uma fase de hidrocarboneto líquido; e, AAs de gás-poço que dispersam as partículas de hidrato num excesso d'água<sup>9</sup> (KELLAND, 2009).

Os AAs podem executar-se em altos sub-resfriamentos que os KHIs e por essa razão, são ideais para aplicações ultraprofundas além de que não são influenciados pela presença de inibidores de corrosão (ALAPATI et al., 2010; GYLLENHAMMAR et al., 2015).

#### 2.3.2.4 Asfaltenos

Para prevenir a deposição por asfaltenos, o primeiro que se deve fazer é controlar as condições de operação, iniciando com um estudo para ter conhecimento do comportamento da deposição por asfaltenos. Medidas como análise SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos), conteúdo de asfaltenos ou a pressão

---

<sup>9</sup> O corte de água tem que ser aproximadamente 50% porque de outro modo, a lama de hidrato se tornará viscosa para transportar (KELLAND, 2009).

inicial de asfaltenos (AOP) são exemplos de estudos (ALBANNAY; MASUZAWA; DABBOUK, 2010).

Algumas técnicas são implementadas para controlar os asfaltenos:

- Trabalhos de remoção e limpeza frequente de poço por cabos elétricos, *scrapers* ou cortadores.
- Circulação de solventes através dos tubos de poço. Este método tem uma limitada aplicabilidade devido aos custos, problemas ambientais e riscos de segurança por inflamabilidade. Geralmente, são usados xileno e tolueno como métodos efetivos para dissolver a deposição.
- Manipular a temperatura, a pressão ou o fluxo, minimiza possivelmente, a ocorrência de condições que promovam a deposição de asfaltenos.
- Limpeza química dos equipamentos de superfície e poço usando métodos de *wireline* ou a abertura dos separadores.
- Usar fluxos mais altos para corroer os depósitos.
- Manipular as condições de operação, mas são necessários testes de laboratório especializados e ferramentas apropriadas para obter as condições de instabilidade dos asfaltenos.

No entanto, essas operações são frequentes e os asfaltenos um pouco depois se depositam de novo (ALBANNAY; MASUZAWA; DABBOUK, 2010; BERNADINER, 1993; DARABI; SEPEHRNOORI, 2015).

Para evitar a deposição de asfaltenos, é feito uso de dois classes de aditivos: os dispersantes (AD) e os inibidores de asfaltenos (AI).

#### 2.3.2.4.1 Dispersantes de asfaltenos

Os ADs são surfactantes poliméricos que reduzem o tamanho de partícula de asfaltenos floculados mantendo-os em suspensão no óleo impedindo sua precipitação. Para mais, outro benefício de usar os dispersantes é a eficiência demulsificadora que provem (MANEK, 1995; SCHANTZ; STEPENHSON, 1991).

Os ADs são aplicados em tratamentos contínuos ou de *batch downhole* prevendo a deposição nas linhas de produção e *tubing*, incrementando as taxas de produção e diminuindo o tempo de inatividade dos poços. Também são aplicados para tratamentos de *squeeze*; para limpeza de poços de injeção d'água resultando em uma diminuição de pressão de injeção e aumentando a produção de óleo; e, para limpeza de tanques removendo os sólidos depositados. Estudos mostraram que a quantidade de deposição por asfaltenos diminui, mas não prevê a precipitação destes (DARABI; SEPEHRNOORI, 2015; MANEK, 1995).

Os ADs monoméricos podem ser resumidos da seguinte forma: aromáticos do grupo alquilo de baixa polaridade, ácidos alquilarilo – sulfônicos, ésteres fosfóricos e ácidos fosfocarboxílicos, sarcosinas, ácidos etercarboxílicos, entre outros. Os ácidos alquilarilo – sulfônicos como o Sulfonato de dodecilbenzeno (DDBSA) é usado na indústria, tanto em *upstream* como nas refinarias. Outros surfactantes como produtos de alquilfenóis e amidas/imidas também são usados (KELLAND, 2009).

#### 2.3.2.4.2 Inibidores de asfaltenos

A precipitação/deposição de asfaltenos ocorre quando os fluidos produzidos não são quimicamente tratados (YEN; YIN, 2001), por essa razão, é injetado um inibidor de asfalto através do tubo para dentro os hidrocarbonetos sendo um método efetivo para prevenir a precipitação e deposição dentro das tubulações de produção e *topsides* (LEONARD et al., 2013). Os Als são resinas que proporcionam inibição real na medida em que impedem a agregação de moléculas de asfaltenos, alterando o início da pressão de floculação destes; por essa razão, são aplicados acima da pressão do ponto de bolha (KELLAND, 2009).

Os Als mais usados são aqueles baseados em surfactantes poliméricos de alto peso molecular que impedem a acumulação de moléculas de asfaltenos. Estes surfactantes têm bastantes grupos polares os quais cada um deles pode interatuar com um asfalto monômero. Uma forte ligação é um requisito entre o inibidor e as moléculas de asfalto para um bom desempenho. Os grupos ácidos usualmente usados para inibidores poliméricos de asfaltenos são os grupos de ácido carboxílico (KELLAND, 2009).

Os Als têm um esqueleto de carbono polimérico com vários grupos polares que podem interagir com moléculas de asfalto através de ligações eletrônicas, hidrogênio e dipolo-dipolo. Os Als podem atuar como ADs já que podem adsorver as partículas de asfaltenos anteriormente depositadas (RAMOS; DELGADO; MOHAMED, 1997; WANG et al., 2015).

Uma injeção contínua de AI em fundo de poço consiste em que o poço é re-completado com um tubo capilar que injetará continuamente o inibidor de modo que o inibidor se possa misturar com o fluido e se mover através da tubulação. As injeções contínuas de inibidores de asfaltenos podem ser custosas, por isso os inibidores também podem ser injetados por método de *squeeze* (LEONARD et al., 2013). Para um inibidor *squeeze*, o fluido inibidor deve ser comprimido na formação através do poço de produção, esperando que este se dissipe gradualmente com o fluido do reservatório à medida que o poço retome a produção (ALBANNAY; MASUZAWA; DABBOUK, 2010).

### 2.3.2.5 Soluções químicas para garantia de fluxo usados no Pré-sal

Ao ser o óleo do Pré-sal relativamente parafínico, é necessária a implementação de novos cenários para o desenvolvimento de técnicas que possam controlar as deposições e incrustações.

Dados de produção, pressão de fundo de poço, e monitoramentos são essenciais para diagnosticar depósitos orgânicos ou inorgânicos. Além disso, são efetuados *screening* laboratoriais completos para identificar o inibidor mais adequado para cada um dos óleos dos reservatórios devido a sua composição (BELTRÃO et al, 2009).

Devido a tratamentos químicos insatisfatórios enquanto a controle de deposição parafínica, surgem oportunidades para desenvolver métodos que permitam que o óleo flua após uma deposição parafínica controlada pois esta ocorre lenta a comparação de uma formação de hidratos. Resultados de laboratório mostraram que o uso de Antiaglomerantes e a injeção de metilenglicol para a formação de hidratos é ótimo devido a suas efetividades em condições de águas profundas (FROSTMAN, 2000; GYLLENHAMMAR et al., 2015). Enquanto a incrustação por carbonato de cálcio, é fundamental injetar continuamente inibidores para evitar essa deposição no poço (BELTRÃO et al, 2009).

Nas condições do Pré-sal brasileiro, qualquer produto químico que tenha a tendência de elevar o pH do sistema é um potencial agente de causa de incrustação por precipitação de carbonatos e esta questão deve ser levada em consideração quando da aplicação dos mesmos (TAYLOR et al., 2015).

### 3. DISCUSSÃO

As áreas do Pré-sal brasileiro vêm exigindo o desenvolvimento de novas tecnologias devido às condições severas presentes, que impõe desafios relacionados com corrosão e questões de garantia de fluxo, como deposição de parafinas, hidratos, asfaltenos e incrustação inorgânica.

Estas questões podem ocasionar falhas em equipamentos submarinos, obstrução nas linhas de fluxo ou nos tubos de produção; por isso, uma solução para estes problemas é o uso de produtos químicos como os inibidores, sequestrantes dispersantes ou solventes.

Com o propósito de prevenir a corrosão, se está implementando o cladeamento nos equipamentos submarinos com CRA para uma maior resistência nas superfícies metálicas das tubulações. Nos casos mais severos de meio corrosivo, as ligas CRA também são consideradas. Além disso, inibidores de corrosão formadores de filme fornecem proteção adicional, mas como são baseados em derivados nitrogenados ou aromáticos, tendem a ocasionar contaminação no ambiente marinho. Como o Pré-sal apresenta desafios na remoção eficiente do  $H_2S$ , o uso de sequestrantes baseados em glicóis, aldeídos ou derivados nitrogenados, são considerados para mitigar esse problema.

Para as questões de garantia do fluxo no Pré-sal brasileiro, soluções mecânicas como limpezas frequentes com o uso de *piggs* ou *scrapers* são uma operação de manutenção. As incrustações por carbonato de cálcio podem ser atingidas com a injeção de acidificantes ou sequestrantes como o EDTA; o uso de antiaglomerantes ou injeção de MEG são utilizados para prevenir a formação de hidratos; para as parafinas são injetados solventes que têm como base aromáticos tais como xileno ou polímeros; e, para os asfaltenos um produto químico usado é os surfactantes poliméricos.

Alguns produtos químicos que são usados, estão baseados em aromáticos que podem ser poluentes com o ambiente marinho; por conseguinte, devem-se realizar pesquisas para tentar implementar um produto químico mais amigável. Igualmente, estudos detalhados e procedimentos de teste devem-se realizar continuamente para conhecer a janela de operação, as condições dos equipamentos, e para conseguir combinar alguns produtos químicos a razão de incrementar o desempenho e efetividade destes.

No caso do Pré-sal brasileiro, para injetar qualquer produto químico ao sistema, é necessário a realização de testes de compatibilidade, principalmente para verificar a interação destes com a água produzida, de alta salinidade. Em especial, qualquer produto químico que tenha a tendência de elevar o pH do sistema é um potencial agente de causa de incrustação por precipitação de carbonatos o que é o caso dos compostos nitrogenados, incluindo alguns inibidores de corrosão e sequestrantes de  $H_2S$ .



#### 4. CONCLUSÕES

Devido à profundidade dos reservatórios do Pré-sal e às condições de temperatura, pressão e presença de altos teores de  $\text{CO}_2$ , existem questões relacionadas com a corrosão dos equipamentos e com a precipitação por carbonatos, parafinas, asfaltenos e hidratos que se podem depositar e causar incrustações nos revestimentos, tubos de produção e demais equipamentos dentro do poço e em superfície.

Algumas soluções químicas podem ser adotadas para mitigar estes problemas. Entretanto, para injetar qualquer produto químico ao sistema, é necessário a realização de testes de compatibilidade, principalmente para verificar a interação destes com a água produzida, de alta salinidade. A realização estrita desses testes é por causa da potencialidade de elevação do pH do sistema gerando incrustações por precipitações de carbonatos. Alguns produtos químicos tais como aqueles baseados em derivados nitrogenados (por exemplo, o uso de aminas ou poliaminas) ou de alguns inibidores de corrosão (formadores de filme) e o uso de sequestrantes de  $\text{H}_2\text{S}$  são os causantes desse problema.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AARSETH, F.; MARITIME, A. **Use of Electrical Power in Control of Wax and Hydrates**. In: Offshore Technology Conference. OTC 8541. Houston, Texas, 1997.
- AAS, N. et al. **Mass Balance of Production Chemicals**. In: Society of Petroleum Engineers. SPE 74083. Kuala Lumpur, Malaysia, 2002.
- ADDISON, G. E. **Paraffin Control More Cost-Effective**. In: Society of Petroleum Engineers. SPE 13391. Charleston, West Virginia, 1984.
- ALAPATI, R. et al. **Proper Selection of LDHI for Gas-Condensate Systems, in the presence of Corrosion Inhibitors**. In: Offshore Technology Conference. OTC 20896. Houston, Texas, 2010.
- AL-SHAMARI, A. R. et al. **Choking of Oxygen Scavenger Injection Quills**. In: NACE International. Paper No. 3837. San Antonio, Texas, 2014.
- ALBANNAY, A.; MASUZAWA, T.; DABBOUK, C. **Alternative Methods in Preventing Asphaltene Deposition**. In: Society of Petroleum Engineers. SPE 137556. Abu Dhabi, UAE, 2010.
- ALLEN, T. O.; ROBERTS, A. P. **Production Operation: well completions, workover, and stimulation**. 4th Ed. 1997. p. 1-10.
- ANDRADE, A. M. T et al. **Offshore Production Units for Pre-Salt Projects**. In: Offshore Technology Conference. OTC-25691-MS. Houston, Texas, 2015.
- ARNOLD, K.; STEWART, M. **Surface Production Operations: Design of Oil Handling Systems and Facilities**. 3rd Ed. Elsevier Science Limited, Burlington, 2008. 672 p.
- BAFFOE, J. et al. **Modeling of Microbial Induced Corrosion on Metallic Pipelines Resulting from Biomethane and the Integrity Impact of Biomethane on Non-Metallic Pipelines**. Gas Technology Institute. 2012. 1937 p.
- BARKER, K. M. et al. **Paraffin Problem in Gas Systems**. In: Society of Petroleum Engineers. SPE 84827. Pittsburgh, Pennsylvania, 2003.
- BARMATOV, E.; HUGHES, T.; NAGL, M. **Performance of Organic Corrosion Inhibitors on Carbon Steels and High Alloys in 4M hydrochloric acid**. In: NACE International. Paper No. 5893. Houston, Texas, 2015.
- BECKER, J. P. **Oilfield Paraffin Treatments: Hot Oil and Hot Water Compared to Crystal Modifiers**. In: Society of Petroleum Engineers. SPE 63123. Dallas, Texas, 2000.
- BEECH, I. B.; SUNNER, J. **Biocorrosion: towards understanding interactions between biofilms and metals**. In: Elsevier Science Limited. EE.UU., 2004. Disponível em: <[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)>.

- BELTRÃO, R. L. C. et al. **Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-Salt Cluster, Santos Basin, Brazil.** In: Offshore Technology Conference. OTC 19880. Houston, Texas, 2009.
- BERN, P. A.; WITHERS, V. R.; CAIRNS, R. J. R. **Wax Deposition in Crude Oil Pipelines.** In: European Offshore Petroleum Conference and Exhibition. EUR 206. London, England, 1980.
- BERNARDINER, M. G. **Advanced Asphaltene and Paraffin Control Technology.** In: Society of Petroleum Engineers. SPE 25192. New Orleans, EE.UU., 1993.
- BERRIDGE, D. R. **Corrosion – Resistant Alloy Cladding of Subsea Components.** In: Offshore Technology Conference. OTC 21973. Houston, Texas, 2011.
- BEZERRA, M. C. M.; ROSÁRIO, F. F.; ROSA, K. R. S. A. **Scale Management in Deep and Ultradeep Water Fields.** In: Offshore Technology Conference. OTC 24508. Rio de Janeiro, Brazil, 2013.
- BILDERBACK, C. A.; McDOUGALL, L. A. **Complete Paraffin Control in Petroleum Production.** In: Society of Petroleum Engineers, 1969.
- BISCHOFF, C. et al. **Development, Test and Offshore Use of a Fouling Repellent Coating for Plate Heat Exchangers.** In: Society of Petroleum Engineers. SPE-169195-MS. Bergen, Norway, 2014.
- BOGGS, S. Jr. **Petrology of Sedimentary Rocks.** 2nd Ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2009, 595 p.
- BROWN, L. D. **Flow Assurance: A  $\pi^3$  Discipline.** In: Offshore Technology Conference. OTC 14010. Houston, Texas, 2002.
- BROWN, W. Y. **Prevention and Removal of Paraffin Accumulations.** Tenth Mid-Year Meeting. Fort Worth, Texas, 1940.
- CARDOSO, C. B., ALVES, I. N., RIBEIRO G. S. **Management of Flow Assurance Constraints.** In: Offshore Technology Conference. OTC 15222. Houston, Texas, 2003.
- CARPENTER, A. B. **Origin and Chemical Evolution of Brines in Sedimentary Basins.** In: Society of Petroleum Engineers. SPE 7504. Houston, Texas, 1978.
- CEZAR, A. S. P. et al. **Subsea Solutions in the Pre-Salt Development Projects.** In: Offshore Technology Conference. OTC-25773-MS. Houston, Texas, 2015.
- COMPTON, K. G.; LEE CRAIG, H. **Cathodic Protection of Offshore Structures.** In: Offshore Technology Conference. OTC 1271. Dallas, Texas, 1970.
- CONGER, H. C. **Evaluation of Oxygen Corrosion in Waterflood and Disposal Water Systems.** In: Society of Petroleum Engineers. SPE 1775. Dallas, Texas, 1967.

- COSTA, C. T. et al. **Brazilian Pre-Salt: An Impressive Journey from Plans and Challenges to Concrete Results**. In: Offshore Technology Conference. OTC-25710-MS. Houston, Texas, 2015.
- CRABTREE, M. et al. La lucha contra las Incrustaciones – Remoción y Prevención. **The BP Technology Magazine**, p. 30-32, 1998.
- DARABI, H.; SEPEHRNOORI, K. **Modeling and Simulation of Near-Wellbore Asphaltene Remediation Using Asphaltene Dispersants**. In: Society of Petroleum Engineers. SPE-173284-MS. Houston, Texas, 2015.
- DOUGHERTY, J. A. **Controlling CO<sub>2</sub> Corrosion with Inhibitors**. In: NACE International. Paper No. 15. Houston, Texas, 1998.
- ELLISON, B. T. et al. **The Physical Chemistry of Wax, Hydrates, and Asphaltene**. In: Offshore Technology Conference. OTC 11963. Houston, Texas, 2000.
- FEDOROV, K. M.; SMIRNOV, A. S.; KREMLEVA, T. A. **Carbonate Acidizing: Conjunction of Macro and Micro Scale Investigations**. In: Society of Petroleum Engineers. SPE 136409. Moscow, Russia, 2010.
- FERWORN, K. A.; HAMMAMI, A.; ELLIS, H. **Control of Wax Deposition: An Experimental Investigation of Crystal Morphology and an Evaluation of Various Chemical Solvents**. In: Society of Petroleum Engineers. SPE 37240. Houston, Texas, 1997.
- FLEMING, F. et al. **Lessons Learned on Wax Issues from Deep Offshore Brazil**. In: Offshore Technology Conference. OTC 24531. Rio de Janeiro, Brazil, 2013.
- FROSTMAN, L. M. **Anti-Agglomerant Hydrate Inhibitors for Prevention of Hydrates Plugs in Deepwater Systems**. In: Society of Petroleum Engineers. SPE 63122. Dallas, Texas, 2000.
- GONZALES, P. E. **Monitoração de Robô de Inspeção Interna de Oleodutos – GIRINO**. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2005, p. 29.
- GOODNIGHT, R. H.; BARRETT, J. P. **Oil-well Casing Corrosion**. Southwestern District, Division of Production. Worth, Texas, 1956.
- GYLLENHAMMAR, E. et al. **Deep Offshore Gas Fields: A New Challenge for the Industry**. In: Offshore Technology Conference. OTC-25802-MS. Houston, Texas, 2015.
- HUANG, T.; OSTENSEN, L.; HILL, A. D. **Carbonate Matrix Acidizing with Acetic Acid**. In: Society of Petroleum Engineers. SPE 58715. Lafayette, Louisiana, 2000.
- JAFFER, A.; FULMER, D.; ENSSLEN, J. **Recent Developments in Organic Oxygen Scavenger Technology**. In: NACE International. Paper No. 06687. Houston, Texas, 2006.

JENKINS, A. **Performance of High-Temperature, Biodegradable Corrosion Inhibitors**. In: NACE International. Paper No. 11272. Houston, Texas, 2011.

KAASA, O. **SYNERGI - Production Chemicals and Process Design**. In: Society of Petroleum Engineers. SPE 30434. Aberdeen, Scotland. 1995.

KAPUSTA, S.; et al. **The Impact of Oil Field Chemicals on Refinery Corrosion Problems**. In: NACE International. Paper No. 03649. Houston, Texas, 2003.

KELLAND, M. A. **Production Chemicals for the Oil and Gas Industry**. Ed: CRC Press, 2009. 437 p.

KELLAND, M. A.; SVARTAAS, T. M.; DYBVIK, L. A. **Control of Hydrate Formation by Surfactants and Polymers**. In: Society of Petroleum Engineers. SPE 28506. New Orleans, EE.UU., 1994.

KERR, O. O que é o Pré Sal. **Diário do Pré – Sal**, Brasil, 2009. Disponível em: <<https://diariodopresal.wordpress.com/o-que-e-o-pre-sal/>> Acesso em: 04 dez, 2016.

HESELMANS, J.; WOUTS, R. **Cathodic Protection of Stainless Steels and other Corrosion Resistant Alloys**. In: NACE International. C2012-0001401. Houston, Texas, 2012.

KHALIL, C.N. et al. **Thermochemical Process to Remove Paraffin Deposits in Subsea Production Lines**. In: Offshore Technology Conference. OTC 7575. Houston, Texas, 1994.

KINA, A. Y.; OLIVEIRA, A. P.; ANDRADE, G. **Ultradeepwater H<sub>2</sub>S Scavenger for Oil & Gas Production**. In: NACE International. Paper No. 5701. Houston, Texas, 2015.

KIRKPATRICK, A. et al. **Understanding the Impact of Field Development and Changing Fluid Compositions on Corrosion Inhibitor Selection and Performance**. In: Society of Petroleum Engineers. SPE-169613-MS. Aberdeen, Scotland, 2014.

KULKARNI, M. M.; LYER, K. **Effects of Pour-Point Depressants on Indian Crude Oils**. In: Society of Petroleum Engineers. SPE 95976. Dallas, Texas. 2005.

LEONARD, G. C. et al. **Novel Asphaltene Inhibitor for Direct Application to Reservoir**. In: Society of Petroleum Engineers. SPE 167294. Mishref, Kuwait, 2013.

MAHESHWARI, P.; BALAKOTIAH, V. **3-D Simulation of Carbonate Acidization with HCl: Comparison with Experiments**. In: Society of Petroleum Engineers. SPE 164517. Oklahoma, EE.UU., 2013.

MANEK, M. B. **Asphaltene Dispersants as Demulsification Aids**. In: Society of Petroleum Engineers. SPE 28972. San Antonio, Texas, 1995.

- MARTIN, R. L. **Corrosion Consequences of Oxygen Entry in to Sweet Oilfield Fluids**. In: Society of Petroleum Engineers. SPE 71470. New Orleans, Louisiana, 2001.
- McCLAFLIN, G. G.; WHITFILL, D. L. **Control of Paraffin Deposition in Production Operations**. In: Society of Petroleum Engineers. San Francisco, EE.UU., 1984.
- MENENDEZ, C. M. et al. **New Sour Gas Corrosion Inhibitor Compatible with Kinetic Hydrate Inhibitor**. In: International Petroleum Technology Conference. IPTC 17440. Doha, Qatar, 2014.
- MOHAMED MAHMOUD, K. Z. et al. **Stimulation of Seawater Injectors by GLDA (Glumatic-Di Acetic Acid)**. In: Society of Petroleum Engineers. SPE 172572. Manama, Bahrain, 2016.
- MORAIS, J. M. **Petróleo em Águas Profundas: uma história tecnológica da Petrobras na exploração e produção offshore**. Ipea: Petrobras, Brasília, 2013. 424p.
- PATTILLO, P. D.; RANKIN, T. E. **How Amoco solved casing design problems in the Gulf of Suez**. In: Petroleum Engineering International, 1981.
- PETROBRAS, RIMA. **Atividade de Producao e Escoamento de Petróleo e Gás Natural do Polo Pré-Sal da Bacia de Santos – Etapa 2**. Brazil, 2014.
- PIZARRO, J. O. S. A.; BRANCO, C. C. M. **Challenges in Implementing an EOR Project in the Pre-Salt Province in Deep Offshore Brasil**. In: Society of Petroleum Engineers. Muscat, Oman, 2012.
- POTISEK, S. et al. **High Active Aqueous-Based Pour Point Depressants and Wax Inhibitors**. In: Society of Petroleum Engineers. SPE-173799-MS. Woodlands, Texas, 2015.
- RAHMAN, S.S.; CHILINGARIAN G.V. **Casing Design Theory and Practice**. In: Elsevier Science Limited, 1995.
- RAMOS, A. C. S.; DELGADO, C. C.; MOHAMED, R. S. **Reversibility and Inhibition of Asphaltene Precipitation in Brazilian Crude Oils**. In: Society of Petroleum Engineers. SPE 38967. Rio de Janeiro, Brazil, 1997.
- ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. Ed: McGraw-Hill, 1999. 1128 p.
- SANDERS, J.; DENISE, T.; SHERMAN, R. **Are your Chemical Products Green? – A chemical Hazard Scoring System**. In: Society of Petroleum Engineers. SPE 126451. Rio de Janeiro, Brazil, 2010.
- SANTOS, B. G. **Corrosion and Fouling in Petrochemical Environments**. In: NACE International. Paper No. 09163. Calgary, Alberta, 2009.

SCHANTZ, S. S.; STEPHENSON, W. K. **Asphaltene Deposition: Development and Application of Polymeric Asphaltene Dispersants**. In: Society of Petroleum Engineers. SPE 22783. Dallas, Texas, 1991.

SCHLUMBERGER. Disponível em: <<http://www.glossary.oilfield.slb.com>>. Acesso em: 29 nov. 2016.

SCHREMP, F. W. **Corrosion Prevention for Offshore Platforms**. In: Society of Petroleum Engineers. 1984.

SONG, X. et al. **Studies on the impact of fluid flow on the microbial corrosion behavior of product oil pipelines**. In: Elsevier Science Limited. China, 2016. Disponível em: <[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)>.

SONKE, J.; REUS, J. A. M. **Selection and Implementation of New "Green" Corrosion Inhibitors for Existing Offshore Gas Production**. In: NACE International. Paper No. 5763. Houston, Texas, 2015.

SVENSSON, C. et al. **Update of Anodic Protection Systems in continuous digesters worldwide**. In: NACE International. Paper No. 05198. Houston, Texas, 2005.

TAYLOR, G. N. et al. **Development and Evaluation of a Novel, Rapid and Highly H<sub>2</sub>S Scavenger to meet the Challenges of Presalt Offshore Applications in Brazil**. In: Society of Petroleum Engineers. SPE-173754-MS. The Woodlands, Texas, 2015.

VIDELA H. A. et al. **Microbial Degradation of Film-Forming Inhibitors and Its possible effects on Corrosion Inhibition Performance**. In: NACE International. Paper No. 00386. Houston, Texas, 2000.

VILLARD, Y.; FAJARDO, F.; MILNE, A. **Enhanced Oil Recovery Using Innovative Asphaltene Inhibitors in East Venezuela**. In: Society of Petroleum Engineers. SPE-178980-MS. Lafayette, Louisiana, 2016.

VIRGONE, A. et al. **Continental Carbonates Reservoirs: The Importance of Analogues to Understand Presalt Discoveries**. In: International Petroleum Technology Conference. SPE 17013. Beijing, China, 2013.

WANG, M. et al. **Development and Evaluation of Non-Ionic Polymeric Surfactants as Asphaltene Inhibitors**. In: Society of Petroleum Engineers. SPE-173720-MS. Woodlands, Texas, 2015.

WANG, S.; CIVAN, F. **Preventing Asphaltene Deposition in Oil Reservoirs by Early Water Injection**. In: Society of Petroleum Engineers. SPE 94268. Oklahoma, EE.UU., 2005.

WEBBER, P. et al. **Development of a Novel Kinetic Hydrate Inhibitor and Corrosion Inhibitor Package for Wet Gas Application**. In: Offshore Technology Conference. OTC 24375. Rio de Janeiro, Brazil, 2013.

WILLIAMS, H. et al. **The Impact of Thermodynamic Hydrate Inhibitors MEG and Methanol on Scale Dissolver Performance.** In: Society of Petroleum Engineers. SPE-179864-MS. Aberdeen, Scotland, 2016.

WINNING, I. G.; TAYLOR, A.; RONCERAY, M. **Corrosion Mitigation – The Corrosion Engineers Options.** SPE 130299. Aberdeen, United Kingdom, 2010.

YEN, A.; YIN, Y. R. **Evaluating Asphaltene Inhibitors: Laboratory Test and Field Studies.** In: Society of Petroleum Engineers. SPE 65376. Houston, Texas, 2001.

ZHAO, X. et al. **Experimental Study on Methane Hydrate Inhibitors for Hydrate Control in Deep-sea Drilling.** In: International Ocean and Polar Engineering Conference. Big Island, Hawaii, 2015.

ZIOMEK-MOROZ, S.D. et al. **Applications of Intermittent Cathodic Protection for Control of Rebar Corrosion.** In: NACE International. Paper No. 02266. Houston, Texas, 2002.