



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0915984-3 B1



(22) Data do Depósito: 20/07/2009

(45) Data de Concessão: 10/03/2020

(54) Título: MÉTODO PARA A INIBIÇÃO DA CORROSÃO

(51) Int.Cl.: C23F 11/00; C23F 11/10; G01N 21/59; G01N 21/64; G01N 33/26; (...).

(30) Prioridade Unionista: 18/07/2008 GB 08 13278.9.

(73) Titular(es): LUX INNOVATE LIMITED.

(72) Inventor(es): DAVID BLUMER; CAMERON MACKENZIE; VJERA MAGDALENIC; ARTIN MOUSSAVI; MICHAEL JOOSTEN; MOHSEN ACHOUR.

(86) Pedido PCT: PCT GB2009001803 de 20/07/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/007397 de 21/01/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 18/01/2011

(57) Resumo: MÉTODO PARA A INIBIÇÃO DA CORROSÃO A presente invenção refere-se a um método para inibição da corrosão compreendendo as etapas de fornecimento de um fluido; adicionar um inibidor de corrosão compreendendo pelo menos um produto químico anfifílico ao fluido; e monitoramento da presença de micélios no fluido. Um método para a determinação da quantidade de inibidor de corrosão que seja suficiente para inibir a corrosão, um método para monitoração da atividade de um produto químico anfifílico e um sistema para a inibição da corrosão em um conduto são também reivindicados.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**MÉTODO PARA A INIBIÇÃO DA CORROSÃO**".

[001] A presente invenção refere-se a um método para a inibição da corrosão e a um método para monitorar a concentração eficaz do inibidor de corrosão em um fluido. A presente invenção está baseada no uso da formação de micélio como um indicador da concentração eficaz de inibidor de corrosão.

[002] Na indústria de petróleo e gás e na indústria petroquímica, os fluidos são comumente transportados e processados em tubos metálicos e canais, tipicamente feitos de aço. Essas tubulações e os canais transportam fluidos contendo quantidades de petróleo e/ou água e também provavelmente contendo hidrocarbonetos ou outros gases e sólidos. Os sólidos podem resultar da formação de empedramentos ou devido à presença de depósitos químicos *in situ* (por exemplo, escamas, cera) ou subprodutos de corrosão ou devido à precipitação de espécies anteriormente dissolvidas devido a uma modificação no ambiente físico ou químico. Um comprimento típico de tubulação utilizada na indústria do petróleo provavelmente conterá todos desses compostos em várias quantidades durante seu tempo de vida útil.

[003] A água produzida na extração de petróleo é tipicamente ácida, especialmente na presença de gás carbônico e/ou sulfeto de hidrogênio que estão presentes muitas vezes durante o processo de extração. As bactérias encontradas em ambientes industriais, particularmente bactérias redutoras de sulfato, podem iniciar ou acelerar a corrosão nestes sistemas. Além disso, a estimulação de poços pode envolver a injeção de produtos químicos. Por exemplo, líquidos à base de ácido podem ser introduzidos no poço durante as operações de recuperação ou perfuração. Esses compostos ácidos podem ser extremamente corrosivos e inibidores de corrosão podem ser acrescentados aos fluidos que entram em contato com as superfícies metálicas.

Estes inibidores de corrosão podem formar um filme protegendo a superfície metálica ou reduzir o processo de corrosão por meio de reações físicas e/ou químicas sobre as superfícies metálicas.

[004] Os inibidores de corrosão orgânicos são os inibidores de corrosão mais comumente usados em sistemas de campo petrolífero e também são comumente usados em processamento de petróleo e gás e nas indústrias petroquímicas. O ingrediente ativo é normalmente uma molécula similares a um detergente ou a um tensoativo com uma extremidade dianteira com carga polar (isto é, solúvel em água ou hidrofílica) e uma extremidade traseira apolar, ou não carregada (isto é, solúvel em óleo ou lipofílica). Quando introduzidos em uma tubulação, esses compostos rapidamente partilham para regiões de interfaces de polaridade onde as propriedades eletrostáticas opostas de cada parte da molécula criam as repulsões com menos energia. Na prática, as moléculas rapidamente se adsorvem na superfície do tubo, que é altamente carregada, e forma estruturas bidimensionais ordenadas sobre a superfície criando assim um filme protetor.

[005] As superfícies que necessitam proteção incluem tubulações, conduítes, tubos, e outras fixações metálicas e qualquer componente em contato regular com fluidos corrosivos. Essas tubulações podem ser usadas em exploração, perfuração, acabamento, operações de produção, refino, e/ou transporte de fluidos produzidos, produtos ou intermediários. Os inibidores de corrosão também são usados em campos diferentes daqueles de produção de petróleo, por exemplo, em sistemas de tratamento de água, refinarias, petroquímicas, fabricação de papel e os inibidores pode até ser acrescentados ao diesel para prevenir a corrosão do combustível úmido.

[006] A corrosão é um problema crescente particularmente de poços de petróleo mais antigos, já que a composição dos fluidos produzidos se modifica de predominantemente hidrocarboneto em mistu-

ras de hidrocarboneto/salmoura para predominantemente salmoura com rendimentos inferiores de hidrocarboneto. O valor crescente dos produtos do petróleo e a diminuição da disponibilidade de novas fontes que sejam facilmente extraíveis significam que a idade média dos poços produtores está aumentando e assim a capacidade de corrosão também aumenta. Em média, estima-se que três barris de água são produzidos para cada barril de petróleo globalmente produzido. Os poços de gás também sofrem com o aumento da corrosão pela idade devido à exposição aumentada a ambientes corrosivos. O transporte deliberado de fluidos potencialmente corrosivos, tais como gás carbônico para o sequestro de carbono, e extração de fontes de petróleo tais como petróleo sulfuroso e condensados de gás altamente ácidos, também estão se tornando mais comuns e provavelmente aumentarão também no futuro.

[007] A manutenção da quantidade de inibidores de corrosão em cerca de uma concentração eficaz é crítico para maximizar a proteção do aço e minimizar a utilização intensiva de produtos químicos. Os resíduos inibidores fornecem o controle rigoroso de um sistema. A base de monitoração de qualquer resíduo é aquela em que os inibidores de corrosão ativos podem ser consumidos no processo de inibição ou perdidos devido a um depósito, processos de corrosão e de degradação química e combinações de tais fenômenos. O inibidor também pode ser perdido com os fluidos produzidos, por exemplo, quando é injetado para baixo em um poço e depois é trazido de volta juntamente com petróleo e água. Neste caso, o inibidor então é desfeito com a água ou passado às instalações de processamento de petróleo.

[008] Muitos métodos para controlar a concentração do inibidor de corrosão são à base de baseados no conhecimento de quanto foi usado e conversão da quantidade para disponibilidade. Algumas técnicas estão também disponíveis para detectar a cobertura de uma su-

perfície de aço com produtos químicos.

[009] As formulações de inibidor de corrosão são misturas químicas complexas e difíceis de monitorar por causa do grande número de componentes envolvidos. Poucos métodos de monitoração medem todos os componentes de uma formulação. Por exemplo, uma aproximação colorimétrica pode ser usada baseada na detecção da cor produzida com a reação do composto com aminas. Contudo, esta aproximação está limitada à monitoração de classes específicas de produtos químicos. Alternativamente, na técnica de par iônico, um excesso de uma grande molécula de aniônico é acrescentado à água contendo um inibidor de corrosão catiônico. O par iônico formou-se então é extraído em um solvente e a sua concentração determinada colorimetricamente. Uma desvantagem da técnica de par iônico é que o método é restringido a formulações com a composição química conhecida e tem de ser talhado aos componentes da composição. Outra desvantagem é que o limite para detecção da técnica de par iônico é geralmente somente de aproximadamente 5 ppm de resíduos inibidores.

[0010] Também podem ser usados os métodos de absorção de ultravioleta (UV) estão baseados na quantificação da absorção da luz UV por um componente de uma formulação de inibidor de corrosão. Os métodos de fluorescência também estão disponíveis, tais métodos usam os espectros de fluorescência ou as intensidades de emissão de inibidores específicos. Esses métodos são propensos ao erro pela absorção ou fluorescência de outras espécies.

[0011] Outras técnicas fornecem mais informações a respeito da concentração de determinados componentes em uma amostra fluida, tais como ESI MS-MS (ionização de electro-spray em conjunto com espectrometria de massa). Contudo, este método é demorado, utiliza equipamentos caros e de grande porte que não são convenientes à manipulação "off-shore", e necessita de manutenção regular. Os sis-

temas de ESI MS-MS devem ser manuseados por técnicos especializados e não fornecem normalmente uma informação quantitativa. Variações de espectrometria de massa menos sofisticadas podem ser usadas, mas elas são menos informativas e ainda complicadas e dependem de um laboratório. Além disso, a espectrometria de massa normalmente necessita que a composição química da formulação seja conhecida e o método deve ser modificado e ajustado aos componentes da composição. Contudo, as empresas químicas raramente liberam a informação sobre os componentes exatos de suas formulações de inibidores de corrosão e as empresas prestadoras de serviço muitas vezes ligam os operadores a "acordos de não análise" para especificamente impedi-los de analisar a composição química das suas formulações. A interpretação de resultados pode, por isso, ser difícil.

[0012] Estão disponíveis testes funcionais para monitoração da gravidade da corrosão em um sistema em vez da quantidade de produtos químicos usados ou deixados. Por exemplo, podem ser usados os métodos que usam resistência de polarização linear, resistência elétrica ou perda de peso. Contudo, estes métodos são específicos para uma determinada localização em vez do conduíte todo.

[0013] Os talões de corrosão também são amplamente utilizados e fornecem resultados quantitativos com preços razoáveis. Os talões com forma, tamanho, área superficial e com propriedades metalúrgicas similares predeterminadas em relação àquelas dos equipamentos de processo são inseridos na corrente de processo e repesados e visualmente avaliados após um período de exposição ajustado. A remoção do sistema e a análise de laboratório devem fornecer a taxa de corrosão e as medições, tais como corrosão e descamação. A informação do talão é um efeito aditivo de tipicamente três meses e, portanto, a resolução temporal deste sistema de monitoração é muito baixa. Também, embora a informação sobre a capacidade corrosiva de um siste-

ma esteja disponível, nenhuma informação direta a níveis de resíduos de inibidor de corrosão é fornecida. O método de talão fornece evidências de que a corrosão ocorreu e, portanto, somente medidas corretivas reativas são possíveis.

[0014] Muitas das técnicas descritas acima somente podem ser usadas em sistemas aquosos e são impróprios para fluidos que compreendem maiores quantidades do óleo. As habilidades específicas serão ligeiramente diferentes para cada tecnologia diferente. O falso aumento ou a falsa redução no sinal das interferências significam que os níveis têm uma incerteza significativa. Todas as técnicas são suscetíveis de interferências e os componentes de petróleo muitas vezes têm de ser extraídos da amostra de água a ser analisada. O processo de extração pode ser demorado e tecnicamente difícil. Além disso, o inibidor pode ser perdido durante o processo de extração.

[0015] Há, por isso, uma necessidade de um método para monitorar a concentração do inibidor de corrosão em um fluido. O mais importante, há uma necessidade de um método que forneça a informação sobre se concentrações efetivas de resíduos de corrosão estão presentes no fluido. O método tem de ser simples, rápido e aplicável sem necessidade de equipamento caro. A necessidade de extração deve ser minimizada e o método deve ser executável "off-shore", por exemplo, em uma torre de perfuração ou outro sítio de produção ou extração de petróleo. O método tem de ser independente da determinada formulação química do inibidor de corrosão para que possa ser amplamente aplicável.

[0016] Por isso, é fornecido um método para a inibição da corrosão de superfícies que necessitam proteção, incluindo tubulações, conduítes, tubos, e outras fixações e componentes metálicos em contato regular com fluidos corrosivos. Este método compreende as etapas de fornecer um fluido; acrescentar um inibidor de corrosão com-

preendendo de pelo menos um produto químico anfifílico ao fluido; e monitorar a presença de micélios no fluido. Preferivelmente, o inibidor de corrosão é acrescentado ao fluido até que a presença de micélios seja detectada no fluido. Este método também pode permitir a um usuário monitorar a corrosão das superfícies que necessitam proteção.

[0017] Também é fornecido um método para determinar a quantidade do inibidor de corrosão que seja suficiente para inibir a corrosão de superfícies que necessitam de proteção. Este método compreende as etapas de acrescentar um inibidor de corrosão compreendendo pelo menos um produto químico anfifílico a um fluido e detectando de formação de micélios no fluido.

[0018] Também é fornecido um método para monitorar a atividade de um produto químico anfifílico, o método compreendendo as etapas de acrescentar pelo menos um produto químico anfifílico a um fluido; e detectar formação de micélios no fluido.

[0019] Assim, devido às características específicas dos micélios, estes métodos não necessitam da informação detalhada sobre a composição química das formulações de inibidor de corrosão e a necessidade de um processo de extração é minimizada. Além da monitoração de resíduos na produção, o método melhorado para detecção de inibidor de corrosão pode ser usado para desenvolver melhores produtos químicos de tratamento.

[0020] Preferivelmente, o produto químico anfifílico é um tensoativo anfifílico. O tensoativo anfifílico pode ser aniônico, catiônico, não iônico ou anfótero. O tensoativo pode ser selecionado de compostos de imidazolina, compostos de fosfonato, compostos de alquil piridina, compostos de amina quaternária, compostos de amina etoxilada, compostos de amida, compostos de propionato, compostos de anidrido (particularmente anidrido succínico e anidrido maleico) e derivados dos mesmos. De fato, os tensoativos anfifílicos compreendem uma

parte hidrofílica e uma parte lipofílica que são capazes da autoagregação para formar de micélios ou micélios reversos. A convenção de nomenclatura para essas famílias de compostos tende a descrever o grupo dianteiro hidrofílico e os derivados tendem a ser os grupos tra-seiros lipofílicos que são muitas vezes hidrocarbonetos de cadeia reta ou ramificada que podem ser, mas não precisam ser, parcialmente insaturados. O grupo dianteiro carregado pode ser de natureza catiônica, aniônica ou anfotérica.

[0021] O fluido pode compreender um ou mais entre água, petróleo, gás, gás liquefeito e/ou emulsões, e eles podem conter sólidos (suspensos ou precipitados). A concentração eficaz do inibidor de corrosão é preferivelmente monitorada monitorando a presença de micélios em água e/ou a presença de micélios reversos no óleo. As moléculas inibidoras anfifílicas podem se agregar com a sua parte hidrofílica dirigida para a superfície exterior do micélio e a sua parte lipofílica dirigiu para dentro para formar um micélio. Isto seria o caso se o micélio se formasse em um ambiente aquoso. Alternativamente, eles podem se agregar com a sua parte lipofílica dirigida em direção à superfície exterior do micélio e a sua parte hidrofílica dirigiu para dentro para formar um assim chamado micélio reverso. Isto seria o caso se o micélio formasse em um ambiente relativamente apolar tal como no óleo. Por isso, um fluido compreendendo a água e/ou o óleo pode ser analisado pela utilização do presente método da inibição de corrosão, sem a necessidade de uma etapa de extração.

[0022] Formação de micélios pode ser monitorada utilizando meios óticos, tais como difração de raio laser, interferometria ou visualização, meios espectroscópicos, visualização hiperespectral ou citometria de fluxo. As vantagens de usar estes métodos de monitoração serão discutidas em detalhes adicionais abaixo.

[0023] Preferivelmente, um composto capaz da associação com

um micélio para produzir um sinal amplificado pode ser acrescentado ao fluido a ser analisado, melhorando assim o limite de detecção e/ou a exatidão e precisão dos métodos de monitoramento.

[0024] No contexto da invenção, o termo "anfifílico" se refere à propriedade de uma molécula possuindo uma parte dianteira polar solúvel em água (hidrofílica) e uma parte traseira orgânica insolúvel em água (hidrofóbica). Um "tensoativo" é um composto que é o ativador de superfície e reduz a tensão superficial quando dissolvido em um líquido, ou isto reduz a tensão interfacial entre dois líquidos ou entre um líquido e um corpo sólido.

[0025] A presente invenção será também descrita com referência aos desenhos e figuras, em que:

[0026] A figura 1 mostra espectros de fluorescência de soluções aquosas do vermelho Nilo com e sem micélios;

[0027] A figura 2 mostra espectros de emissão de fluorescência de uma série de concentrações de soluções aquosas do brometo de hexadeciltrimetilamônio com o vermelho Nilo;

[0028] A figura 3 mostra espectros de emissão de fluorescência de uma série de concentrações de soluções aquosas do éter oleil etoxilado do ácido glicólico com o vermelho Nilo;

[0029] A figura 4 mostra espectros de emissão de fluorescência de uma série de concentrações de soluções aquosas do hidrato de brometo de cetilpiridínio com o vermelho Nilo;

[0030] A figura 5 é uma representação gráfica de intensidade de emissão de fluorescência máxima e comprimentos de onda contra a concentração química das amostras mostradas na figura 2;

[0031] A figura 6 é uma representação gráfica de intensidade de emissão de fluorescência máxima e comprimentos de onda contra a concentração química das amostras mostradas na figura 3;

[0032] A figura 7 é uma representação gráfica de intensidade de

emissão de fluorescência máxima e comprimentos de onda contra a concentração química das amostras mostradas na figura 4;

[0033] A figura 8 é uma comparação da intensidade máxima e os comprimentos de onda dos espectros de emissão de fluorescência de uma faixa de variação de concentração de soluções aquosas de três produtos químicos tensoativos diferentes com o vermelho Nilo;

[0034] A figura 9 é uma superposição de espectros de emissão de fluorescência da fase aquosa de amostras de campo petrolífero simuladas com concentrações variadas do inibidor de corrosão;

[0035] A figura 10 é uma superposição de espectros de emissão de fluorescência das mesmas amostras que aquelas analisadas na figura 9, após a adição do vermelho Nilo;

[0036] A figura 11 é uma representação gráfica da intensidade de emissão de fluorescência máxima e comprimentos de onda dos espectros de emissão de fluorescência mostrados na figura 10;

[0037] A figura 12 é uma representação gráfica da tensão interfacial entre uma gotícula de petróleo e o volume a fase aquosa de amostras de campo petrolífero simuladas com concentrações variadas do inibidor de corrosão;

[0038] A figura 13 é uma representação gráfica da percentagem do volume de partícula total como uma função do diâmetro de partícula da fase aquosa de amostras de campo petrolífero simuladas com concentrações variadas do inibidor de corrosão;

[0039] As figuras 14 e 15 são imagens de microscopia de campo escuro de micélios de inibidor de corrosão na água;

[0040] As figuras 16A e 16B são imagens de microscopia de campo escuro mostrando inibidor de corrosão que se acumula na interface de água e aérea;

[0041] A figura 17 é uma imagem de microscopia de fluorescência de uma solução de inibidor de corrosão concentrada como micélios

agregados na solução;

[0042] A figura 18 é uma imagem de microscopia de fluorescência de uma solução de inibidor de corrosão concentrada com 40nM de vermelho Nilo na interface de água / ar;

[0043] A figura 19A é uma imagem de microscopia de epifluorescência de uma gota de água deionizada;

[0044] A figura 19B é uma imagem de microscopia de epifluorescência de 40nM de vermelho Nilo em água deionizada; e

[0045] A figura 19C é uma imagem de microscopia de epifluorescência de uma dispersão de micélio diluída.

[0046] A presente invenção é baseada no uso de micélios como um indicador da concentração eficaz de inibidor de corrosão. As moléculas de inibidor de corrosão naturalmente migram a qualquer interface entre as fases presentes de petróleo e de água em um fluido para que as repulsões eletrostáticas de ambas as extremidades da molécula sejam minimizadas. De um modo similar, quando uma formulação compreendendo um inibidor de corrosão é introduzida em, por exemplo uma tubulação de aço através da qual um fluido variado de petróleo e de água flui, o grupo dianteiro polar é fortemente atraído para a superfície carregada do tubo de aço e se espalha através da superfície do tubo e bloqueia o acesso e o ataque corrosivo da água. Se for incapaz para migrar para a superfície de tubo, as moléculas partilharão através da interface de petróleo e de água, por meio disso reduzindo a tensão interfacial e realçando a propensão do sistema para formar emulsões que devem ser avariadas durante o processamento do fluido. Um sítio adicional do anexo destas moléculas está sobre as superfícies sólidas que poderiam estar presentes devido à formação fraturando, perfurando ou de minerais naturais.

[0047] Uma vez que todos destes sítios superficiais são saturados com componentes ativos, as moléculas ativas adicionais são geome-

tricamente proibidas de ligar a estas interfaces favorecidas. Em vez disso, o próximo ambiente mais favorecido é para as moléculas se autoagregarem e se incorporarem em micélios. Neste ponto os micélios formam uma emulsão e o aumento na proteção de corrosão é mínimo com o aumento adicional na concentração inibidora. A essência do presente método é a observação destas gotículas de fase variada que são a evidência da cobertura molecular total da superfície metálica e por isso são a evidência da proteção ótima contra a corrosão química ou eletroquímica pelo inibidor. O fato da presença das gotículas estar inextricavelmente ligada a uma saturação e a uma função da superfície logra as premissas incorporadas em ensaios típicos e é uma etapa importante e inovadora à frente no campo de gestão da corrosão.

[0048] Por isso, uma formulação de inibidor de corrosão pode ser acrescentada no fluido para maximizar a proteção do tubo de aço. Uma vez que os micélios são detectados no fluido, a adição do inibidor de corrosão pode ser otimizada para minimizar o uso excessivo da formulação mantendo proteção máxima. A monitoração da concentração eficaz de inibidor de corrosão tem vantagens com relação à garantia de fluxo, integridade do poço, gestão ambiental e processamento à jusante. De fato, tal método permite que a dosagem inibidora seja exatamente controlada e rapidamente corrigida se necessário. Os inibidores tendem a ser tóxicos e trazem um risco ambiental. Contudo, com o presente método, o uso excessivo de produtos químicos que podem ter efeitos deletérios sobre as operações de processo à jusante através de dispersões de petróleo em água, de água em petróleo ou sólidas são reduzidos e também os custos. Estes métodos também fornecem um indicador do desempenho do programa de tratamento e minimizam o risco da perda da integridade de sistema.

[0049] Os componentes químicos preferidos do inibidor de corrosão incluem, mas não são limitados a, composto de imidazolina, com-

posto de fosfonato, composto de alquil piridina, composto de amina quaternária, composto de amina etoxilada, composto de amida, composto de propionato, composto de anidrido (particularmente anidrido succínico e anidrido maleico) e derivados dos mesmos. Os inibidores podem ser combinados com aditivos. Os componentes adicionais da mistura inibidora aplicada podem incluir cossolventes tais como alcoóis, que aumentam a densidade de embalagem molecular bidimensional na superfície metálica e que também permitem que os componentes ativos sejam facilmente dispersos para a aplicação. Detergentes podem ser acrescentados como parte da formulação para limpar a superfície e permitir o acesso do inibidor ativo para a superfície.

[0050] Uma formulação compreendendo um inibidor de corrosão pode ser acrescentada a um fluido como uma ou mais bateladas distintas ou continuamente. O fluido pode ser contido em por exemplo um vaso, um reservatório ou poço ou pode fluir através de uma tubulação. Uma amostra de fluido pode ser obtida de um fluido estático em um reservatório, ou fluido que flui saindo do poço ou fluido que é transportado por terra ou por mar. No caso de um fluido que flui através de uma tubulação, uma amostra é preferivelmente extraída à jusante do ponto da injeção do inibidor de corrosão para que o inibidor viaje alguma distância, revestindo assim um comprimento do tubo, antes da extração. Uma tubulação secundária da qual uma amostra pode ser extraída pode ser combinada em comunicação de fluido com a tubulação principal através da qual o fluido flui. Assim, o sistema não tem de ser perturbado a cada vez que uma análise tiver que ser executada.

[0051] A vantagem principal da monitoração micélio, ao contrário de resíduos inibidores, consiste em que os micélio têm as propriedades físicas e químicas específicas que são separadas e diferentes do fluido de volume e de outras partículas (sólida ou líquida). Estas propriedades incluem o tamanho (geralmente 20 nm e maior), a forma

(esférico ou similar a uma haste dependendo da natureza do fluido circundante) e as propriedades de carga (superfície altamente carregada ou núcleo de micélio e os micélio reversos, respectivamente) que podem ser mais prontamente analisados sem a necessidade de uma análise molecular cara.

[0052] Além disso, os inibidores de corrosão presentes em um fluido pode ser monitorados tanto em fases aquosas como em petróleo. A detecção pode ser executada na presença de interferentes e a extração de uma amostra aquosa ou de petróleo é minimizada em conjunto com o risco da perda do composto em um processo de extração.

[0053] Além disso, o presente método se baseia na formação de micélio e por isso nenhuma informação é necessária sobre a composição química específica da formulação. Um sistema de detecção único dará dados consistentes através de quaisquer formulações anfífilas diferentes porque nenhuma premissa ou nem as manipulações são feitas baseadas no teor químico.

[0054] Outra vantagem consiste em que o método pode ser usado para concentrações de inibidor de corrosão normalmente usadas em campos petrolíferos, isto é de 100 ppb a 1000 ppm.

[0055] Os micélio de inibidor de corrosão pode ser detectados por diversos modos. Por exemplo, pode ser usada uma abordagem por visualização. Os micélio não são, por definição, realmente solúveis em água e existem como partículas líquidas dispersas. É, por isso, possível observar micélio de inibidor de corrosão por meios óticos. Se forem grandes o bastante (isto é maiores do que o limite de Abbe de aproximadamente 0,5 μm) então é possível a visualização microscópica convencional e as imagens podem ser analisadas usando softwares de análise de partícula. Outros meios óticos também podem ser usados dependendo das propriedades dos micélio.

[0056] Se necessário, um composto capaz de associação com um

micélio para produzir um sinal amplificado ou detectável pode ser acrescentado. Por exemplo, uma solução de marcador pode ser acrescentada ao fluido para criar ou realçar uma propriedade detectável (por exemplo, fluorescência). O sinal é amplificado quando associado com o micélio em relação ao estado dissociado e consequentemente aumenta o sinal em relação ao ruído de fundo, resultante da sensibilidade total aumentada. A alteração no sinal, por exemplo, poderia resultar de uma modificação no ambiente eletrônico da molécula do marcador que varia o momento do dipolo molecular nos estados normal e excitado. Estas diferenças resultam em uma modificação relativa da energia quantificada da luz absorvida ou emitida em processos espectroscópicos e assim podem ser medidas experimentalmente, por exemplo, através de absorção, transmissão, intensidade de fluorescência, comprimento de onda da fluorescência, polarização da fluorescência ou duração da fluorescência.

[0057] Devido a essas modificações estarem fortemente sob o efeito da polaridade da matriz circundante, a quantificação da luz pode ser uma sonda para o ambiente químico. Alternativamente, o marcador só pode ser solúvel no micélio e a solubilidade pode determinar se um sinal é gerado ou não, em tal caso o sinal pode ser colorimétrico, de absorção, luminescente ou fluorescente. Geralmente, as medições de UV e fluorescência são mais rápidas do que alternativas colorimétricas que necessitam uma etapa de extração.

[0058] Os micélios têm propriedades óticas distintas na forma e na difusão da luz, na difração e na reflexão, que permitem que sejam diferenciados de outras partículas. Partículas menores podem ser refletidas além da utilização de limite de difração, por exemplo, visualização escura e de campo e/ou análise de movimento Browniano.

[0059] Outro método que pode ser usado para detectar e analisar os micélios é a análise espectral (espectroscopia). Em fluidos comple-

xos, tal como aqueles da produção de campo petrolífero, provavelmente haverá um número de partículas que resultam de origens de inibidor de não corrosão que devem ser contra discriminadas na análise. Um método de conseguir isto é interrogando o analito com a luz e registrando as propriedades espectrais resultantes do sistema. Em uma modalidade isto pode envolver o registro do volume de UV, a absorção da luz visível ou infravermelho em determinado comprimento de onda. A absorção resultante, com ou sem a adição de uma solução de marcador, pode ser indicativa da presença de micélios. Alternativamente, podem ser usadas a emissão, a duração ou a polarização da fluorescência.

[0060] Em uma expansão de tudo isso, a resolução espectral pode ser combinada com um sistema de visualização para que cada pixel registrado contenha a informação espectral em vez de somente a intensidade. Por exemplo, a visualização da fluorescência pode ser utilizada para medir a cor da emissão da fluorescência, a cor emitida em resposta à presença do inibidor de corrosão que é diferente da cor emitida em resposta à presença por exemplo, de óleo, areia ou outros aditivos. Estes métodos podem ser amplamente denominados como visualização espectral ou hiperespectral. Em uma modalidade, o espectro refletido pode ser somente um registro simples em três comprimentos de onda diferentes, por exemplo, RGB, ou ele poderia incluir uma varredura espectral total através de, por exemplo, 500 a 900 nm.

[0061] As tecnologias de difração também podem ser usadas para detectar e monitorar os micélios. Sistemas para medir nanopartículas que envolvem o espalhamento da luz ou técnicas de difração, podem ser usadas para determinar o tamanho de partícula dos micélios na solução e também as propriedades daquelas partículas. Na sua forma mais simples a difração da luz que resulta de partículas suspensas na solução pode ser usada para determinar a presença, tamanho médio

de partícula e a distribuição relativa de partículas em solução. A adição de uma tecnologia de sensibilização suplementar, tal como interferometria, impedância e medições do potencial zeta pode adicionalmente caracterizar o sistema para fornecer a discriminação entre os micélios e as espécies interferentes do campo petrolífero interferem.

[0062] Outros métodos para detectar e monitorar a formação de micélios são baseados na interrogação de partícula e em sistemas de contagem. Por exemplo, a citometria de fluxo é um método de exame e classificação de partículas microscópicas em um fluido. Estes sistemas são construídos para especificações variadas e registram parâmetros que incluem volume de partícula, forma, ajustam etc. Eles associam-se muitas vezes também com a detecção de fluorescência em estudos microbiológicos e combinam isto com a análise de dispersão da luz em sistemas, tais como um Separador de Célula Ativado pela Fluorescência (FACS). Tal dispositivo pode ser modificado para medir micélios e outras partículas no material para fornecer um acúmulo rico de dados. Como a detecção de micélio não necessita nenhum anticorpo de ligação etapa a análise também seria muito mais rápida do que a citometria de fluxo tradicional e pode ser receptiva para usar no mar alto.

[0063] A informação útil pode ser obtida da monitoração da formação de micélio. De fato, a concentração de micélios no fluido está relacionada ao grau da inibição de corrosão e a eficiência do inibidor. Além disso, a análise dos micélios (por exemplo, a avaliação do seu número, tamanho e forma) fornecerá a informação sobre as propriedades físico-químicas do fluido.

[0064] Indica-se que a idéia de avaliar a eficiência de um aditivo monitorando a formação de micélios não é limitada a inibidores de corrosão. Os exemplos de aditivos de campo petrolífero que podem ser avaliados com o presente método incluem, mas não estão limitados a,

tensoativos injetados em formações para estimular a recuperação de petróleo realçada, tensoativos em aphrons (que estão fluidos parecidos a uma espuma usados durante a perfuração) para reduzir a resistência, os tensoativos que são acrescentados a biocidas, espumantes, desespumantes, inibidores de asfalto e parafina, agentes de controle (que são acrescentados para prevenir a formação de certos precipitados), os emulsificantes e os desemulsificantes, agentes anti-inchaço e inibidores de hidratação de argilas de campo petrolífero, lubrificantes mecânicos, aditivos de fluxo de cimento e agentes de anti-craqueamento e dissolventes de escamas, agentes de limpeza, os agentes umectantes e agentes controladores de cera.

[0065] O método pode ser aplicado a qualquer composto químico capaz de formar um micélio. Sobre a introdução em um fluido, o composto migrará em direção à seu alvo específico para executar a sua função específica. Uma vez que o alvo esteja saturado com o produto químico, as moléculas adicionais se autoagregarão e se incorporarão em micélios. Assim, uma vez que a formação de micélios é detectada, pode-se supor que bastante aditivo foi introduzido no fluido. Cada composto químico (e de modo mais importante o micélio produzido a partir dele) tem as propriedades físico-químicas características que permitirão que micélios específicos sejam identificados, monitorados, detectados e/ou isolados para a análise.

[0066] No presente método, uma amostra fluida pode ser monitorada "ligada em série", isto é *in situ* e em tempo real, "na linha", "fora de linha" ou "on-line". Um sistema "fora de linha" permite ao usuário para tomar uma amostra de um sistema, e analisá-la em uma etapa posterior. Tal sistema é útil se o equipamento da análise for localizado distante da localização na qual a amostra é tomada. Ele também pode prover o usuário de um método para coletar amostras tomadas em vários pontos de tempo e depois analisá-las para produzir a composição

de exposição de dados em relação ao tempo.

[0067] Um "sistema na linha" permite ao usuário poder retirar uma amostra do sistema e analisá-la no próprio sítio. Por exemplo, o usuário pode retirar a amostra com uma seringa através de uma porta para agulha, misturá-la com uma molécula de detecção, montar em uma lâmina de microscópio e analisar o sinal. Um espectrofotômetro de fluorescência portátil também pode ser usado para a etapa de detecção. Este sistema não é em tempo real, mas é rápido, e todos dos equipamentos são portáteis e podem ser automatizados, tornando esse método de teste conveniente tanto para uso no mar alto como para operações de produção em terra, refino, etc.

[0068] Um "sistema *on-line*" pode ser um sistema de monitoração automatizado, que se alimenta diretamente em um sistema computadorizado de monitoração à distância. Por exemplo, um sistema *on-line* pode incorporar um sistema ligado em série automatizado, a informação do sistema ligado em série sendo retransmitida diretamente ao sistema de computador do operador para que ele possa ser revisto por técnicos em uma localização diferente. Este método vantajosamente permite que os dados sejam registrados em tempo real, mas o pessoal necessário para analisar os dados não precisaria estar no local.

[0069] Experimento A: uso da espectroscopia de fluorescência para demonstrar as diferenças observadas em micélios de inibidor de corrosão em relação uma solução aquosa e a diferenciação adicional que pode ser obtida acrescentando uma molécula de marcador a uma amostra.

[0070] O instrumento usado foi um espectrofluorímetro da Varian Carey Eclipse com uma cubeta padrão de fluorescência de 1 cm. A excitação foi a 485 nm com a largura de fenda de 5 nm de excitação e emissão. Um solução armazenada do marcador (1 μ M de vermelho Nilo, Sigma) foi preparada em etanol de grau espectroscópico (Fisher)

e diluiu-se dez vezes com a água deionizada. O espectro de emissão de fluorescência foi fraco com uma intensidade máxima em 655 nm.

[0071] A adição de um inibidor de corrosão de campo petrolífero comercialmente disponível (nome do produto "EC1440A", conhecido por possuir um componente ativo a base de imidazolina e incluir alcoóis) a um nível de total de 500 ppm em água deionizada criou uma dispersão micelar com um pouco de intensidade de fluorescência maximizada em 545 nm. A esta solução, a adição do vermelho Nilo em uma concentração de 100 nM criou uma espécie mais intensamente fluorescente com o máximo em 625 nm. É bem entendido àqueles versados na técnica que a água pura é não fluorescente nestes comprimentos de onda.

[0072] Os resultados são mostrados na figura 1 que mostra a intensidade de fluorescência e espectros do marcador em água (100 nM de vermelho Nilo em EtOH a 10 % em dH₂O), inibidor de corrosão em água (500 ppm CI formulado em dH₂O), e o inibidor de corrosão e marcador em água (500 ppm CI formulado em EtOH a 10 % + 100 nM de vermelho Nilo). Embora a presença do inibidor de corrosão em água possa ser determinada com a fluorescência, a adição de um marcador altera os espectros e realça a intensidade do sinal de fluorescência obtido.

[0073] Estes resultados indicam que o inibidor de corrosão, como uma dispersão micelar, pode ser diferenciado da água usando espectros de fluorescência e intensidade. O sinal do inibidor de corrosão foi alterado, quanto a resposta de comprimento de onda espectral e intensidade aumentada, pela adição de um marcador que gera um sinal de fluorescência em associação com micélios.

[0074] Experimento B: uso da espectroscopia de fluorescência para demonstrar as diferenças observadas em micélios de inibidor de corrosão que usam concentrações diferentes de produtos químicos

anfifílicos diferentes.

[0075] Três produtos químicos anfifílicos que pertencem a classes químicas diferentes foram usados para determinar a resposta fluorescente de uma molécula de marcador em uma faixa de variação de concentrações. Os três produtos químicos foram o brometo de hexadeciltrimetilamônio (comumente conhecido como brometo de cetrimônio), éter de ácido glicólico oleil etoxilado e hidrato do brometo de cetilpiridínio. As soluções concentradas de cada um foram preparadas em água (1 %, 2 % e 1 %, respectivamente) e as diluições seriais de cada uma foram executadas em água para que amostras de 1.000, 100, 10, 1 e 0,1 ppm estivessem também disponíveis. Cada amostra foi analisada usando o mesmo método.

[0076] O mesmo equipamento que o usado no Experimento A foi usado para coletar os espectros de emissão de fluorescência, contudo, foi usado um comprimento de onda de excitação de 530 nm. A cada amostra de experiência, 3 µL do vermelho Nilo de 1 mM (Sigma) em etanol de grau espectroscópico (Fisher) foi acrescentado e misturado para fornecer uma concentração de marcador final de 1 µM.

[0077] Os dados foram processados subtraindo a intensidade do produto químico sozinho da intensidade da mistura química e mistura de tintura para fornecer um espectro que representa a intensidade relacionada à adição do marcador. Os espectros de cada concentração testada para cada um dos três produtos químicos são mostrados na figura 2 (brometo de hexadeciltrimetilamônio), na figura 3 (éter de ácido glicólico oleil etoxilado) e na figura 4 (hidrato do brometo de cetilpiridínio). Pode-se ver que, em geral, aquelas amostras preparadas nas concentrações mais altas têm a intensidade de fluorescência mais alta e um comprimento de onda de fluorescência máximo inferior do que aqueles nas concentrações mais baixas. Isto é mostrado graficamente na figura 5 (brometo de hexadeciltrimetilamônio), na figura 6 (éter de

ácido glicólico oleil etoxilado) e na figura 7 (hidrato do brometo de cetilpiridínio).

[0078] É visto que a tendência na intensidade de fluorescência e comprimento de onda máximo varia com a concentração para todas as três amostras. A tendência é similar a uma modificação da etapa que é observada em vez de uma modificação gradual. O faixa de variação de concentração sobre a qual esta modificação ocorre e as intensidades de fluorescência absoluta e os comprimentos de onda máximos são diferentes para cada um dos produtos químicos e, portanto, pode ser observada a utilidade deste método para discriminar e diagnosticar a presença de produtos químicos diferentes. A fluorescência do vermelho Nilo é fortemente afetada pelo campo dielétrico e assim a intensidade e o comprimento de onda pode ser usado para conter o ambiente local da tintura, tal como a força iônica da fase aquosa ou o tamanho ou a forma de micélios químicos. A diferença na resposta dos três produtos químicos é destacada na figura 8, que mostra que a modificação da intensidade de fluorescência e comprimento de onda corresponde à formação de micélios em solução naquela concentração e naquele comprimento de onda máximo e intensidade podem ser usados para estimar a concentração e a natureza dos micélios.

[0079] Experimento C: uso da espectroscopia de fluorescência e outras medições físicas para detectar micélios de inibidor de corrosão em fluidos de campo multifásicos.

[0080] O inibidor de corrosão usado foi uma composição proprietária, conhecida como sendo formadora de filme, isto é tensoativo na natureza. Conhecia-se que o inibidor de corrosão ("RU-276") tinha mais de um componente ativo, se conhecia que um deles era baseado na imidazolina. O fluido multifásico compreendeu uma salmoura de campo sintética e óleo complementar do mesmo campo. O óleo foi um petróleo preto com aproximadamente 21°API e estava presente em 10

% do volume fluido total para simular a produção de uma instalação com um alto corte de água onde o controle de corrosão é importante.

[0081] As amostras deste fluido multifásico com concentrações de inibidor de corrosão diferentes foram preparadas acrescentando várias quantidades do inibidor à fase aquosa dos fluidos. As amostras foram misturadas em uma bateadeira rotativa horizontal durante 20 minutos e deixadas para assentar por um mínimo de quatro horas. Algumas amostras formaram uma emulsão que não se separou pela gravidade sozinha assim, onde foi necessário, as amostras foram centrifugadas em 1.000 g durante 25 minutos para induzir a separação de fase. A fase aquosa foi retirada da amostra e analisada pela espectroscopia de fluorescência.

[0082] O instrumento usado foi um espectrofluorímetro Shimadzu com uma cubeta padrão de fluorescência de 1 cm. A excitação foi a 530 nm com a largura de fenda de 5 nm de excitação e emissão. A cada 2,5 mL testado da amostra, 10 µL do marcador (vermelho Nilo a 1 mM, Sigma) foi preparado em metanol de grau espectroscópico (Fisher) e misturou-se para fornecer uma concentração de marcador final de 4 µM.

[0083] Os espectros de emissão de fluorescência são mostrados nas figuras 9 e 10, e mostram que há quantidade significativa da dispersão da luz nas amostras, particularmente em concentrações mais altas. Isto é provavelmente indicativo das microemulsões que podem se formar entre óleo e água e muitas vezes podem ser estabilizadas pela presença de tensoativos. Pode-se ver que a adição da tintura resulta em uma intensidade de fluorescência muito mais alta e uma modificação no perfil espectral para refletir a emissão de fluorescência verdadeira em vez da dispersão da luz. Na amostra com a concentração de petróleo mais alta, o petróleo preto pode ser visto disperso na solução e isto é refletido pela contribuição para o espectro em 570-580

nm. Este espectro também mostra como o sinal devido ao óleo pode ser discriminado do sinal devido aos componentes de inibidor de corrosão devido à natureza solvatocrômica do corante de vermelho Nilo, a fluorescência de inibidor de corrosão a ~50-60 nm com mais alto comprimento de onda máximo. Um sumário de intensidades de pico e comprimentos de onda é mostrado na figura 11 e sugere que a formação de micélio começa em uma concentração entre 100 e 150 ppm que indica que a concentração de micélio crítica está dentro dessa faixa de variação. O aumento na intensidade com concentrações que aproximadamente 150-400 ppm não mostra um aumento constante observado em outros lugares e isto pode refletir a reorganização de estruturas micelares devido aos diferentes componentes na formulação.

[0084] As mesmas amostras de fase da salmoura contendo vários tipos de inibidores de corrosão e de tensoativos também foram analisadas usando duas técnicas físicas - medições de tensão interfaciais e análise de tamanho de partícula. Estas técnicas medem aspectos diferentes dos fluidos relacionados à formação de micélio e foram executadas para validar e correlacionar o fenômeno físico detectado usando espectroscopia de fluorescência.

[0085] Os valores da Tensão Interfacial (IFT) foram calculados automaticamente pelo método de gota pendente usando um sistema Dataphysics OCA. Isto é um método ótico, por isso, foi importante para as soluções aquosas serem óticamente claras para que o contraste de fundo pudesse ser otimizado. Considerou-se que algumas soluções tinham demasiadas gotículas de petróleo dispersas para permitir ao software fazer cálculos e portanto a fase aquosa foi filtrada através de um filtro seringa de 0,22 µm de acetato de celulose. Esse foi o caso de amostras com inibidor de corrosão de 150 ppm e mais alto. As gotas de petróleo foram injetadas e mediram cada 5 segundos durante 5 mi-

nutos e os valores do IFT médio foram calculados. Cinco experimentos em duplicata foram executados para cada amostra. A tensão interfacial entre o óleo e as fases aquosas foi observada modificar-se com a concentração do inibidor de corrosão e é mostrado na figura 12. A representação gráfica não expõe um platô definido e representado em uma escala logarítmica não mostra nenhum limite bem definido que é normalmente observado estudando comportamento de tensoativo deste modo. Contudo, é claro que as modificações na tensão interfacial realmente estão em correlação com modificações na intensidade de fluorescência e, especialmente, há uma redução na taxa da modificação da tensão interfacial em 150 ppm, onde o método de fluorescência sugeriu que a formação de micélios ocorra.

[0086] A análise de tamanho de partícula da fase aquosa foi executada introduzindo as amostras na célula de amostragem do analisador de tamanho de partícula (Malvern Mastersizer) e os resultados são mostrados na figura 13, expressada como o % do volume total de partículas como uma função do tamanho de partícula. Essa escala é um aspecto importante para considerar a interpretação dos dados, como um pequeno número das partículas de grande tamanho de partícula pode parecer ser mais abundante do que eles de fato são porque eles ocuparão um volume igual a muitas outras partículas menores. Sem a presença de inibidor de corrosão parece haver duas distribuições de partícula significativas, uma com aproximadamente 6 μm de diâmetro e uma distribuição de grandes partículas, presumivelmente partículas de petróleo dispersas na fase aquosa. Quando da adição do inibidor de corrosão, esta maior distribuição de partículas é imediatamente reduzida. Isto é compatível com a redução da tensão interfacial observada e com o modo teórico da ação de moléculas de tensoativo que fazem a partição através de interfaces de fase e aumentam o favorecimento energético, e por isso a estabilidade, de gotículas menores. O di-

âmetro médio da distribuição menor também parece ter sido fracionalmente reduzido em concentração de inibidor de 100 ppm. Quando da adição de mais inibidor em 150 ppm, as maiores gotículas são também reduzidas em tamanho e volume %, compatível com solubilização auxiliada pelo tensoativo de microgotículas de petróleo. Observou-se que o volume % relativo da distribuição menor aumentava, como foi o diâmetro médio, e isso pode ser relacionado a uma reestruturação de micropartículas devido ao sistema multicomponente usado nesta embalagem inibidora e é também consistente com os resultados da fluorescência e estudos de tensão interfaciais onde uma modificação no comportamento do inibidor foi observada nestas concentrações. Com o inibidor de corrosão em 1000 ppm as maiores partículas são quase completamente dispersas em gotículas menores e há uma distribuição significativa na escala de nanômetros que é compatível com a presença de micélios de inibidor de corrosão.

[0087] Experimento D: visualização de micélios utilizando uma técnica de espalhamento, microscopia de campo escuro, por exemplo.

[0088] Os micélios foram visualizados usando microscopia ótica convencional e microscopia de epifluorescência usando um microscópio Nikon Optiphot. A água deionizada foi colocada em uma lâmina de microscópio sem lamínula e refletida utilizando uma câmera digital Nikon Coolpix 4500. Como o faixa de variação de tamanho de micélios pode incluir partículas muito pequenas (<100 nm), a microscopia ótica foi executada com um filtro de campo escuro no lugar para que somente as partículas espalhadas fossem observadas como intensidade da luz. Adição de 2 μ L de um inibidor de corrosão comercial não formulado ("Imidazolina NH", Lakeland Laboratories Ltd, conhecido por incluir um componente de ativo de amina quaternária) em uma gota de água deionizada de 50 μ L resultou em uma solução contendo um número de gotículas muito grande se espalhando que foram misturas de

micélios convencionais e maiores agregados de micélios em três estruturas dimensionais complexas.

[0089] A figura 2 mostra uma imagem de microscopia de campo escuro (ampliação de 100x) de micélios coalescidos que formaram em cima (ar) a superfície de uma gotícula de água. A figura 3 mostra uma imagem de microscopia de campo escuro (ampliação de 100x) de micélios que variam no tamanho e progridem em direção à borda da gotícula de água no lado direito extremo dessa imagem (em baixo do plano focal; direção das setas). Observou-se que micélios menores se moviam rapidamente para a interface de água-ar com maiores micélios (visto acima do plano focal) movendo-se mais lentamente.

[0090] Uma diluição de cem vezes do mesmo inibidor de corrosão em água forneceu uma solução mais diluída, mas que ainda era observada contendo micélios. Devido à concentração inferior usada a faixa de variação de tamanho de partícula de micélios foi inferior do que aquela previamente observada para a amostra altamente concentrada. Os micélios podem ser observados acumulando-se na interface de água-ar como pode ser visto na figura 4. A figura 4 mostra uma imagem de microscopia de campo escuro (ampliação de 200x) da borda de (a) uma gotícula de água ou (b) a mesma gotícula de água após adição de 2 µL de uma diluição de 100x da solução de inibidor de corrosão. Observa-se que as partículas micelares se espalharam avançando na interface com o ar (indicado por flechas).

[0091] Este exemplo demonstra que os micélios de inibidor de corrosão se formam em água e podem ser observados com a visualização de campo escuro. Em água e condições sob estáticas, foi visto que micélios transitavam para a borda da interface de água e ar.

[0092] Experimento E: visualização de micélios usando microscopia de epifluorescência.

[0093] O uso de um microscópio de epifluorescência mostrou a

presença ou a ausência de áreas da fluorescência extremamente bem mas, porque tal sistema depende de uma técnica de passagem para permitir a transmissão da luz de certa janela de comprimento de onda, a resolução espectral útil é efetivamente perdida.

[0094] Um microscópio Nikon Optiphot e Nikon Coolpix 4500 câmera digital foi usado e a fluorescência foi registrada através de um filtro de excitação de 560 ± 30 nm e a emissão de 630 ± 30 nm com uma alta lâmpada de pressão de mercúrio iluminando como a fonte. Os micélios de inibidor de corrosão têm a fluorescência intrínseca e em aprox. 40.000 ppm (volume) em água pode ser observado como micélios agregados usando microscopia de fluorescência. A figura 5 mostra uma solução concentrada da solução de inibidor de corrosão EC1440A (volume de aproximadamente 40.000 ppm) como micélios agregados na solução. Esta imagem de microscopia de fluorescência (100x) mostra que os micélios têm a fluorescência intrínseca sem qualquer molécula de marcador.

[0095] A visualização foi melhorada, quanto a resolução de micélios e aumento de sinal através da adição de um marcador (40 nM do vermelho Nilo) que se associou com os micélios. A figura 6 mostra um concentrado (volume de aprox. 40.000 ppm) solução de inibidor de corrosão de EC1440A com 40 nM do vermelho Nilo na interface de água-ar. A adição do marcador aumentou a intensidade de fluorescência dos micélios e permitiu a visualização de tamanhos menores. Assim, a visualização de fluorescência de micélios de corrosão e aglomerados pode ser realçada através da adição de um marcador que se associa com micélios e gera o sinal de fluorescência em tal associação, aumentando assim a força de sinal e melhorando a resolução para que gotículas menores pudessem ser refletidas.

[0096] Uma gota de 50 μ L de água deionizada foi observada como tendo uma intensidade fluorescente não significativa (vide a figura 7A).

Adição de 2 μL de vermelho Nilo 1 μM em etanol à gota deu à gota inteira um pouco de intensidade fluorescente difusa (vide a figura 7B). Adição de uma pequena quantidade (1 μL) do inibidor de corrosão EC1440A à gotícula mostrou micélios que se acumulam na interface de água-ar e com a microscopia de fluorescência estes foram observados como uma banda de fluorescência (vide a figura 7C). Embora seja óbvia aos olhos, estas imagens sofreram o aumento de contraste usando software apropriado.

[0097] As figuras 7A a 7C mostram que o inibidor de corrosão na interface de água-ar pode ser claramente observado como uma área densa da fluorescência em ampliação de 200x usando um marcador que se associa com o inibidor de corrosão. As figuras 7A a 7C mostram uma imagem de microscopia de epifluorescência (ampliação de 200x) de (a) uma gota de água deionizada mostrando fluorescência não significativa, (b) 40 nM do vermelho Nilo em água deionizada refletida pela microscopia de epifluorescência; o fluido limitou a intensidade fluoresce difusa exatamente através da imagem, e (c) uma dispersão de micélio diluída (volume de aprox. 50 ppm) acumulando-se na interface de água-ar na borda de uma gota de água; observe a banda de fluorescência observada.

[0098] Os resultados indicam que a visualização de fluorescência pode ser usada para identificar micélios de corrosão. A adição de um marcador que se associa com o micélio para gerar um sinal fluorescente pode ajudar na visualização de micélios menores e oferece um método para melhorar a visualização.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para monitorar a presença do inibidor de corrosão em um sistema de condução e contenção de fluidos usado para selecionar, testar, produzir e processar petróleo e gás, e seus produtos, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

a) selecionar um sistema de condução e contenção de fluido, usado para selecionar, testar, produzir e processar petróleo e gás, e seus produtos, a serem tratados;

b) acrescentar um inibidor de corrosão compreendendo pelo menos um produto químico anfifílico ao fluido no sistema;

c) (i) amostrar o fluido “ligada em série”, on-line ou “fora de linha” e acrescentar uma solução marcadora contendo um marcador que possa emitir um sinal opticamente detectável para a amostra; ou

(ii) acrescentar uma solução marcadora contendo um marcador que possa emitir um sinal opticamente detectável ao fluido e amostrar o fluido “ligada em série”, “fora de linha” ou on-line;

d) medir os micélios no fluido detectando o sinal opticamente detectável emitido pelo fluido; e

e) otimizar a adição de inibidor de corrosão adicional uma vez que os micélios são detectados no fluido, a fim de manter uma concentração efetiva para maximizar a proteção e minimizar o uso excessivo do inibidor, continuando a monitorar a presença de micélios no fluido.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por também compreender a etapa de acrescentar o inibidor de corrosão até a presença de micélios ser detectado no fluido.

3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos um produto químico anfifílico é um tensoativo anfifílico.

4. Método de acordo com a reivindicação 3, caracterizado

pelo fato de que o tensoativo é aniônico, catiônico, não iônico ou anfótero.

5. Método de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o tensoativo é um composto selecionado de composto de imidazolina, composto de fosfonato, composto de alquil piridina, composto de amina quaternária, composto de amina etoxilada, composto de amida, composto de propionato, composto de anidrido e derivados dos mesmos.

6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o fluido compreende um ou mais de água, óleo, sólidos, gás, gás liquefeito e/ou emulsões.

7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o monitoramento da presença de micélios no fluido compreende o monitoramento da formação de micélios na água.

8. Método de acordo com a reivindicação 6 ou 7, caracterizado pelo fato de que o monitoramento presença de micélios no fluido compreende o monitoramento da formação de micélios reversos no óleo.

9. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que a formação de micélio é monitorada usando meios óticos.

10. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a formação de micélios é monitorada usando difração de raio laser, interferometria ou visualização, meios espectroscópicos, visualização hiperespectral ou citometria de fluxo.

11. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado por também compreendendo a etapa de acrescentar um composto capaz da associação com um micélio para produzir um sinal amplificado.

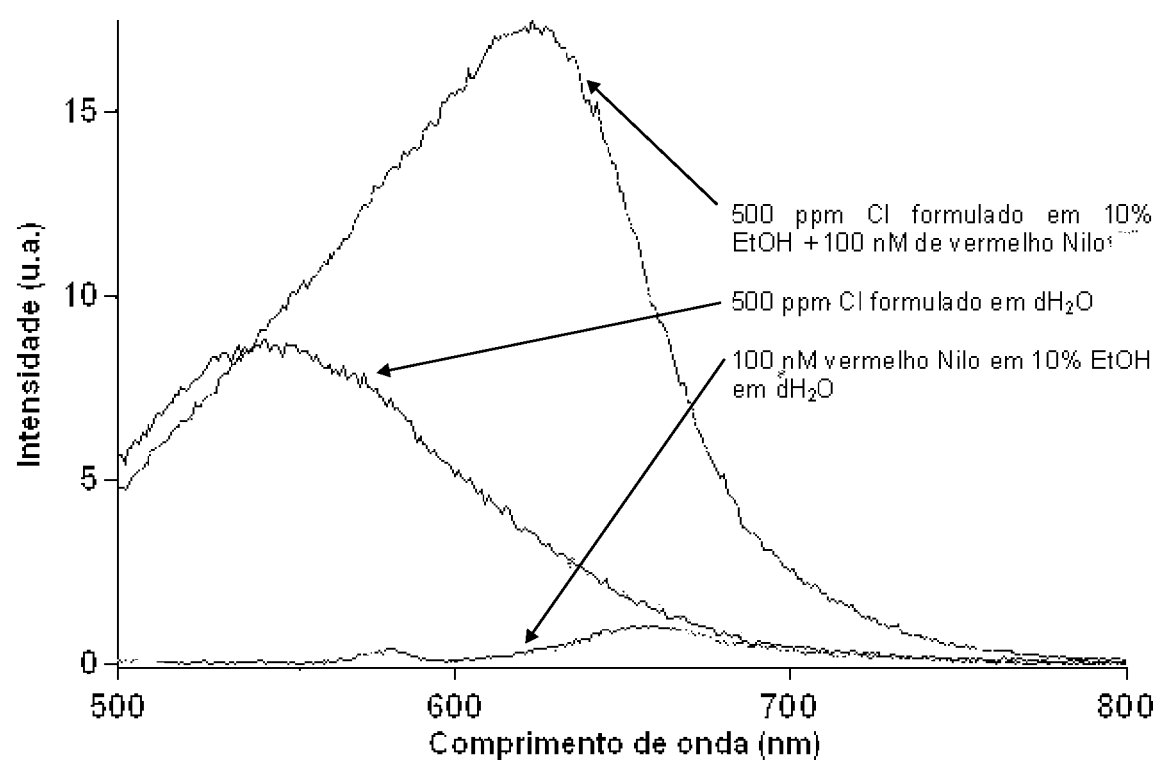


FIG. 1

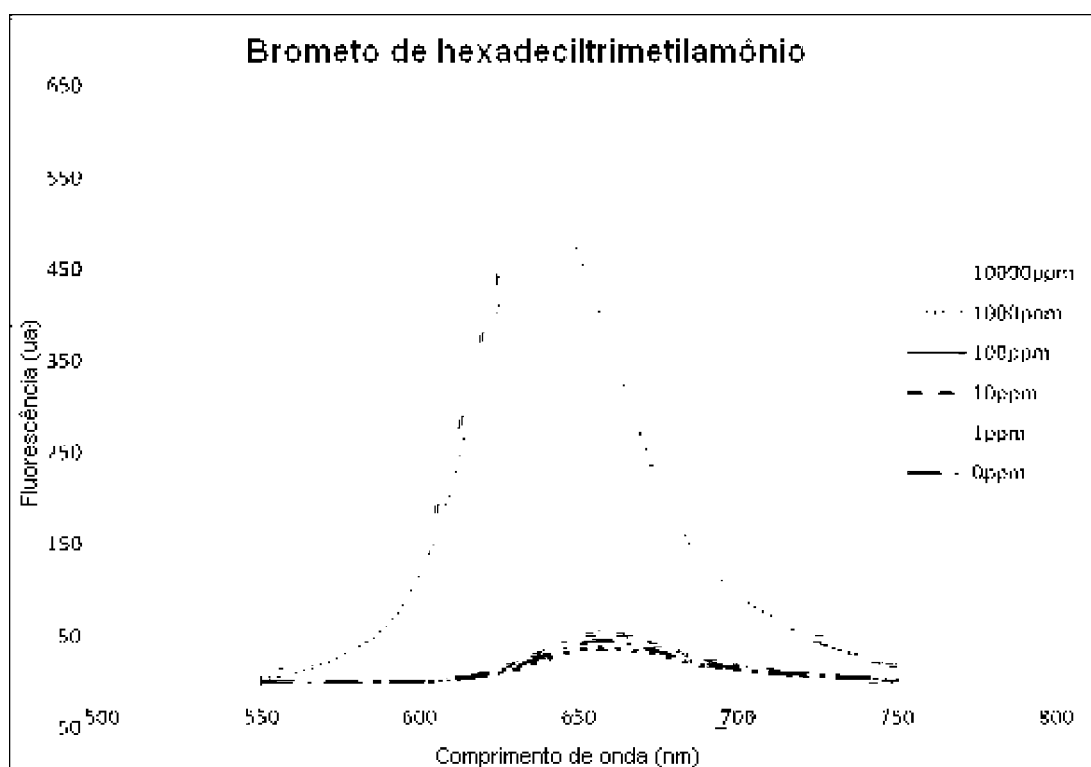


FIG. 2

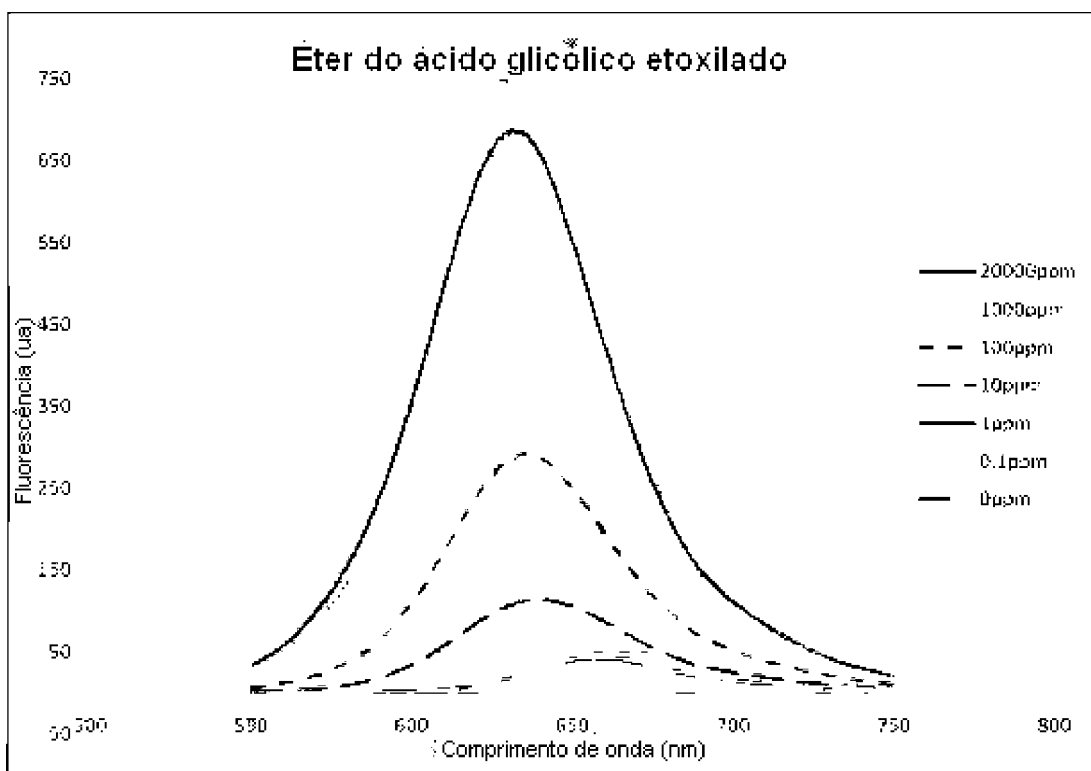


FIG. 3

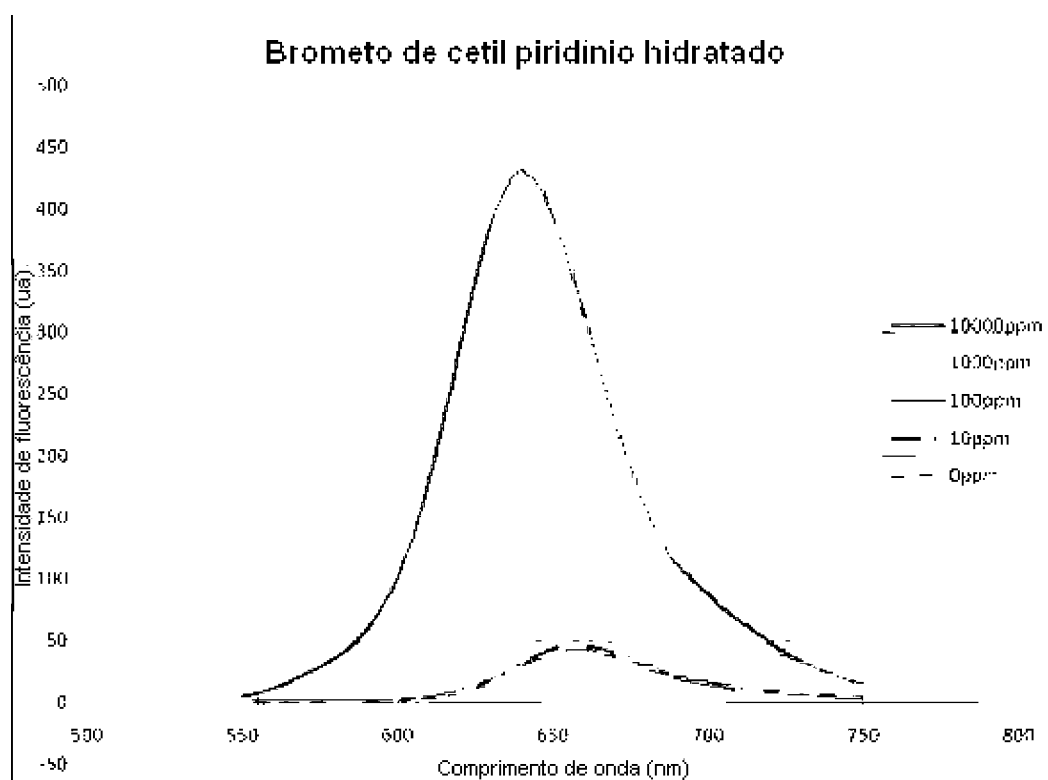


FIG. 4

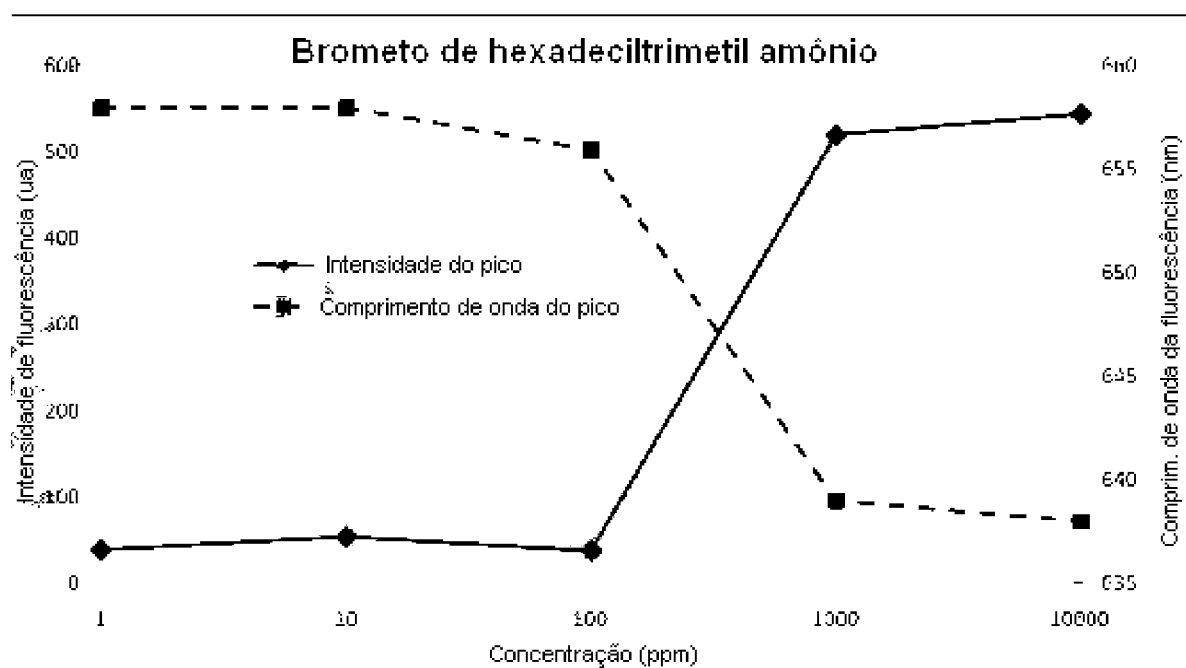


FIG. 5

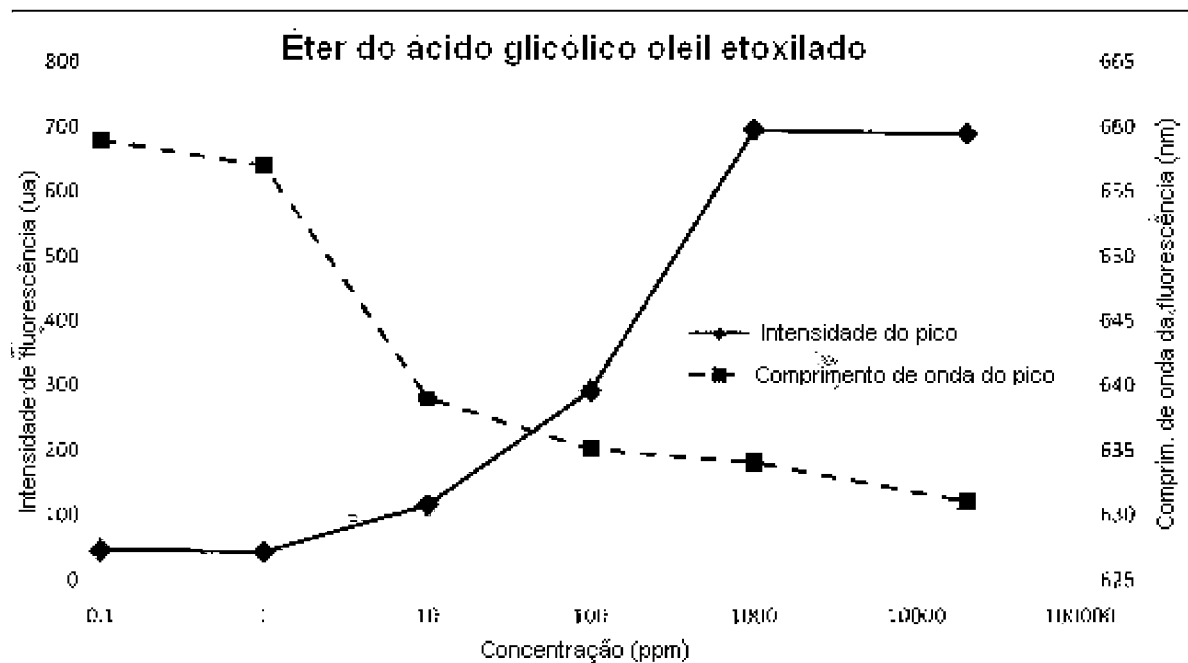


FIG. 6

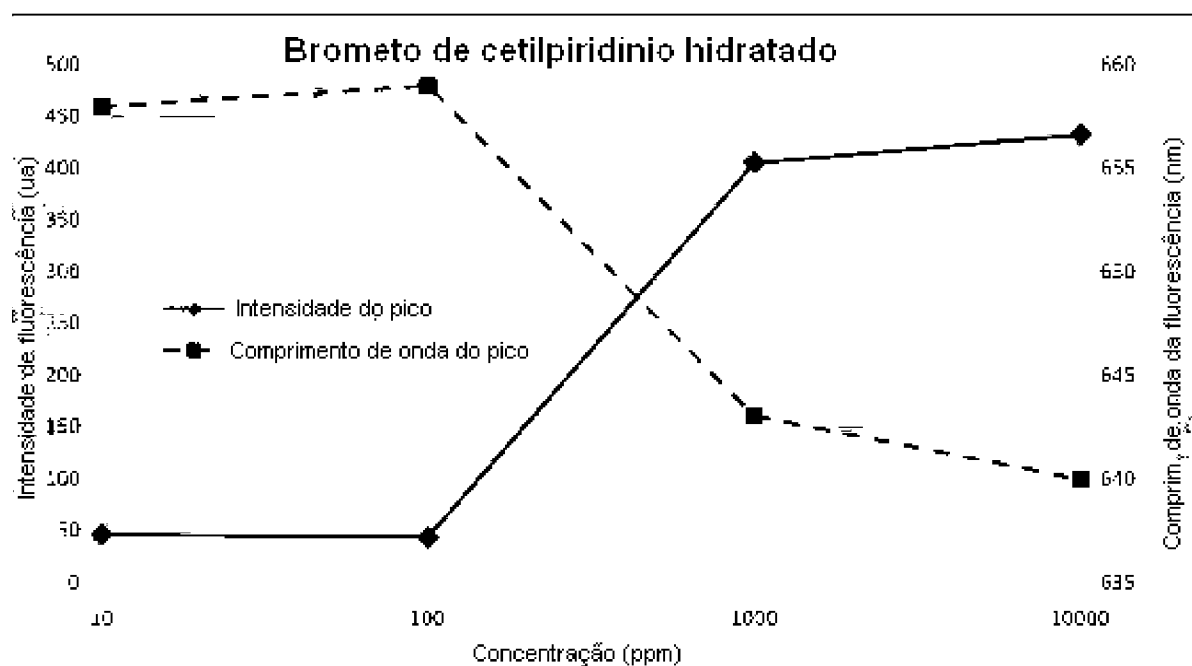


FIG. 7

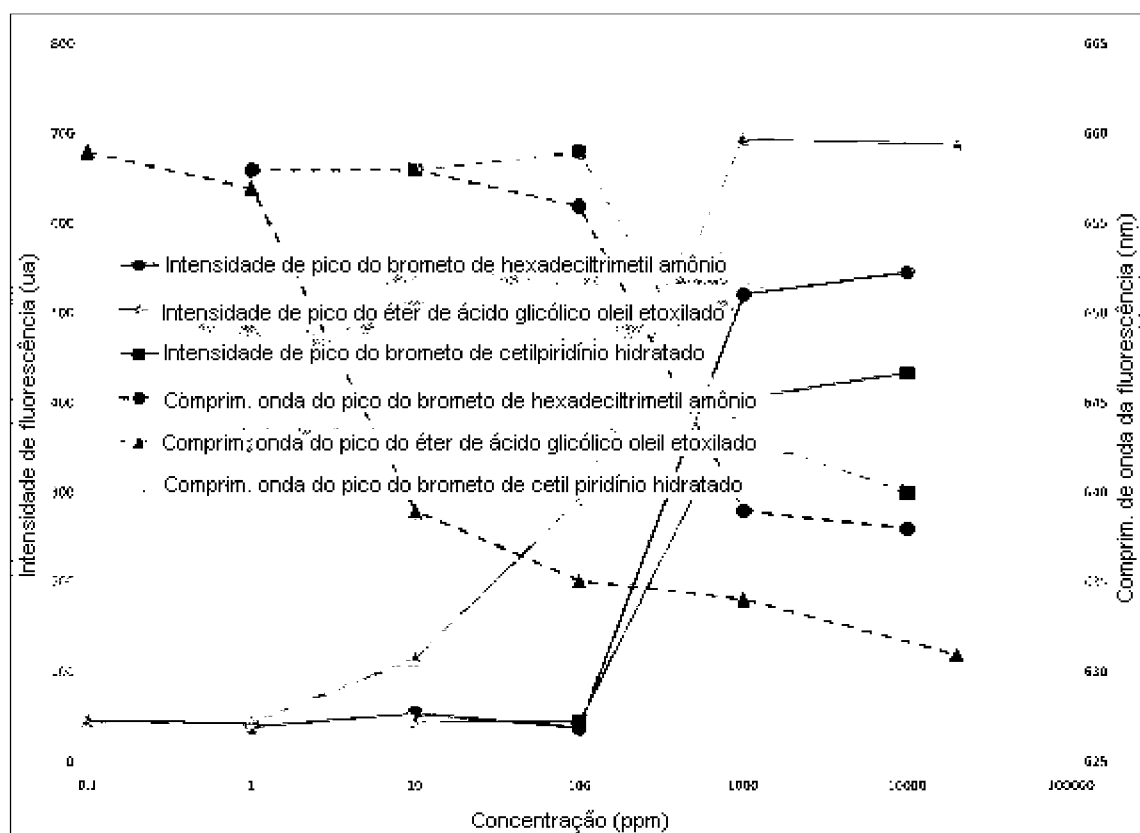


FIG. 8

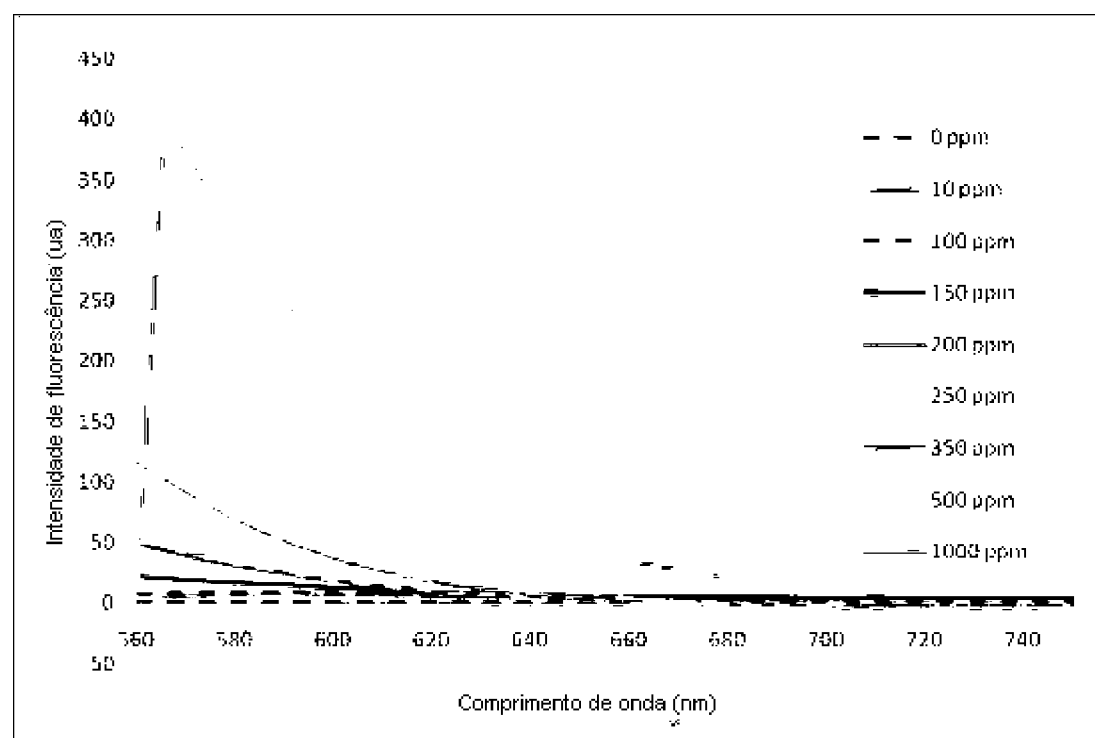


FIG. 9

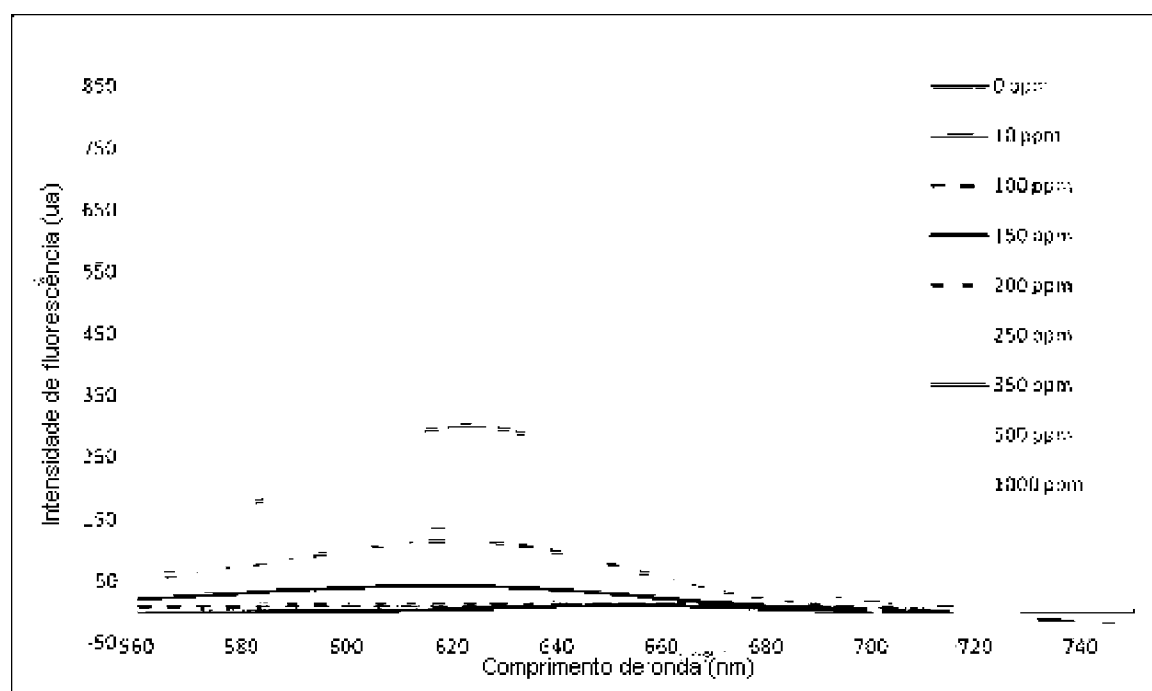


FIG. 10

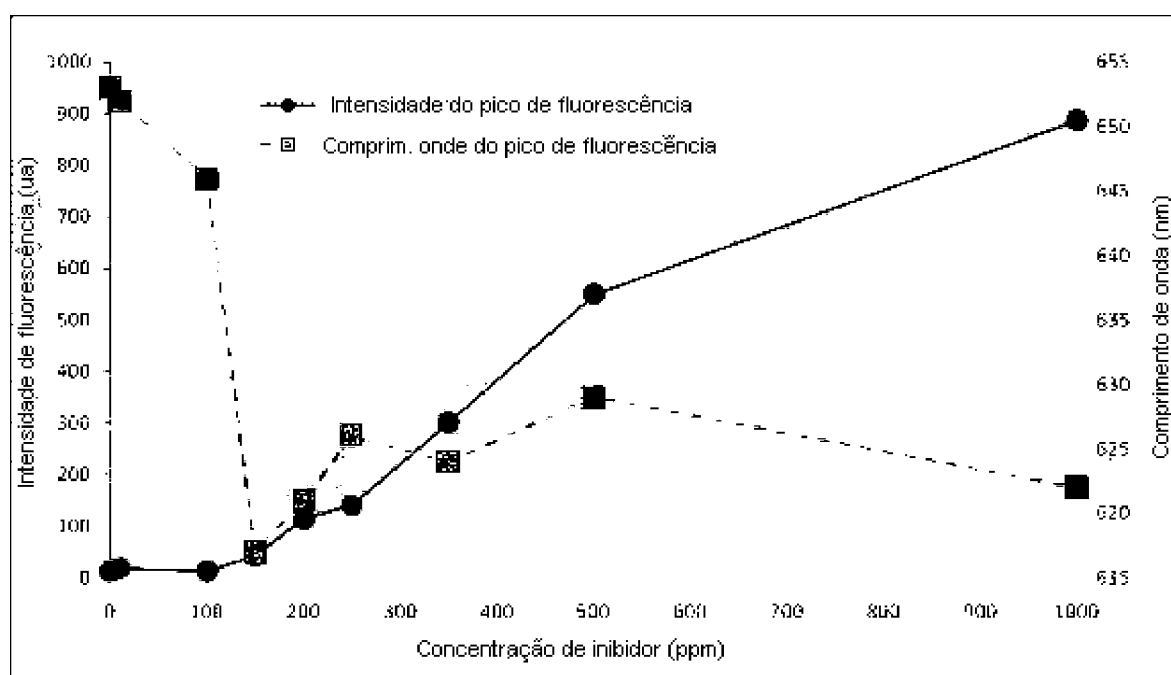


FIG. 11

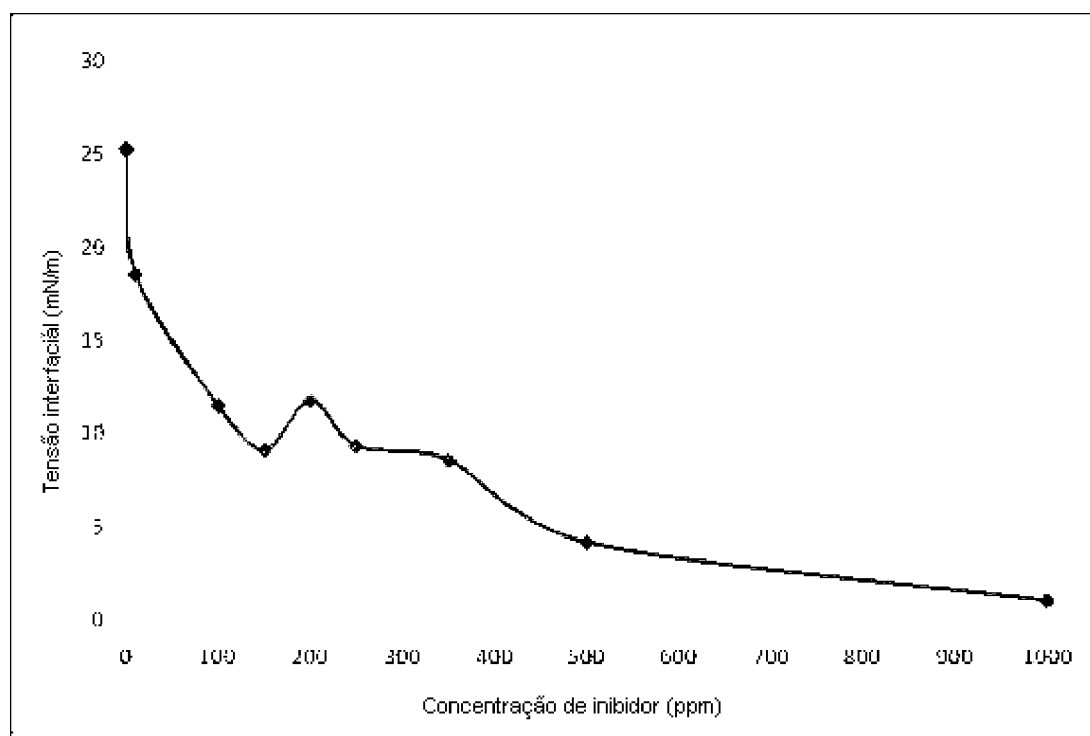


FIG. 12

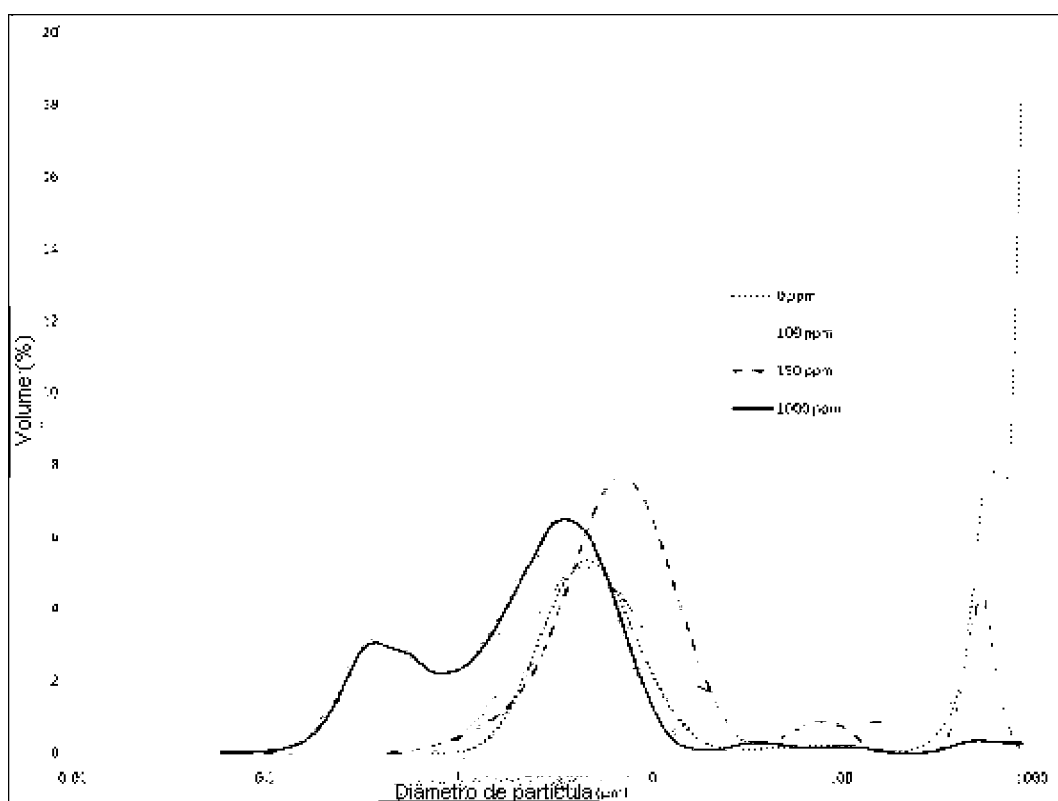


FIG. 13

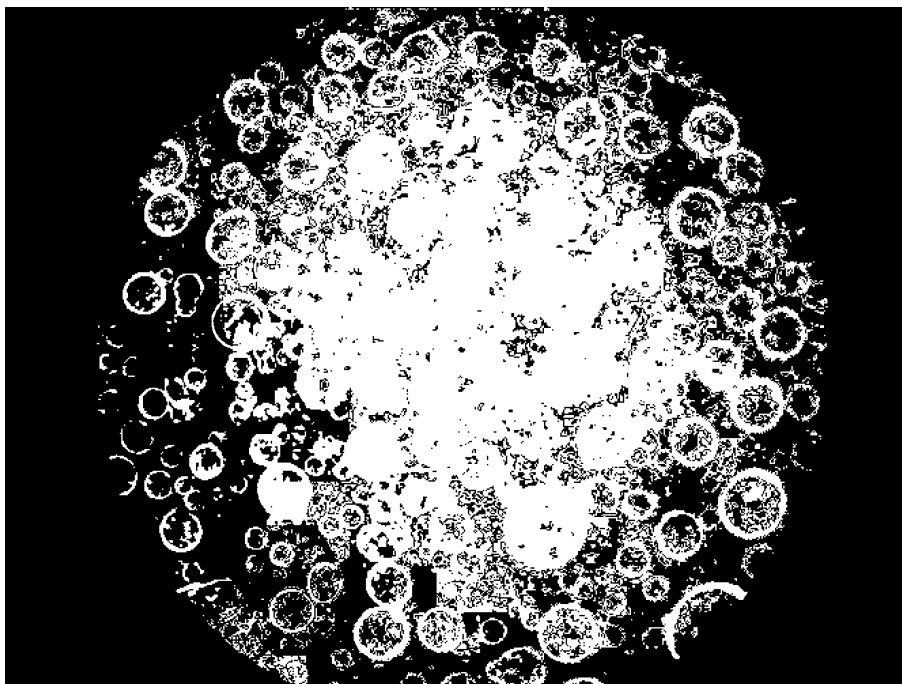


FIG. 14

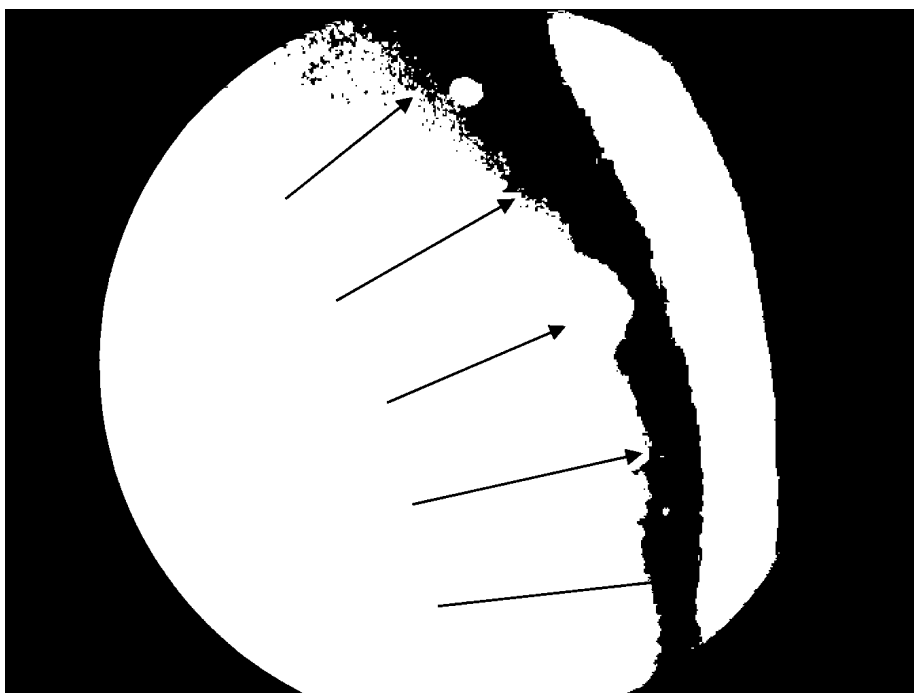


FIG. 15

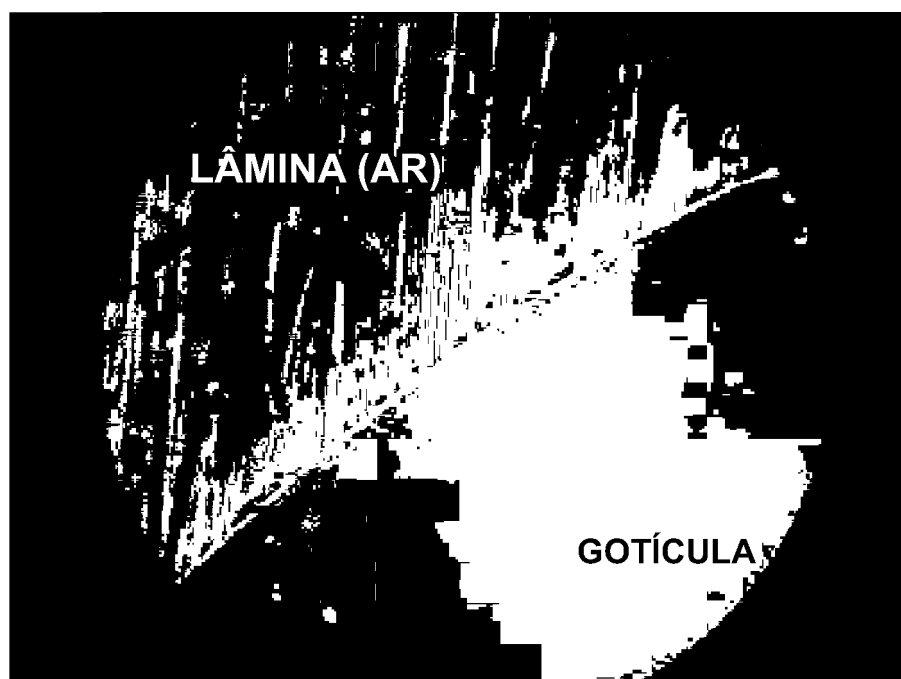


FIG. 16A

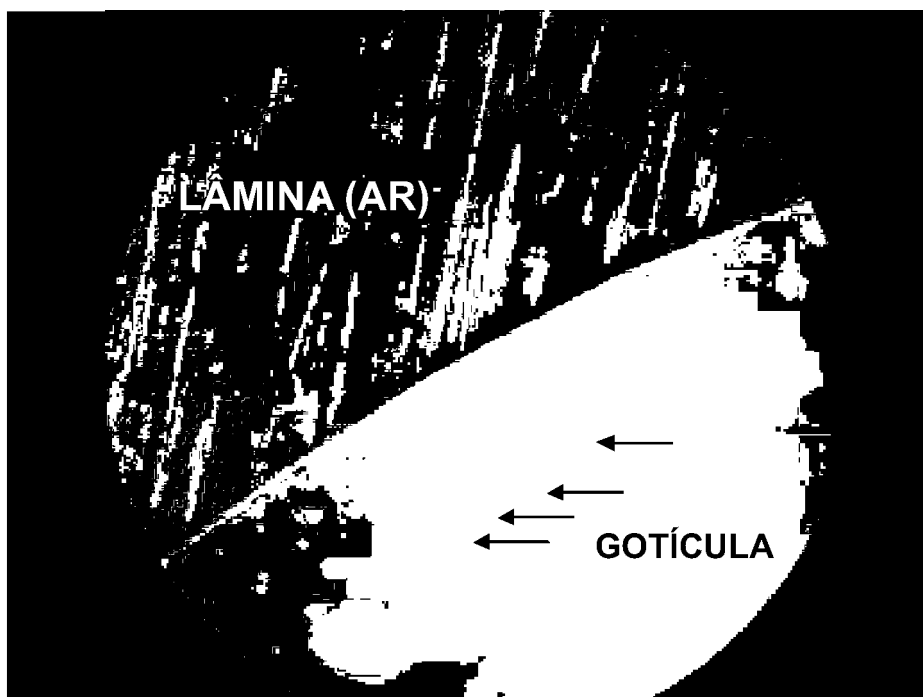


FIG. 16B

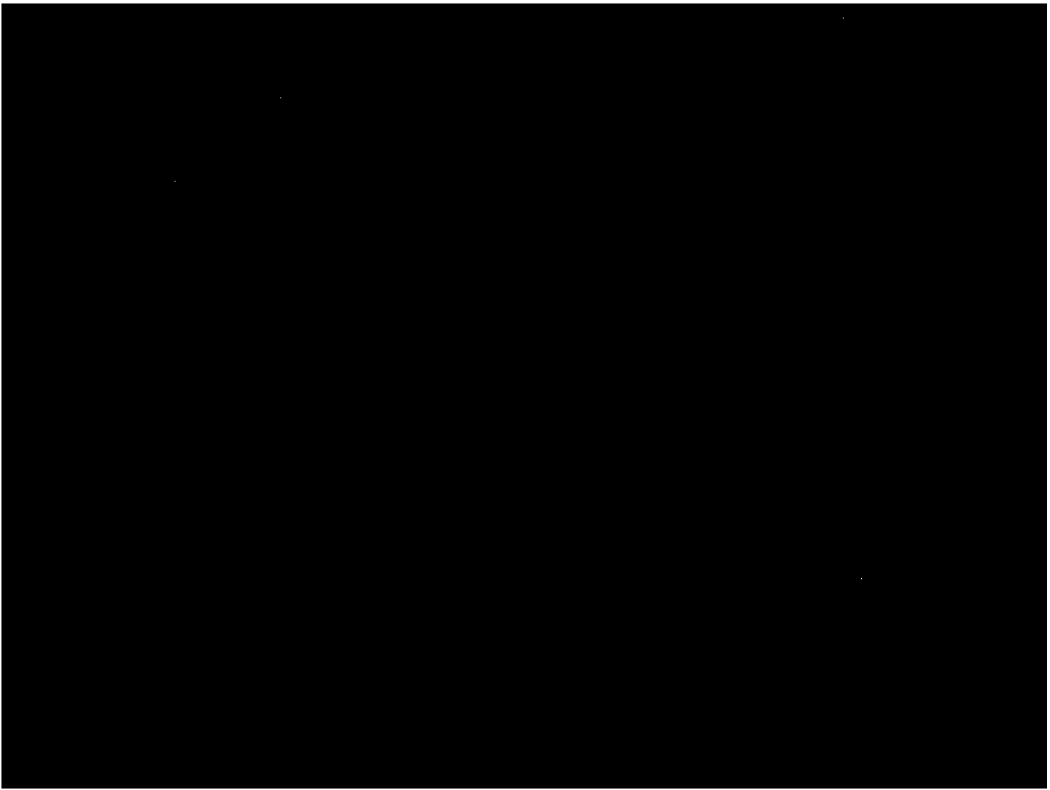


FIG. 17

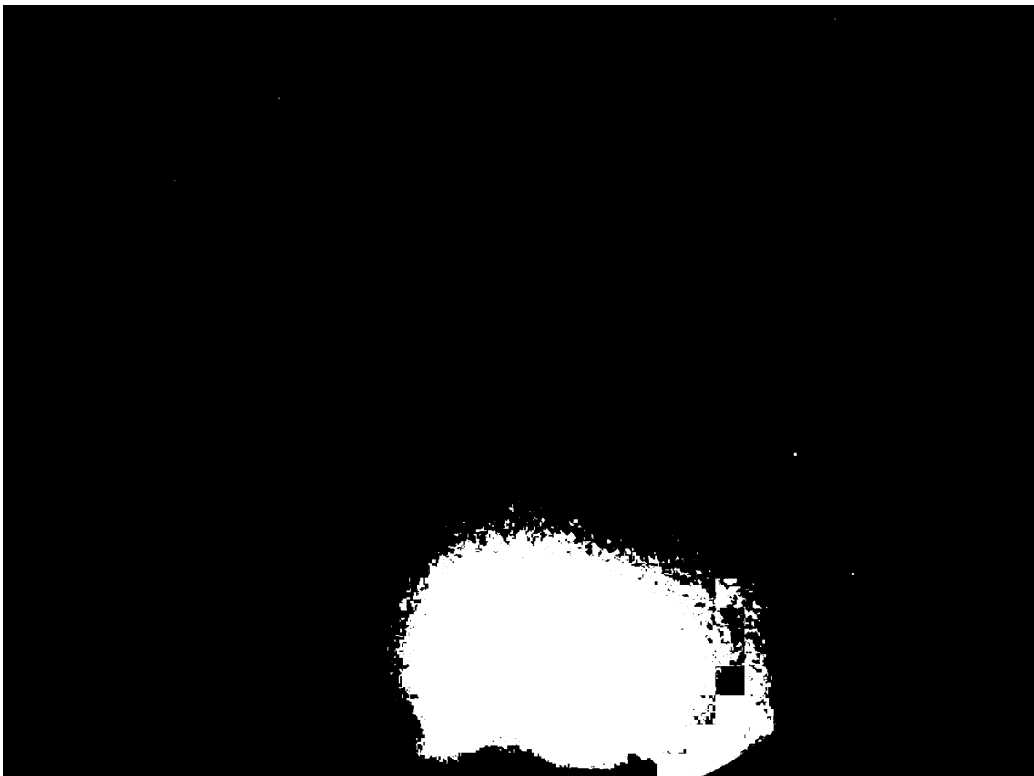


FIG. 18

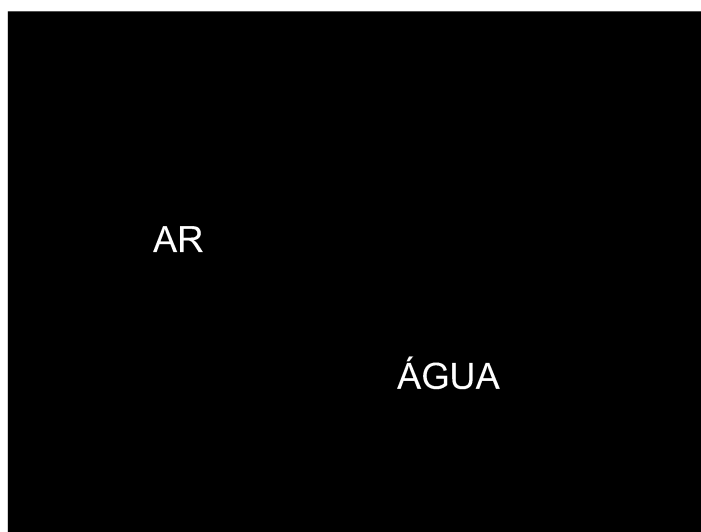


FIG. 19A

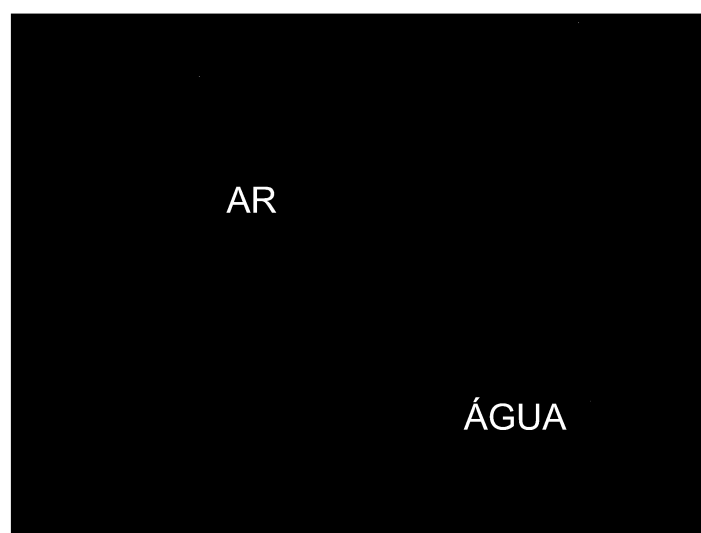


FIG. 19B

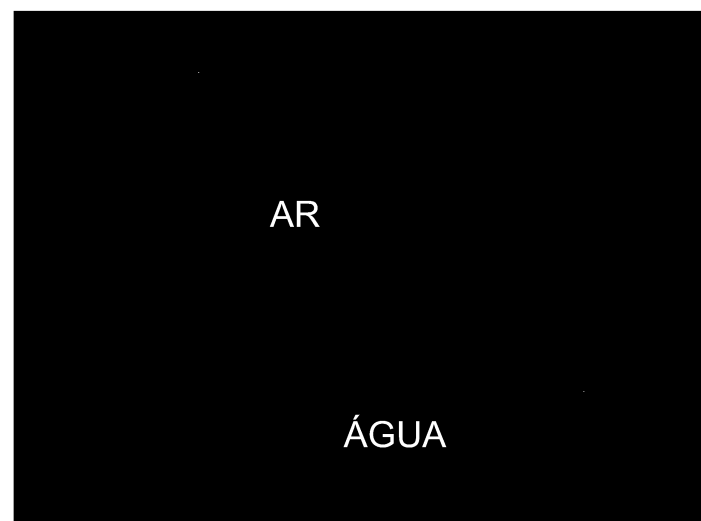


FIG. 19C