Universidade Federal do Rio de Janeiro - Escola de Química

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

MICHELE AGUIAR BUCCAZIO CÂMARA

Avaliação do Agente Desemulsificante na Eficiência de Inibidor de Corrosão e no Tratamento de óleo em uma Plataforma de Produção de Petróleo

RIO DE JANEIRO

2017

MICHELE AGUIAR BUCCAZIO CÂMARA

AVALIAÇÃO DO AGENTE DESEMULSIFICANTE NA EFICIÊNCIA DO INIBIDOR DE CORROSÃO E NO TRATAMENTO DE ÓLEO EM UMA PLATAFORMA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, para a obtenção do título de Mestre em Ciências (M.Sc.).

Orientador: Peter Rudolf Seidl

RIO DE JANEIRO

MAIO, 2017

C172 Câmara, Michele Aguiar Buccazio
Avaliação do agente desemulsificante na eficiência do Inibidor de corrosão e no tratamento do óleo em uma Plataforma de Produção de Petróleo / Michele Aguiar Buccazio Câmara. - Rio de Janeiro, 2017.
68 f. : il.

Orientador: Peter Rudolf Seidl
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2017.

1. Inibidores de corrosão. 2. Corrosão. 3. Processamento de Petróleo. 4. Eletroquímica. I. Seidl, Peter. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, EQ, Programa de Pós Graduação de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Titulo.

MICHELE AGUIAR BUCCAZIO CÂMARA

AVALIAÇÃO DO AGENTE DESEMULSIFICANTE NA EFICIÊNCIA DO INIBIDOR DE CORROSÃO E NO TRATAMENTO DE ÓLEO EM UMA PLATAFORMA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, para a obtenção do título de Mestre em Ciências (M.Sc.).

Aprovada em

_____

Peter Rudolf Seidl, D.Sc, EQ/UFRJ

_____

Maria José de O. C. Guimarães, D.Sc., EQ/UFRJ

_____

Gessie Maria Silva de Andrade, D.Sc., UNICAMP

_____

Juliana Figueira Mansur, D.Sc., IQ/UFRJ

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer à **Deus** por proporcionar a concretização desta etapa. Foram muitos obstáculos e desafios ao longo dessa jornada que sem fé eu não seria capaz de enfrentar e concluir este trabalho.

Ao meu marido, **Felipe Câmara**, por me apoiar em todos os momentos, por acreditar em mim, por ser meu maior incentivador, por estar ao meu lado e nunca me deixar esquecer de que eu sou capaz.

Aos meus pais, **Vera Lucia** e **Paulo Elias**, que com muita dedicação e um amor incondicional, me educaram da melhor forma possível, me fornecendo uma base que foi essencial para conclusão deste trabalho.

Ao meu orientador, Professor **Peter Rudolf Seild**, pela disponibilidade, compreensão, por todo ensinamento, dedicação e confiança em mim depositada.

À minha amiga e parceira de trabalho, **Aline Kina**, que me ajudou nos ensaios, que me auxiliou e me orientou tecnicamente e que foi essencial para que eu conseguisse concretizar esta etapa.

Às minhas amigas, **Maria Emilia Blonski** e **Raquel Macedo**, que foram minhas companhias ao longo da graduação e as responsáveis pelo meu início no Mestrado Acadêmico da Escola de Química, obrigada pelo incentivo e apoio fornecido desde 2004/1 até os dias de hoje.

À toda minha família, meus irmãos, **Vinicius** e **Rodrigo**, minha prima **Thamyrez** e meus sobrinhos, sou muito grata simplesmente por existirem e me apoiarem nas minhas decisões, principalmente por torcerem pela minha felicidade e meu sucesso.

À todos os meus amigos que fiz ao longo da minha vida, desde minha infância, os grandes amigos da Escola de Química, até os que convivem no meu dia a dia no trabalho, obrigada pelos momentos vividos e por fazerem parte da minha história.

E à todas as pessoas que contribuiram direta ou indiretamente para realização deste trabalho, meu muito obrigada.

“Após uma ação eficiente, faça uma reflexão silenciosa. Da reflexão silenciosa virão ações ainda mais eficientes”.

(Peter F. Drucker)

Resumo da Dissertação apresentada à EQ/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

AVALIAÇÃO DO AGENTE DESEMULSIFICANTE NA EFICIÊNCIA DO INIBIDOR DE CORROSÃO E NO TRATAMENTO DO ÓLEO EM UMA PLATAFORMA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO.

Michele Aguiar Buccazio Câmara
Maio/2017

Orientador: Peter Rudolf Seidl

Programa: Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

Durante este estudo, foi avaliada uma plataforma de processamento de um petróleo peculiar em um campo cujo óleo apresenta alta viscosidade. Esta planta apresenta indícios de corrosão em suas tubulações e, portanto, o tratamento químico é essencial para a preservação de sua integridade.

Foi testado um inibidor de corrosão comercial, CORRTREAT A, uma mistura de aminas voláteis e neutralizadas em solvente de base aquosa, que apresentou bons resultados em relação à eficiência do produto, entretanto, após alguns meses de sua utilização na plataforma, verificou-se que o inibidor de corrosão influenciava o tratamento do óleo, no qual gerou um aumento da emulsão e impactou principalmente na separação óleo/água, etapa crucial do processamento primário do petróleo.

Desta forma, a fim de evitar qualquer efeito do inibidor de corrosão no processo de separação água/óleo, foi acrescentada à fórmula do inibidor de corrosão um agente desemulsificante, formando um novo inibidor de corrosão chamado CORRTREAT B. Teste eletroquímico através de Eletrodo de Cilindro Rotatório e determinação do coeficiente de partição do inibidor na fase aquosa foram realizados para avaliar a eficiência dos inibidores assim como testes de garrafa e de espuma também foram necessários para avaliação do impacto que os inibidores podem causar na qualidade do óleo e da água produzida. O teste eletroquímico mostrou que os dois inibidores de corrosão são eficientes, pois apresentaram taxas de corrosão menores que 0,1 mm/ano, entretanto, o inibidor com agente desemulsificante é mais eficiente, pois após 24 horas de teste apresentou uma taxa de corrosão de 0,0012 mm/ano, cujo valor é menor que o encontrado com o Corrtreat A de 0,0073 mm/ano. Em relação ao coeficiente de

partição do inibidor de corrosão na fase aquosa, o Corrtreat B apresentou uma concentração na água aproximadamente 12% maior quando comparado com o Corrtreat A e 25% maior quando há presença de produto químico desemulsificante no meio. O inibidor de corrosão com agente desemulsificante, Corrtreat B, também apresentou melhores resultados nos testes de emulsão e espuma. Este inibidor obteve um tempo de resposta mais rápido na separação da água e não houve formação de espuma durante o teste.

Além disso, foram analisados dados operacionais em relação à quantidade de água no óleo de exportação e teor de óleo na água de descarte na planta de processamento primário de petróleo para melhor comparação entre os efeitos "colaterais" dos dois inibidores em análise. A queda do teor de água no óleo de exportação reduziu em média 0,1% com o início da injeção do Corrtreat B e o teor de óleo na água produzida também reduziu aproximadamente 35%. Os resultados mostram como a presença do agente desemulsificante influencia na avaliação do inibidor de corrosão e no tratamento do óleo.

Abstract of Dissertation presented to EQ/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

DEMULSIFIER AGENT EVALUATION IN CORROSION INHIBITOR PERFORMANCE AND OIL TREATMENT FOR AN OILFIELD PLATFORM.

Michele Aguiar Buccazio Câmara
May/2017

Advisor: Peter Rudolf Seidl

Program: Biochemical and Chemical Process Technology

This report evaluated the corrosion inhibitors for a Petroleum Process Plataform that produces a very viscous oil. This plant presents some evidences of corrosion in the pipelines, so the chemical treatment with corrosion inhibitor is essential to protect its integrity.

A specifically corrosion inhibitor called CORRTREAT A was tested and presented good results regarding its efficiency, however, after three months of injection, it was observed that the corrosion inhibitor may affect the oil treatment, especially regarding the oil/water separation, an important step in the petroleum primary process.

Thus, in order to avoid any negative effect of the corrosion inhibitor at the oil treatment, it was added in the corrosion inhibitor formulation a demulsifier agent, forming the new corrosion inhibitor called CORRTREAT B. Electrochemical Test with Rotation Cylinder Electrode (RCE) and partition coefficient test to determine the inhibitor concentration in the water phase were realized to evaluate the corrosion inhibitors efficiency. Besides, bottle and foam tests were also necessary to appraise the impact the inhibitors may cause in oil and water quality. The electrochemical test showed that both inhibitors presented the corrosion rates below 0,1 mm/year, however, the corrosion inhibitor with the demulsifier agent had a better performance because after 24 hours of test its corrosion rate was 0,0012 mm/year, lower than the value of Corrtreat A of 0,0073 mm/year. Regarding the partitioning test of the corrosion inhibitor in the water phase, Corrtreat B content in the water was approximately 12% higher than Corrtreat A and 25% higher when there is presence of chemical product demulsifier in the oil and water mixture. The corrosion inhibitor with the demulsifier agent, Corrtreat B, also

presented better results at the emulsion and foam tests. This inhibitor had a faster water separation response and it was not observed any foam during the test.

Operational data related to water content in the exportation oil and oil content in the discharge water were analyzed in order to have a better idea on the influence of both inhibitors in the petroleum primary process plant. It was observed a decrease at the water content in exportation oil of 0.1% after Corrtreat B injection and the oil content at the discarged water also reduced approximately 35%. The results show how the presence of a demulsifier agent affects in the corrosion inhibitor evaluation and the oil treatment.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 1

2 OBJETIVO 4

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 4

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5

3.1 DEFINIÇÃO DE CORROSÃO 5
3.2 IMPORTÂNCIA DA CORROSÃO 6
3.3 MÉTODOS PARA COMBATE À CORROSÃO 7
3.3.1 MÉTODOS BASEADOS NA MODIFICAÇÃO DO PROCESSO: 8
3.3.2 MÉTODOS BASEADOS NA MODIFICAÇÃO DO MEIO CORROSIVO: 8
3.3.3 MÉTODOS BASEADOS NA MODIFICAÇÃO DO METAL: 8
3.3.4 MÉTODOS BASEADOS NOS REVESTIMENTOS PROTETORES: 8
3.4 INIBIDORES DE CORROSÃO 9
3.5 CLASSIFICAÇÃO DOS INIBIDORES DE CORROSÃO 10
3.6 IMPORTÂNCIA DO INIBIDOR DE CORROSÃO EM CAMPO DE PETRÓLEO 11
3.7 DESEMULSIFICANTE NO INIBIDOR DE CORROSÃO 13
3.8 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS DE CONTROLE DE CORROSÃO 14
3.8.1 ELETROQUÍMICA – POR QUE E COMO? 14
3.8.2 POTENCIAL X CORRENTE 15
3.8.3 CÉLULA DE TESTE E INSTRUMENTAÇÃO 17
3.8.4 RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO 18
3.8.5 ELETRODOS DE CILINDRO ROTATÓRIO 20
3.9 TÉCNICAS DE MONITORAMENTO DA CORROSÃO 24

4 ESTUDO DE CASO 29

4.1 A PLANTA DE PRODUÇÃO DO PETRÓLEO 29
4.2 CARACTERÍSTICAS DAS TUBULAÇÕES 31
4.3 MOTIVAÇÃO PARA O ESTUDO 33

5 MATERIAIS E MÉTODOS 36

5.1 MATERIAIS 36
5.1.1 ENSAIO ELETROQUÍMICO 36
5.1.2 A QUÍMICA DA SALMOURA 38
5.1.3 HIDROCARBONETO 38
5.1.4 GÁS 39
5.1.5 SELEÇÃO DE MATERIAIS 39
5.1.6 PARTIÇÃO DO INIBIDOR DE CORROSÃO 39

5.1.7 ANÁLISE DE BSW DO ÓLEO DE EXPORTAÇÃO 40
5.1.8 ANÁLISE DE TOG NA ÁGUA PRODUZIDA 41
5.2 MÉTODO 41
5.2.1 TESTE DE PERFORMANCE EM ELETRODO DE CILINDRO ROTATÓRIO 41
5.2.2 TESTE DE EMULSÃO 42
5.2.3 ESPUMA 43
5.2.4 COMPATIBILIDADE DA SALMOURA 43
5.2.5 COEFICIENTE DE PARTIÇÃO DO INIBIDOR DE CORROSÃO NA FASE AQUOSA 44
5.2.6 ANÁLISE DE BSW DO ÓLEO DE EXPORTAÇÃO 46
5.2.7 ANÁLISE DE TOG NA ÁGUA PRODUZIDA 46

6 RESULTADOS 49

6.1 TESTE DE ELETRODO DE CILINDRO ROTATÓRIO (ECR) 49
6.2 TENDÊNCIA DE EMULSÃO 50
6.3 TENDÊNCIA DE ESPUMA 52
6.4 TESTE DE COMPATIBILIDADE COM A SALMOURA 55
6.5 COEFICIENTE DE PARTIÇÃO DO INIBIDOR DE CORROSÃO NA FASE AQUOSA 56
6.6 ANÁLISE DE BSW DO ÓLEO DE EXPORTAÇÃO 58
6.7 ANÁLISE DE TOG NA ÁGUA PRODUZIDA 61

7 CONCLUSÕES 65

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: A química da corrosão de ferro em um ambiente sem oxigênio . (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1982). 15
Figura 2.2: Convenções de Corrosão para a curva Potencial x Corrente (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1982). 16
Figura 2.3: Típica célula de teste de corrosão eletroquímica (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1982). 18
Figura 2.4: Operação do Potenciostato (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1982). 18
Figura 2.5:Exemplo de gráfico de resistência de polarização (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1982). 19
Figura 2.6: Eletrodo cilíndrico rotativo (FERREIRA, 2012). 21
Figura 3.1:Planta de processamento de Petróleo. 29
Figura 3.2: Pontos de coleta para análise de residual de inibidor de corrosão. 34
Figura 4.1: Configuração para o teste de corrosão (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2001). 36
Figura 4.2: A célula de teste. 37
Figura 4.3: Posicionamento dos corpos de prova. 38
Figura 4.4: Material utilizado para análise do coeficiente de partição do inibidor de corrosão. 39
Figura 4.5: Centrífuga utilizada no teste de garrafa. 40
Figura 4.6: Banho maria utilizado no teste de garrafa. 40
Figura 5.1: Gráfico com os resultados da taxa de corrosão (mm/ano) x tempo (h) dos inibidores de corrosão testados CORRTREAT A E CORRTREAT B determinados pelo método de ECR. 50
Figura 5.2: Testes de emulsão com 1, 5, 10 e 30 minutos realizados em laboratório. 52
Figura 5.3: Teste de espuma com Corrtreat A em diferentes dosagens realizado em laboratório. 53
Figura 5.4: Teste de espuma com Corrtreat B em diferentes dosagens realizado em laboratório. 54
Figura 5.5:Teste de compatibilidade da salmoura realizado em laboratório. Da esquerda para direita: 300 ppm (v/v) e 80 ppm (v/v) de Corrtreat A e 300 ppm (v/v) e 80 ppm (v/v) de Corrtreat B. 56
Figura 5.6: Comparação entre o percentual de inibidor de corrosão para as diferentes amostras. 57
Figura 5.7: BSW (%) do óleo de exportação durante o período de injeção do Corrtreat A determinado em laboratório. 59
Figura 5.8: BSW (%) do óleo de exportação durante o período de injeção do Corrtreat B determinado em laboratório. 60
Figura 5.9: Comparação entre BSW (%) do óleo de exportação quando utilizado o Corrtreat A e Corrtreat B determinado em laboratório. 61
Figura 5.10: TOG da água produzida em partes por milhão (ppm) na saída do filtro do degaseificador e da saída do flotador durante a injeção de Corrtreat A determinado em laboratório. 62
Figura 5.11: TOG da água produzida em partes por milhão (ppm) na saída do filtro do degaseificador e da saída do flotador durante a injeção de Corrtreat A determinado em laboratório. 62

Figura 5.12: Comparação do TOG em ppm da saída do filtro do degaseificador para injeção do Corrtreat A e Corrtreat B determinados em laboratório. 63
Figura 5.13: Comparação do TOG em ppm da saída do flotador para injeção do Corrtreat A e Corrtreat B, determinados em laboratório. 64

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Relação de Produtos Químicos injetado na planta de petróleo em estudo. 30
Tabela 3.2: Composição Química do aço carbono AISI 1020 (ARCELORMITTAL, 2017)..32
Tabela 3.3: Propriedades físicas do aço carbono AISI 1020 (ARCELORMITTAL, 2017). ...32
Tabela 3.4: Propriedade mecânicas do aço carbono AISI 1020 (ARCELORMITTAL, 2017). 32
Tabela 4.1: Composição da salmoura. 38
Tabela 4.2: Condições utilizadas na análise do coeficiente de partição. 45
Tabela 4.3: Dosagens dos inibidores de corrosão e do desemulsificante. 45
Tabela 5.1: Resultado do teste de ECR. 49
Tabela 5.2: Resultados o teste de tendência de emulsão. 51
Tabela 5.3: Resultados do Teste de Espuma. 53
Tabela 5.4: Resultados do teste de compatibilidade da salmoura. 55
Tabela 5.5: Medição do teor de inibidor de corrosão. 56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A = Área (cm^2)

AISI: American Iron and Steel Institute (Instituto Americano de Ferro e Aço)

ASTM: American Society for Testing Materials (Sociedade Americana para Teste de Materiais)

BSW: Basic Sediments and Water (Sedimentos Básicos e Água)

CAPEX: Capital Expenditure (Investimento Capital)

E.W. = Peso equivalente (g/eq.)

E_{app}: Potencial Aplicado

$E_{corr:}$ Potencial de corrosão

ECR: Eletrodo de Cilindro Rotatório

EIE: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

$\Delta E/\Delta i$ = Inclinação da região linear – Rp

i_{corr} = Corrente de corrosão em µA

i_{ox}: Corrente de oxidação

i_{red}: Corrente de redução

i_{total}: Corrente Total

NACE: National Association of Corrosion Engineers (Associação Nacional de Engenheiros de Corrosão)

Nu: Número de Nusselt

OPEX: Operational Expenditure (Custo Operacional)

Re: Número de Reynolds

RE: Ruído Eletroquímico

Rp: Resistência à polarização

RPL: Resistência de Polarização Linear

rpm: Velocidade de rotação do eletrodo

Sc: Número de Schmidt

TOG: Teor de Óleo e Graxa

U: Velocidade superficial, em m/s

β_A = Constante Tafel anódica em volts por década de corrente

β_C = Constante Tafel catódica em volts por década de corrente

ν : Viscosidade cinemática, em m2/s.

π : Constante igual a aproximadamente 3,14

ω : Velocidade angular de rotação do eletrodo, em rad/s.

1 INTRODUÇÃO

A produção de petróleo é um dos elementos mais importantes para a economia Mundial. No Brasil o maior volume de petróleo é encontrado em águas profundas e ultra profundas e sua produção é feita em plataformas de produção de petróleo *offshore*.

Em uma plataforma de produção de petróleo *offshore*, as correntes de fluidos de diferentes poços chegam através dos *manifolds* de produção até a superfície, mas não se encontram ainda adequadas à utilização ou exportação. Como o interesse econômico é somente na produção de hidrocarbonetos (óleo e gás), há necessidade de dotar os campos marítimos de facilidades de produção, que são instalações destinadas à efetuar o processamento primário dos fluidos, ou seja, a separação gás, óleo e água (JUNIOR, 2008).

A produção segura de óleo e gás está intrinsecamente ligada ao controle de processos corrosivos dos materiais constituintes das plataformas de produção. Processos corrosivos têm sido responsáveis por elevados gastos para repor equipamentos degradados pela ação do meio, bem como já ocasionaram inúmeros acidentes graves devido à falha estrutural de equipamentos contendo substâncias tóxicas e explosivas, que são típicas da indústria desse setor. O potencial risco à integridade das pessoas, à contaminação do meio ambiente e de ocasionar prejuízos financeiros e de imagem à companhia, torna o gerenciamento da corrosão como uma das principais prioridades no controle das instalações e equipamentos usados na produção *offshore* de petróleo e gás. O adequado controle da corrosão é garantido pela soma de benefícios obtidos por diversos fatores dentre os quais se destaca a injeção de inibidores de corrosão (GARCIA *et al*, 2013).

Existem registros das primeiras aplicações de inibidores de corrosão no início do século XX, com a adição de mistura de melaços, óleos vegetais e amidos. Desde então, muitas foram as formulações propostas, como o silicato de sódio em 1920, as aminas em 1930, os cromatos e sais de arsênio em 1940. A partir da década de 50 deu-se inicio à utilização de inibidores com base no desenvolvimento de sínteses orgânicas. Apesar de muito eficientes, os cromatos e sais de arsênio começaram a ter sua utilização questionada em meados dos anos 70, pois, são compostos extremamente tóxicos, impactando o meio ambiente. Dentre os vários inibidores de corrosão, têm se destacado o uso dos inibidores orgânicos. Eles atuam formando um filme protetor na interface metal-meio corrosivo, cuja eficiência depende da qualidade do filme formado, o que torna de fundamental importância o conhecimento de suas propriedades físicas e químicas, como também, o seu mecanismo de ação e a natureza do meio e do metal a ser protegido (NETO *et al*, 2005).

A corrosão pode ser suprimida pela adição de inibidores apropriados para as condições operacionais e de projeto da planta. Além dos custos para utilização desses inibidores, a maioria dos produtos conhecidos para este fim tem o inconveniente de possuir uma ação emulsificante, o que impacta no tratamento do óleo e, portanto, precisa ser utilizada uma quantidade maior de produto químico desemulsificante. Entretanto, também há inibidores de corrosão que possuem um efeito desemulsificante simultaneamente. Sendo assim, ao adicionar um único produto, a água produzida é separada do óleo cru e também o equipamento ou tubulações estão protegidos contra a corrosão (HEIB *et al*, 1976; AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2001).

Devido à grande aplicação de inibidor de corrosão na indústria do petróleo, o mesmo também pode ser desenvolvido *taylormade* para cada campo de petróleo, pois sua eficiência depende das condições operacionais e de projeto do processo e da planta. Mesmo com o desenvolvimento e avaliação da eficiência do inibidor de corrosão através de testes de laboratório, sua aplicação em plataforma *offshore* também deve ser avaliada em relação à qualidade no tratamento do óleo e da água no processamento primário do petróleo, pois pode causar alterações indesejadas no processo.

Neste trabalho, primeiramente foram realizados testes com um inibidor de corrosão já conhecido e aplicado com sucesso fora do país em campos de petróleo cujas características são similares ao campo do estudo. O inibidor de corrosão forma um filme protetor na tubulação para inibir a corrosão em sistemas de produção de óleo e gás. É uma mistura parcial de aminas neutralizadas e voláteis em um solvente de base aquosa que é injetado continuamente em tubulações de produção de óleo. Os ativos desse produto são estáveis à temperaturas elevadas e tem baixas tendências de emulsificação.

Após os resultados dos testes de avaliação do inibidor de corrosão em laboratório serem satisfatórios, foi iniciada sua injeção em uma plataforma de produção de petróleo que será apresentada mais adiante (item 4.1). Depois de alguns meses da aplicação do inibidor, verificou-se que o mesmo, apesar de ser bastante eficiente na inibição da corrosão e ter baixa tendência de emulsificação, estabilizava as gotículas de água na interface água/óleo em seu processo de separação, ou seja, favorecia a emulsificação do óleo. Mesmo com a aplicação de produto químico desemulsificante, o inibidor de corrosão influenciava em sua eficiência, gerando um impacto negativo na separação óleo/água. Como consequência disso, observou-se o aumento de BSW do óleo e TOG na água produzida, ou seja, a quantidade de água no óleo e de óleo na água produzida aumentou com a aplicação do inibidor de corrosão, cujos valores não podem ser maiores que o permitido para sua comercialização, no caso do petróleo, ou para

descarte em alto mar, no caso da água produzida. Apesar do aumento dos valores de BSW e TOG, estes não ficaram fora de especificação após a aplicação desse inibidor, entretanto, reduz a flexibilidade operacional. Uma planta de processamento primário de petróleo não é uma operação estável, logo, não é seguro trabalhar no limite das especificações.

Desta forma, foi adicionado à formulação do inibidor de corrosão previamente utilizado copolimeros de blocos de óxido de etilenoglicol e polipropilenoglicol (EO/PO), que atuam como agente desemulsificante para avaliar se, mesmo com sua presença, os problemas acima mencionados podem permanecer. A presença do copolímero de blocos EO/PO em um inibidor de corrosão evita que o produto permaneça na emulsão água/óleo e, assim, quase 100% do inibidor permanecem na fase aquosa, garantindo a proteção das tubulações (HEIB *et al*, 1976).

2 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar o agente desemulsificante adicionado ao produto em relação à eficiência na inibição da corrosão e na partição de inibidor na fase aquosa e os possíveis impactos que sua adição pode causar tanto no tratamento do óleo quanto na qualidade da água produzida.

2.1 Objetivos específicos

A avaliação do agente desemulsificante adicionado à formulação do inibidor de corrosão deve ocorrer da seguinte forma:

- Eficiência do inibidor de corrosão: Técnicas eletroquímicas realizadas por eletrodo de cilindro rotatório (ECR)
- Partição do Inibidor de Corrosão na fase aquosa: Determinação do coeficiente de partição do inibidor na fase aquosa em dois cenários, somente o inibidor de corrosão e na presença de produto químico desemulsificante para verificar se a presença do copolimero de blocos EO/PO aumenta o percentual de inibidor na água, conforme diz literatura.
- Impactos no tratamento do óleo e qualidade da água: Teste de emulsão e espuma, além de avaliação dos dados operacionais durante a aplicação dos inibidores de corrosão na planta de processamento de petróleo do estudo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Definição de Corrosão

Num aspecto muito difundido e aceito universalmente pode-se definir corrosão como deteriorização de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 2003; REVIE *et al.*, 2008; SASTRI *et al.*, 2007; SPELLER, 1951; VERNON, 1957; UHLIG, 1958). A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso (GENTIL, 2003).

Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam. No seu todo esse fenômeno assume uma importância transcendental na vida moderna, que não pode prescindir dos metais e suas ligas (GENTIL, 2003).

Na indústria do petróleo, corrosão generalizada ou localizada são as mais encontradas. Corrosão generalizada é quando a corrosão se processa em toda a extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme da espessura (GENTIL, 2003). A corrosão localizada ocorre em regiões da superfície metálica e não em toda sua extensão e pode ser por placas, alveolar ou por pite (GENTIL, 2003) e uma breve explicação sobre cada tipo de corrosão localizada encontra-se a seguir:

- Corrosão por placas: a corrosão se localiza em regiões da superfície metálica e não em toda sua extensão, formando placas com escavações;
- Corrosão alveolar: a corrosão se processa da supefície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro e;
- Corrosão por pite: a corrosão se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior do que o seu diâmetro.

Outro problema importante na operação de tubulações é a corrosão interna (GHAREBA *et al.*, 2010), principalmente devido ao stress corrosivo do craqueamento. Martinez *et al*. (2009) afirma que a combinação entre corrosão e erosão é o principal problema na deterioração da tubulação.

A erosão é o desgaste da superfície terrestre por ação mecânica e química da água corrente, das intempéries ou de outros agentes geológicos. Também foi observado recentemente um aumento da ocorrência de corrosão galvânica associada ao uso de diferentes materiais. A corrosão galvânica é o acoplamento de materiais metálicos dissimilares imersos em um eletrólito, causando uma transferência de carga elétrica de um para o outro, por terem potenciais elétricos diferentes (GENTIL, 2003). Wilhelm (1992) reportou que a situação mais comum em acoplar diferentes materiais em poços consiste em um "*tubing*" feito por uma liga resistente à corrosão em contato com um invólucro de aço inferior. Além disso, o contato com o metal pode causar corrosão na fenda na área incluída entre o "*tubing*" e o invólucro (FONTANA, 1986).

3.2 Importância da Corrosão

Há três razões principais para a importância da corrosão: econômica, segurança e conservação. Para reduzir o impacto econômico da corrosão, os engenheiros e cientistas de corrosão têm como objetivo reduzir as perdas materiais e acompanhar as perdas econômicas que resultam da corrosão de tubulações, tanques, componentes metálicos de equipamentos, estruturas marinhas, etc. (REVIE *et al.*, 2008). A corrosão pode comprometer a segurança de equipamentos operacionais, causando falha em, por exemplo, vasos de pressão, caldeiras, *containers* metálicos de químicos tóxicos, etc. (REVIE *et al.*, 2008). Perda de metal por corrosão é a perda não somente de metal, mas também de energia, de água, de esforço humano utilizado para produzir e fabricar a estrutura de metal. Além disso, para reconstruir um equipamento corroído é necessário mais investimento de todos os recursos mencionados acima – metal, energia, água e esforço humano (REVIE *et al.*, 2008).

As perdas econômicas são divididas em perdas diretas e indiretas. Perdas diretas incluem a substituição das estruturas corroídas ou seus componentes, ou seja, incluem um custo extra no uso de metais e ligas resistentes à corrosão ao invés de aço carbono, que possui propriedades mecânicas adequadas, mas não são resistentes à corrosão. Há também o custo de galvanização e niquelagem de aço, adicionando inibidores de corrosão na água e desumidificando locais para guardar equipamentos de metal.

Perdas indiretas são mais difíceis de ter acesso, mas devem ser gerenciadas, pois esses custos adicionam bilhões de dólares nas perdas diretas. Abaixo alguns exemplos de perdas indiretas (REVIE *et al.*, 2008):

- Parada de produção;
- Perda de produção;
- Perda de eficiência;

- Contaminação de produto e;
- Superdimensionamento de equipamento.

Perdas indiretas é uma parte substancial de taxas econômicas impostas pela corrosão, embora seja difícil estimar a perda total. Todas as perdas, diretas ou indiretas, resultam em custo.

Com o avanço tecnológico mundialmente alcançado, os custos de corrosão evidentemente se elevam, tornando-se um fator de grande importância a ser considerado já na fase de projetos de grandes instalações industriais para evitar ou minimizar futuros processos corrosivos. Fontana (1986) afirmava que cerca de 30 bilhões de dólares poderiam ser economizados se todas as medidas economicamente viáveis fossem usadas para prevenir contra corrosão (GENTIL, 2003).

Esta importância pode ser considerada sob alguns aspectos básicos, destacando-se como o primeiro deles o econômico, traduzido pelo custo da corrosão que envolve cifras astronômicas e pelos custos que envolvem a conservação das reservas minerais e consumo energético (GENTIL, 2003).

3.3 Métodos para Combate à Corrosão

A corrosão pode ter consequências diretas ou indiretas, sendo algumas delas de natureza econômica, tais como (GENTIL, 2003):

a) Substituição de equipamento corroído;
b) Paralisação do equipamento por falhas ocasionadas pela corrosão;
c) Emprego de manutenção preventiva – pintura, adição de inibidores de corrosão, revestimentos, etc.;
d) Contaminação ou perda de produtos;
e) Perda de eficiência do equipamento, como ocorre em caldeiras, trocadores de calor, bombas, etc. e;
f) Superdimensionamento de projetos.

No estudo de um processo corrosivo devem ser sempre consideradas as variáveis dependentes do material metálico, da forma de emprego e do meio corrosivo. Somente o estudo dessas variáveis permitirá indicar o material mais adequado para determinado meio corrosivo (GENTIL, 2003).

Os métodos práticos, adotados para diminuir a taxa de corrosão dos metais metálicos, podem ser esquematizados da seguinte forma (GENTIL, 2003; VERNON, 1957):

3.3.1 Métodos baseados na modificação do processo:

- Projeto da estrutura;
- Condições da superfície e;
- Pela adição de proteção catódica.

3.3.2 Métodos baseados na modificação do meio corrosivo:

- Desaeração da água ou solução neutra;
- Purificação ou diminuição da umidade do ar e;
- Adição de inibidores de corrosão.

3.3.3 Métodos baseados na modificação do metal:

- Aumento da pureza;
- Adição de elementos – liga e;
- Tratamento térmico.

3.3.4 Métodos baseados nos revestimentos protetores:

- Revestimento com produtos da reação – tratamento químico ou eletroquímico da superfície metálica;
- Revestimentos orgânicos – tintas, resinas ou polímeros, etc.;
- Revestimentos inorgânicos – esmaltes, cimentos;
- Revestimentos metálicos e;
- Protetores temporários.

Em todos os métodos usados, para controlar a corrosão o fator econômico é primordial. Qualquer medida de proteção será vantajosa, economicamente, se o custo da manutenção baixar. Assim, devem-se levar em consideração os gastos relacionados com a deterioração do equipamento bem como prejuízos resultantes dessas deteriorações, como por exemplo, parada de unidades, perda de eficiência, perda de produto, contaminações (GENTIL, 2003).

A solução econômica para o controle da corrosão é dada por algumas fórmulas que fornecem a economia ou prejuízo anual com a troca do material (GENTIL, 2003; SASTRI *et al.*, 2007; UHLIG, 1958):

$$\left[100\,\frac{\Delta T}{T}\left(1+\frac{L}{C}\right)-100\,\frac{\Delta C}{C}\right]\frac{C}{100(T+\Delta T)}+P$$

Onde

T = vida, em anos, do material;

L = custo dos trabalhos de reparos, por ano, usando-se material;

C = custo do material;

ΔT = prolongamento da vida do material;

ΔC = aumento do custo do material e;

P = perda de produção por motivo de paradas não programadas, por ano.

Deste valor é deduzido o valor das matérias-primas economizadas. Se o valor da expressão for positivo, representará o lucro; se negativo, o prejuízo.

3.4 Inibidores de corrosão

Os inibidores de corrosão são substâncias ou misturas de substâncias que em condições adequadas, no meio corrosivo, reduzem ou eliminam os processos de corrosão, sejam nas fases gasosas, aquosas ou oleosas. A eficiência dos inibidores depende dos metais e ligas, bem como da severidade do meio. Para ser utilizado de modo eficiente, o inibidor deve ser compatível com o meio de aplicação e ser economicamente viável (CARDOSO, 2005).

Os inibidores de corrosão podem ser classificados quanto à sua composição (orgânicos ou inorgânicos) e quanto ao seu comportamento (oxidantes, não-oxidantes, anódicos, catódicos ou de adsorção/fílmicos), que serão detalhados no próximo item. Em um processo industrial a escolha do inibidor depende dos resultados esperados: inibir, retardar ou eliminar o agente corrosivo do meio. O principal objetivo, na verdade, é criar uma barreira de proteção entre o substrato metálico e o eletrólito (FILHO *et al.*, 2007).

Na formulação desses inibidores os princípios ativos mais comuns são: ácidos graxos, ácidos naftênicos, aminas orgânicas, cromatos, polifosfatos, nitritos, sulfitos, sais de zinco e de estanho. Os inibidores orgânicos ou de adsorção são os mais comumente utilizados em campos de petróleo e seus derivados, embora existam também alguns inibidores que atuem modificando a rede cristalina do produto de corrosão. Essas substâncias polarizam as secções

das superfícies metálicas em desequilíbrio elétrico (zonas anódicas) e neutralizam o caráter ácido/corrosivo do fluido (FILHO *et al.*, 2007).

Os inibidores de corrosão são utilizados nos mais diversos segmentos industriais. Na indústria petrolífera, por exemplo, apresentam grande eficiência anticorrosiva na proteção interna de oleodutos, gasodutos e caldeiras; na área de refino; na produção propriamente dita de petróleo; na injeção de água; em recuperações secundárias e nos fluidos de perfuração (MAINIER,1996).

Em uma plataforma de produção de petróleo existem diferentes metais metálicos ao longo de sua planta, logo o inibidor de corrosão deve ser desenvolvido para garantir a proteção de todas as linhas e equipamentos, garantindo uma taxa de corrosão mínima para proporcionar um aumento da vida útil dos componentes metálicos que integram toda a estrutura da planta.

3.5 Classificação dos inibidores de corrosão

A classificação dos inibidores de corrosão depende da composição química e/ou do seu comportamento. Em relação à composição química, os inibidores podem ser classificados como orgânicos e inorgânicos e quanto ao comportamento em anódico, catódico, mistos e adsorção (GENTIL, 2003).

Os inibidores anódicos são compostos que atuam retardando ou impedindo as reações anódicas. De modo geral, funcionam reagindo com o produto de corrosão inicialmente formando um filme contínuo, aderente, insolúvel e de alta resistividade elétrica sobre a superfície do metal, que aumenta o potencial do metal para valores mais nobres, favorecendo a ocorrência da polarização anódica (GENTIL, 2003).

Os inibidores anódicos são divididos em duas classes: oxidantes e os formadores de camadas. Os agentes oxidantes promovem a passivação do metal, como, por exemplo, os cromatos, nitratos, molibdatos e sais férricos, e os formadores de camada precipitam uma camada insolúvel sobre a região anódica, como por exemplo, os hidróxidos, fosfatos, silicatos e benzoatos.

A concentração de inibidores anódicos é essencial para garantir a proteção do material, pois a mesma não deve ser inferior à concentração mínima necessária para ocorrer a inibição, pois formaria um filme não contínuo sobre o substrato metálico, podendo resultar em uma elevada corrente nas regiões anódicas não protegidas, acelerando a corrosão nestes pontos (GENTIL, 2003).

Os inibidores catódicos polarizam as regiões catódicas do metal, reduzindo o fluxo de elétrons nestas regiões, deslocando o potencial para valores mais negativos. Em soluções neutras, estes inibidores formam um filme insolúvel sobre a região catódica, oriunda da reação entre a hidroxila e íons metálicos provenientes do inibidor ou pela precipitação de compostos insolúveis no ambiente alcalino do catodo, reduzindo ou eliminando a presença de oxigênio nessas regiões. Como exemplo destes inibidores pode-se citar os sulfetos de zinco, magnésio e níquel, polifosfatos, fosfonatos e sais de cálcio, etc. Em soluções ácidas, os inibidores catódicos retardam a difusão dos íons de hidrogênio ou aumentam a sobretensão de hidrogênio. Como exemplo podem-se citar os óxidos e sais de antimônio, arsênio e bismuto, que se depositam sobre as regiões catódicas (GENTIL, 2003).

Os inibidores mistos são formados por misturas de inibidores anódicos e catódicos, acarretando um efeito sinérgico com a formação de filme protetor tanto nas regiões catódicas quanto anódicas da superfície metálica (SILVA, 19891).

Os inibidores de adsorção atuam a partir da formação de um filme protetor sobre as regiões catódicas e anódicas da superfície metálica devido ao processo de adsorção entre o inibidor e o metal. Por tratar-se de um processo de adsorção, fatores como a concentração do inibidor, a temperatura, a velocidade e composição do fluido do sistema, a natureza da superfície metálica e o tempo de contato entre o inibidor e o metal irão determinar a eficiência do inibidor, que está diretamente ligada à sua capacidade de formar e manter um filme estável sobre a superfície metálica. Os inibidores de adsorção são compostos orgânicos possuidores de insaturações e/ou grupamentos fortemente polares contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre, cuja estrutura geralmente possui partes hidrofóbicas e hidrofílicas ionizáveis. Devem ser solúveis ou facilmente dispersáveis no meio que envolve o metal. Como exemplos, podem-se citar as aminas, aldeídos, mercaptanas, compostos heterocíclicos nitrogenados, compostos contendo enxofre e compostos acetilenicos (GENTIL, 2003).

3.6 Importância do inibidor de corrosão em campo de petróleo

Os inibidores de corrosão são fundamentais também em vários segmentos industriais, como o setor de autopeças para garantir a preservação das partes externas de seus componentes, a aviação na proteção das aeronaves, a construção civil, prevenindo o ataque de cloretos nas estruturas de aço, os minerodutos no transporte de minério e carvão e, sobretudo, a indústria de petróleo e gás (FILHO *et al.*, 2007; GENTIL, 2003; REVIE *et al.*, 2008). Na indústria de óleo e gás, além de produzir óleo e/ou gás, é comum que os poços produzam outros produtos que podem causar corrosão, como água e CO_2. Como os oleodutos são projetados para

ter uma longa duração, algumas medidas devem ser realizadas para garantir a integridade da planta e gerenciar os níveis de corrosão.

Durante o projeto, decisões são tomadas para gerenciar a corrosão. Há duas formas onde o ambiente corrosivo está presente: utilizar ligas altamente resistentes à corrosão ou utilizar aços carbonos mais baratos e implementar técnicas para reduzir as taxas de corrosão. Assim há um conflito frequente entre o investimento capital (CAPEX) e o custo operacional da planta (OPEX), pois a utilização de materiais resistentes à corrosão aumenta o CAPEX, mas possui um OPEX muito menor (HOBBS, 2014).

Desta forma, é necessária a aplicação dos inibidores para que sejam utilizados materiais metálicos de custos mais baixos na construção dos equipamentos. Os inibidores de corrosão são muito eficientes na redução das taxas de corrosão, podendo ser reduzida em 99% ou mais se a concentração do inibidor de corrosão for apropriada para o meio. Os inibidores formam um filme ao redor da superfície metálica prevenindo o ataque da corrosão. Com as taxas de corrosão muito reduzidas na presença do inibidor, o ponto mais importante para determinar a taxa de corrosão presente na vida útil de um oleoduto torna-se a proporção do tempo em que o inibidor de corrosão está presente na concentração adequada. Outro fator importante é manter os níveis de inibição de corrosão altos durante a vida útil da planta. Isso explica porque a eficiência do inibidor de corrosão é reduzida quando a corrosão já está presente no meio (HOBBS, 2014).

Para isso, as taxas de corrosão devem ser monitoradas e mantidas abaixo do limite desejado, evitando o vazamento de produtos para o meio ambiente e perda de produção. A fim de alcançar a eficiência esperada do inibidor de corrosão, os dutos e superfícies devem estar limpos e isentos de impurezas ou incrustações que possam interferir no contato entre o inibidor e a parte a ser protegida. Outros fatores também são importantes para avaliação do desempenho dos inibidores como pH, peso molecular, temperatura, pressão, velocidade do fluido, entre outros. As empresas também devem recomendar a dosagem necessária para inibir o processo corrosivo e as condições adequadas para armazenamento do produto (HOBBS, 2014).

Falhas nos oleodutos ou equipamentos devido à corrosão podem ser muito caras em termos de segurança, danos ambientais e custo. Entretanto, a eficiência dos inibidores de corrosão é de grande importância para a indústria e, por isso, muitas pesquisas estão sendo conduzidas baseadas nos fatores que impactam a eficiência da inibição.

O maior ganho da aplicação do inibidor de corrosão é a confiabilidade do sistema e aumento da vida útil das tubulações e equipamentos da plataforma de produção de petróleo. De acordo com Panossian *et al*. (2007, p.9).:

> As vantagens [...] levam a uma latente redução dos custos por parte das empresas. Uma aplicação bem gerenciada é capaz de aumentar a vida útil de um duto de transporte, por exemplo, em até cinco vezes. "Essas substâncias reduzem em cerca de 95% a velocidade das reações de corrosão. Em uma condição de agressividade corrosiva podemos perder equipamentos de produção de petróleo com nove milímetros de espessura em até três meses. Com a utilização adequada dos inibidores, a vida útil desses equipamentos aumenta em até 10 anos."

3.7 Desemulsificante no inibidor de corrosão

Em uma produção de petróleo, o risco de corrosão em equipamentos e linhas cresce conforme a produção de água aumenta ao longo da vida útil dos poços. O óleo cru que é produzido contém diversos componentes corrosivos como CO_2, H_2S e água com diferentes teores de salinidade. Em geral, a corrosão é baixa no início da produção do poço, pois o óleo produzido é relativamente puro, com quantidades de água nulas. Entretanto, este cenário muda rapidamente com o aumento da quantidade de água produzida e, na maioria dos campos de petróleo, este é um problema muito sério. Mesmo baixas quantidades de água devem ser separadas do óleo cru antes de ser transportadas pelas tubulações. Para evitar que água permaneça emulsionada no óleo, produto químico desemulsificante é absolutamente necessário. O desemulsificante não influencia essencialmente a corrosão, mas eles alteram as condições de molhabilidade nos equipamentos e tubulações e pode, portanto, contribuir indiretamente para um aumento da taxa de corrosão (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2001).

As classes mais comuns de desemulsificantes podem ser resumidas conforme a lista abaixo (KELLAND, 2014):

- Copolímeros de blocos de polialkiloxilato e ester derivativo;
- Resina alkioxilato alkilfenol-aldeído;
- Polialkiloxilato de poliols ou éter glicidil;
- Polialkiloxilato de poliamina e polímeros catiônicos relacionados;
- Poliuretano e derivativos de polialkiloxilato;
- Polímeros hiper ramificados;
- Vinil polímeros;
- polisilicones

A corrosão pode ser suprimida pela adição de inibidores apropriados para as condições operacionais e de projeto da planta. Além dos custos para utilização desses inibidores, a maioria dos produtos conhecidos para este fim tem o inconveniente de possuir uma ação emulsificante e, portanto, precisa ser utilizada uma quantidade maior de desemulsificante.

De acordo com Lorenz Helb e Martin Hille (1976), foi descoberto que compostos atuam como inibidor de corrosão e possuem um efeito desemulsificante simultaneamente. Sendo assim, ao adicionar um único produto, a água produzida é separada do óleo cru e também o equipamento ou tubulações estão protegidos contra a corrosão. Surpreendentemente, também foi descoberto que a mistura de alguns componentes com desemulsificante usual sem grupos hidroxila livres é frequentemente caracterizada por uma melhora na eficiência na desemulsificação e desidratação das emulsões no óleo.

3.8 Técnicas Eletroquímicas de Controle de Corrosão

3.8.1 Eletroquímica – Por que e Como?

Durante os anos 70 e 80, especialistas em corrosão descobriram que os instrumentos eletroquímicos podem resolver problemas relacionados a este tema. Técnicas para aplicação como uma rápida triagem na seleção de materiais, análise de falhas, avaliação de inibição ou até mesmo aplicações mais especializadas estão cada vez mais comum. A Associação Nacional de Engenheiros de Corrosão (*National Association of Corrosion Engineers*, NACE) e a Sociedade Americana de Teste de Materiais (*American Society for Testing Materials*, ASTM) aceitam várias técnicas eletroquímicas de controle de corrosão como procedimentos rotineiros, aumentando assim sua credibilidade e popularidade (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1982).

Como a corrosão é um processo no qual envolve reações eletroquímicas de oxidação ou redução, os métodos eletroquímicos podem ser utilizados e sistemas de corrosão medidos. Mais especificamente, quando um metal é imerso em uma solução, reações eletroquímicas da interface metal-solução ocorrem na superfície do metal, causando sua corrosão. Essas reações criam um potencial eletroquímico, chamado potencial de corrosão ou potencial de circuito aberto, medido em Volts, na interface metal-solução. Como o potencial de corrosão é determinado pela química específica do sistema, é uma característica específica do sistema metal-solução (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1982).

Existe um ponto prático importante a ser considerado ao medir o potencial de corrosão. O potencial de corrosão (E_{corr}) da interface metal-solução não pode ser medido diretamente, pois toda medição de voltagem mede a diferença de energia potencial, logo E_{corr} pode apenas ser comparado ao potencial de um sistema de referência conhecido e só pode ser medido indiretamente (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1982).

O significado do potencial de corrosão, E_{corr}, pode ser explicado conforme Figura 3.1 em termos de reações eletroquímicas em um sistema simples, onde duas reações separadas ocorrem simultaneamente (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1982).

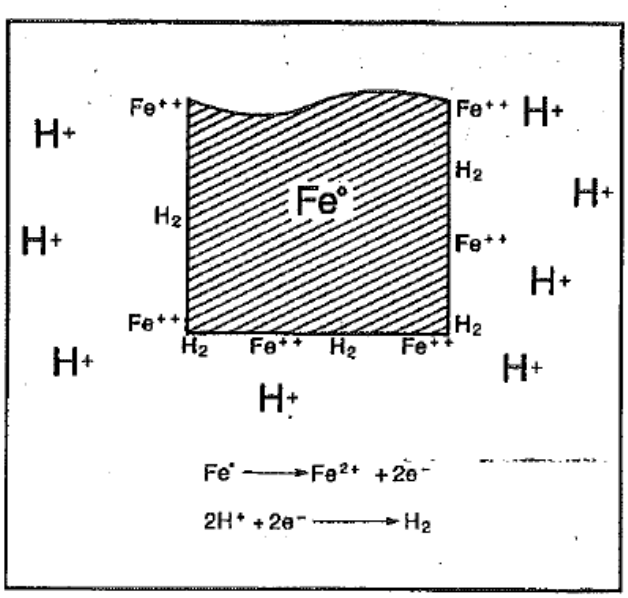


Figura 3.1: A química da corrosão de ferro em um ambiente sem oxigênio . (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1982).

Em uma reação, o ferro oxida do estado de metal (Fe^0) para a forma iônica (Fe^{2+}). Nessa reação, o estado +2 da forma oxidada do ferro indica que dois elétrons foram liberados de cada átomo de ferro (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1982).

Entretanto, para manter neutralizado eletronicamente, outras espécies nesse sistema aparecem naturalmente para adquirir esses elétrons. Em uma solução ácida, os íons de hidrogênio positivamente carregados estão prontos para preencher esta função. Portanto, os íons de hidrogênio na solução "ganham" os elétrons liberados pelos átomos de ferro para formar um hidrogênio molecular neutro (H_2) (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1982).

É importante ressaltar que no potencial de corrosão E_{corr} a razão do processo de oxidação é exatamente igual ao processo de redução. Sendo assim, no E_{corr} o sistema é eletronicamente neutro ou podemos dizer "em equiíibrio" (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1982).

3.8.2 Potencial x Corrente

Potencial e corrente são duas variáveis fundamentais em qualquer experimento eletroquímico.

O potencial pode ser um produto da reação natural entre o metal e a solução ou o potencial pode ser imposto no metal através de uma instrumentação eletroquímica externa. Quando um instrumento gasta energia elétrica para levar o metal do seu potencial natural de corrosão, ocorre um trabalho de estimulação de reações de oxidação ou redução. Neste sentido, o potencial pode ser visto como uma força que causa um distúrbio no balanço de elétrons que existe normalmente no potencial de corrosão. Um eletrodo que é mantido a um potencial que não seja o E_{corr} por um instrumento externo é chamado de polarizado (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1982).

Como uma reação de oxidação ou redução predomina na superfície do metal, um fluxo de elétrons aumenta a corrente. A corrente pode ser relacionada à razão da reação eletroquímica desde que seja medida o número de elétrons do fluxo durante determinado período (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1982).

Para trabalho de corrosão, convenções de polaridade permitem a associação do potencial medido ou corrente em uma reação de oxidação ou redução. As convenções são mostradas na Figura 3.2. Potenciais positivos de E_{corr} acelera a reação de oxidação. A corrente resultante da oxidação é chamada corrente anódica e é exibido com a polaridade positiva. Potenciais negativos de E_{corr} acelera a reação de redução. A corrente resultante da reação é chamada de corrente catódica e exibida com polaridade negativa (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1982).

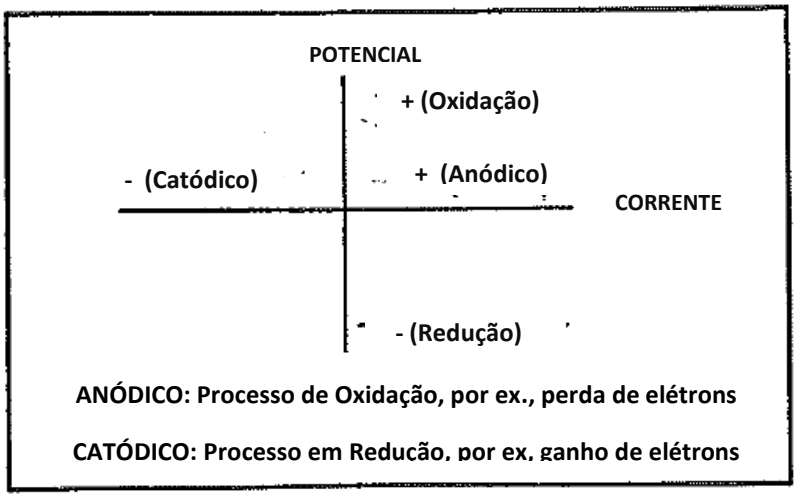


Figura 3.2: Convenções de Corrosão para a curva Potencial x Corrente (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1982).

A equação abaixo ilustra o processo de oxidação que ocorre quando um potencial positivo é aplicado ao corpo de prova.

$$\mathbf{Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2^{e-}}$$

A equação abaixo ilustra o processo de redução que ocorre quando um potencial negativo é aplicado ao corpo de prova.

$$\boldsymbol{H^+ + 2^{e-} \rightarrow H_2}$$

Sendo assim, a corrente de redução, ou i_{red}, em qualquer reação está associada ao fluxo de elétrons devido ao processo de redução. Similarmente, a corrente de oxidação, ou i_{ox}, está associada ao processo de oxidação. Outra forma de neutralidade eletrônica no E_{corr} é quando $i_{red} = i_{ox}$, desde que as correntes estejam em direções opostas (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1982).

É possível impor potenciais além de E_{corr} na interface metal-solução com a interferência de instrumentação adequada, que chamamos de polarização. Polarização estimula as reações de oxidação e redução no corpo de prova em teste. Pela polarização de uma maneira sistemática e medindo a corrente resultante, você pode determinar o valor de i_{ox} ou i_{red} no E_{corr}. Essa corrente é conhecida como corrente de corrosão, ou i_{corr} e é diretamente relacionada à taxa de corrosão (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1982).

3.8.3 Célula de teste e Instrumentação

A Figura 3.3 representa célula de teste utilizada em uma medição típica de corrosão eletroquímica. A célula de teste inclui o corpo de prova de metal, comumente chamado de "*working electrode*" e a solução que o corpo de prova será inserido. O eletrodo de referência entra em contato com a solução via tubo de vidro, preenchido com solução do teste que providencia o posicionamento ideal para o eletrodo de referência. Finalmente, um eletrodo de contagem (às vezes, dois) é usado para fornecer a passagem de corrente nos corpos de prova ("*working electrode*") durante o teste (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1982).

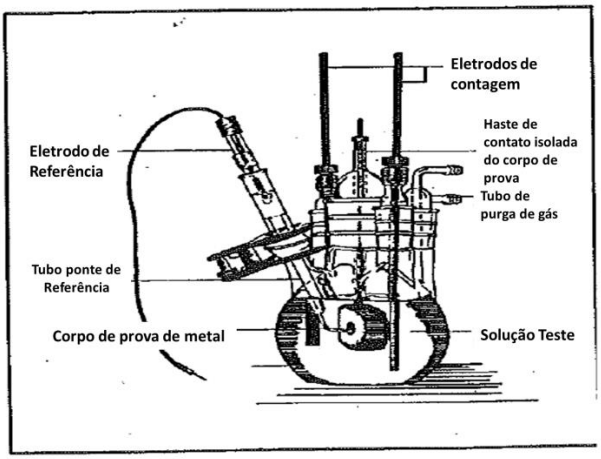


Figura 3.3: Típica célula de teste de corrosão eletroquímica (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1982).

O coração do sistema de medição eletroquímica de corrosão é o potenciostato. Como mostra na Figura 3.4, o potenciostato pode ser visto como uma "caixa preta" que possui duas funções principais:

a) controla a diferença de potencial entre o eletrodo de referência e o corpo de prova (*working electrode*). Por exemplo, aplica um potencial (E_{app}) e;
b) mede a corrente entre o corpo de prova e o eletrodo de contagem (i_{total}).

Além disso, o potenciostato manda os valores de potencial (E_{app}) ou corrente total (i_{total}) para um computador para análise. Um potenciostato moderno também pode medir o E_{corr}.

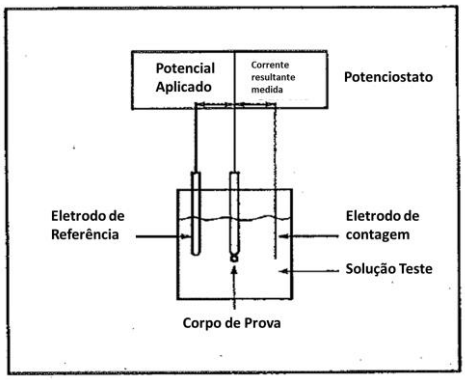


Figura 3.4: Operação do Potenciostato (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1982).

3.8.4 Resistência de Polarização

A técnica de resistência de polarização é uma medida popular de potencial de corrosão. Esta técnica é usada para medir a resistência de polarização (Rp) que é definida como

a resistência do corpo de prova à oxidação durante a aplicação de um potencial externo. A taxa de corrosão está diretamente relacionada ao Rp e é calculada através dessa resistência.

A aplicação mais útil da resistência de polarização é o cálculo da taxa de corrosão. Uma visão geral sobre a teoria da Rp mostra como isso é feito. Rp é determinado pelo cálculo da inclinação da região linear do gráfico Potencial x densidade de corrente (Figura 3.5). A inclinação tem unidade de resistência, ou seja, é a Resistência de Polarização.

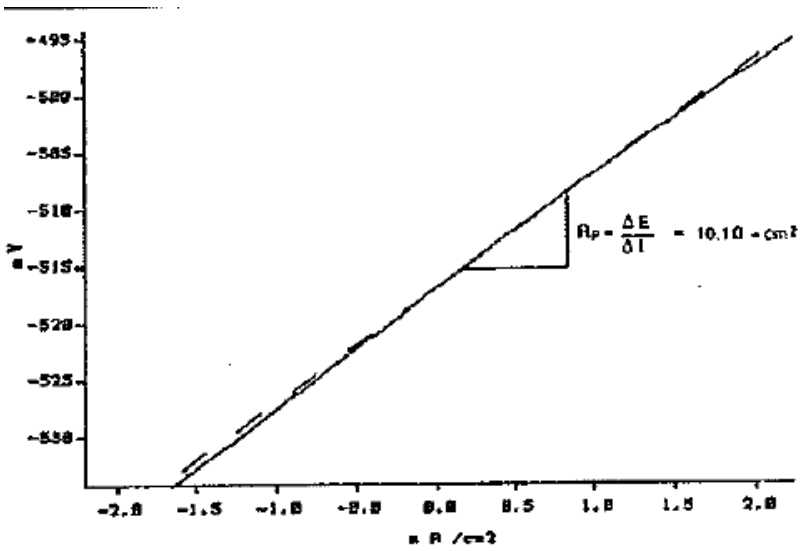


Figura 3.5:Exemplo de gráfico de resistência de polarização (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1982).

Para calcular a taxa de corrosão, você deve determinar a corrente de corrosão (i_{corr}). Para determinar i_{corr} pelo gráfico de resistência de polarização, também são necessárias Constantes de Tafel (inclinação da curva de região linear catódica e anódica). Esses valores podem ser estimados ou conhecidos. A fórmula a seguir mostra a relação entre Rp, Constantes de Tafel e a corrente de corrosão.

$$\Delta \mathbf{E}/\Delta \mathbf{i} = \mathbf{R_p} = \frac{\boldsymbol{\beta_A}\,\boldsymbol{\beta_C}}{\mathbf{2.3}\,(\mathbf{I_{corr}})(\boldsymbol{\beta_A} + \boldsymbol{\beta_C})}$$

Onde:

$\Delta E/\Delta i$ = inclinação da região linear – Rp

ΔE é medido em Volts (V)

Δi é medido em microampére (μA)

β_A = Constante Tafel anódica em volts por década de corrente

β_C = Constante Tafel catódica em volts por década de corrente

2.3 = log 10

I_{corr} = corrente de corrosão em µA

Da equação acima, você deriva a equação para encontrar a corrente de corrosão:

$$\mathbf{i_{corr}} = \frac{\boldsymbol{\beta_A\ \beta_C}}{\mathbf{2.3\ (R_p)(\beta_A + \beta_C)}}$$

Uma vez i_{corr} é determinado, a taxa de corrosão em mili-polegadas por ano é calculada de acordo com a equação abaixo:

$$\mathbf{Taxa\ de\ Corrosão}\ (\boldsymbol{mm/ano}) = \frac{\mathbf{0.13\ i_{corr}\ (E.W.)}}{\mathbf{A\ .\ d}}$$

Onde:

E.W. = Peso equivalente (g/eq.)

A = Área (cm^2)

d = densidade (g/cm^3)

0.13 = fator de conversão de medida e tempo

Além das informações quantitativas, como a corrente de corrosão e a taxa de corrosão, a resistência de polarização Rp pode ajudar a acessar a habilidade relativa do material à resistência corrosiva. Como a resistência de polarização é inversamente proporcional à corrente de corrosão, pode-se classificar um número de materiais de acordo com a Rp. Quanto maior a Rp, maior a resistência de corrosão.

3.8.5 Eletrodos de Cilindro Rotatório

O eletrodo de cilindro rotatório (ECR) é uma das ferramentas aplicadas com sucesso para o estudo das cinéticas do eletrodo, da transferência da massa iônica e de taxas de corrosão.

As razões para isso são as seguintes (FERREIRA, 2012):

a) apresenta condições hidrodinâmicas definidas em baixas velocidades de rotação;

b) permite correlações com o coeficiente de transferência de massa (número de Sherwood), a velocidade do fluxo (número de Reynolds) e as propriedades físicas do fluido (número de Schmidt);
c) permite uma distribuição uniforme de corrente e potencial;
d) as características do fluido são independentes da posição da superfície do eletrodo;
e) é de fácil montagem e desmontagem;
f) as taxas de corrosão podem ser estimadas por perda de massa ou medidas eletroquímicas e;
g) facilidade para relacionar resultados obtidos experimentalmente a partir do cilindro rotativo com outras geometrias.

No equipamento envolvendo o eletrodo cilíndrico rotativo (ECR), o corpo-de-prova cilíndrico é rotacionado com uma taxa controlada em um meio corrosivo (Figura 3.6).

Figura 3.6: Eletrodo cilíndrico rotativo (FERREIRA, 2012).

Usualmente, é utilizado para medidas um cilindro interno de 1 a 3 cm de diâmetro. Normalmente, esse método é utilizado para estudar fluxo turbulento. Com uma configuração adequada, pode-se obter uma distribuição de corrente uniforme (PRENTICE, 1991).

Os sistemas convencionais de ECR são projetados de forma que o eletrodo gire e crie um fluxo turbulento no fluido. Quando o eletrodo é rotacionado vagarosamente, mantém-se um fluxo laminar, onde o fluido se move em círculos ao redor do eixo do eletrodo, sem componente radial. Assim, não há convecção na direção radial, nem um aumento do transporte de massa devido ao fluxo. Consequentemente, raramente o ECR é utilizado em regime de fluxo laminar para estudos eletroquímicos (PRENTICE, 1991).

Critérios diferentes têm sido propostos para caracterização do regime de fluxo. Entre eles estão incluídos os números de Reynolds com dimensões diferentes de comprimentos (diâmetro de eletrodo interno e espaço inter-eletrodo) e de Taylor. O número de Reynolds, usando o diâmetro do eletrodo como parâmetro de comprimento, fornece uma medida efetiva das características do fluido em muitos sistemas (PRENTICE, 1991).

$$\mathbf{Re} = \boldsymbol{dU/V}$$

Onde "d" é o diâmetro do cilindro, em m, "U" é a velocidade superficial, em m/s, e " ν " é a viscosidade cinemática, em m^2/s. Se a taxa de rotação é expressa em rpm, então a velocidade superficial é (PRENTICE, 1991; GABE, 1998):

$$\boldsymbol{U = \frac{\pi d}{60}\, rpm = \omega \pi d}$$

Onde: " π " é uma constante igual a aproximadamente 3,14, "d" é o diâmetro do cilindro, em m, "rpm" é a velocidade de rotação do eletrodo, em rpm, e " ω " é a velocidade angular de rotação do eletrodo, em rad/s.

Considerando o número de Reynolds obtido, o fluxo laminar prevalece em cilindros lisos para Re < 200 (PRENTICE, 1991). Se o fluxo ao redor do eletrodo é tangencial e laminar, ocorrendo em círculos concêntricos ao redor do cilindro (EFIRD *et al.*, 1993), ele não contribui para a taxa de transferência de massa desde que a sua velocidade seja perpendicular a fluxo de massa (NEWMAN, 1973).

A região de transição ocorre para números de Reynolds entre 200 e 2000 (PRENTICE, 1991). Neste regime ocorre a formação do vórtice de Taylor no espaço entre os eletrodos (EFIRD *et al.*, 1993; PRENTICE, 1991; NEWMAN, 1973), uma vez que o fluxo não permanece tangencial (NEWMAN, 1973). Os movimentos radial e axial se superpõem ao movimento tangencial. A operação no regime de transição não é aconselhável para estudos eletroquímicos.

Para número de Reynolds maiores que 2000, o fluxo totalmente turbulento é mantido e o transporte de massa é substancialmente aumentado com o aumento da taxa de rotação (PRENTICE, 1991; GABE, 1998; NEWMAN, 1973). Este critério é aplicável para cilindros lisos. No caso de cilindros rugosos, normalmente obtidos por deposição ou dissolução,

pode-se utilizar as correlações de fatores de fricção para se determinar o regime do fluxo (PRENTICE, 1991).

Embora existam diversos tipos de eletrodos rotatórios, o ECR fornece características experimentais únicas que não podem ser encontradas em outros sistemas, como (EFIRD *et al.*, 1993; GABE, 1993):

a) geração de convecção turbulenta para Re > 100 (considerando superfície rugosa);
b) simulando as condições deste tipo de convecção em taxas de rotação relativamente baixas;
c) o potencial e a densidade de corrente são uniformes, o que leva a taxas de reação uniformes sobre a superfície do eletrodo;
d) o transporte de massa é elevado e pode ser realçado com o uso de superfícies rugosas;
e) as equações de transporte de massa estão bem estabelecidas e;
f) o fluxo axial superposto normalmente não altera o controle de transferência de massa.

No ECR, as distribuições das correntes primárias limitadas pela transferência de massa são distribuídas uniformemente no eletrodo e tanto a queda de potencial ôhmico quanto a mudança de concentração podem ser calculadas, mesmo que o fluxo seja turbulento (NEWMAN, 1973).

Um número significativo de estudos tem sido realizado em relação à utilização do ECR para estudo de corrosão, os quais podem ser classificados em três categorias (GABE, 1993):

a) uso do ECR para simulação do fluxo e agitação, incluindo superposição de uma segunda agitação (impingimento, por exemplo);
b) modelagem matemática e simulação/correlação quantitativa e;
c) exploração da turbulência do ECR na erosão-corrosão.

Pela natureza do arranjo geométrico, a distribuição de corrente no ECR é uniforme. Os resultados têm sido correlacionados com a equação (NEWMAN, 1973):

$$\boldsymbol{Nu = 0,0791\ (\mathrm{Re}\ d)^{0,70}\ Sc^{0,356}}$$

Onde “d” é o diâmetro do cilindro, em m, “Nu” é o número de Nusselt e “Re” é o número de Reynolds e “Sc” é o número de Schmidt (NEWMAN, 1973).

A densidade de corrente limite pode ser escrita como (PRENTICE, 1991):

$$\boldsymbol{i\,\lim = 0,0791 nFc_{\infty}\, U^{0,7}\, U^{-0,3}\, \nu^{-0,344}\, D^{0,644}}$$

Verifica-se que para o ECR *ilim* aumenta com a potência de 0,7 da velocidade Superficial (PRENTICE, 1991). Este fator também é observado na dependência do potencial de corrosão (E_{corr}) e da resistência à polarização (Rp) em relação à taxa de rotação (rpm), conforme equações abaixo (MANFELD, 1994):

$$\boldsymbol{E_{corr} = a1 + a2\, rpm^{0,7}}$$

$$\boldsymbol{\frac{1}{Rp} = b1 + b2\, rpm^{0,7}}$$

Onde, “a1” (mV) é o valor do E_{corr} para condição de estagnação (rotação = 0rpm); “b1”, o valor correspondente para 1/Rp (em Ω-1cm-2); e “a2” e “b2” as inclinações que determinam a dependência de E_{corr} e 1/Rp a taxa de rotação (MANFELD, 1994).

O sistema para teste com eletrodo cilíndrico rotatório (ECR) é compacto, relativamente barato e de fácil controle. Fornece fluxo turbulento estável e reprodutível e requer volumes de fluido relativamente pequenos. Não pode ser usado para aplicações a altas temperatura e pressão e para sistemas gasosos ou com interface líquido/gás (EFIRD *et al.*, 1993).

3.9 Técnicas de Monitoramento da Corrosão

Ao avaliar o monitoramento da corrosão através dos inibidores, a literatura normalmente cita a eficiência do produto e não a taxa de corrosão encontrada. Entretanto, um inibidor com eficiência calculada de 90%, por exemplo, pode significar duas coisas: (a) o inibidor de corrosão é muito eficiente na prevenção da corrosão, ou (b) a taxa de corrosão de referência para uma solução não inibida é alta (por exemplo, 200 mm/ano, que não é muito incomum para aço carbono em fluidos não inibidos), enquanto que a taxa de corrosão para a solução inibida é menor, mas ainda inaceitável (por exemplo, 20 mm/ano). Além disso, na

literatura, a eficiência dos inibidores de corrosão é comumente reportada para aumentar conforme o aumento da temperatura. Entretanto, isso ocorre normalmente devido a uma taxa de corrosão ainda mais rápida para solução não inibida, enquanto que a taxa de corrosão também aumenta para solução inibida, mas mais lentamente quando comparada a uma solução não inibida. O problema de reportar eficiência ao invés de taxa de corrosão é mais enfático quando calculada por técnicas eletroquímicas. Além disso, o método de extrapolação de Tafel para determinação da densidade da corrente de corrosão, no qual a taxa de corrosão é calculada, também causa problemas (POORQASEMI *et al, 2*009; GILEADI *et al*, 2005). O método de extrapolação de Tafel foi desenvolvido por reações controladas cineticamente. Entretanto, fatores como concentração de polarização, formação de óxidos, dissolução preferencial de um componente do ácido, controle de processo misto no qual mais de uma reação anódica ou catódica ocorre simultaneamente, assim como outros efeitos, são frequentes nas medidas da corrosão que causam desvios na teoria original de Tafel da equação abaixo e consequentemente erro na taxa de corrosão.

$$\boldsymbol{j = j_{\mathrm{corr}}\left(\exp\left(2.303\frac{E - E_{\mathrm{corr}}}{\beta_{\mathrm{a}}}\right) - \exp\left(-2.303\frac{E - E_{\mathrm{corr}}}{\beta_{\mathrm{c}}}\right)\right)}$$

Onde,

j = corrente da célula medida

j_{corr} = densidade da corrente de corrosão

E = potencial do eletrodo

E_{corr} = potencial de corrosão

β_a e β_c = Coeficiente de Tafel anódico e catódico, respectivamente.

Devido aos problemas listados acima, é recomendado reportar a eficiência e a taxa de corrosão, se possível. Cálculos da eficiência e da taxa de corrosão pela medida de Tafel são dados pelas equações abaixo, onde j^{o}_{corr} e j^{i}_{corr} representam o j_{corr} medido em solução não inibida e inibida, respectivamente.

$$\boldsymbol{\eta = 100\frac{j^{0}_{\mathrm{corr}} - j^{i}_{\mathrm{corr}}}{j^{0}_{\mathrm{corr}}}}$$

$$\textbf{Taxa de Corrosão} = \frac{j_{\text{corr}} \,.\, K_1}{\rho \,.\, A \,.\, \sum_i^r (n_i w_i / A_i)}$$

Onde, a unidade de j_{corr} é amper, K_1 é uma constante que define a unidade da taxa de corrosão, ρ a densidade em g/cm^3, A área da amostra em cm^2, n_i é a valência do elemento da liga "i" em equivalente/mol, w_i a fração de massa do elemento da liga "i", A_i é a massa atômica do elemento "i" em g/mol, e *r* é o número de elementos na liga. Deve-se ressaltar que o cálculo da taxa de corrosão na equação acima só é válido para corrosão uniforme, mas se ocorrer corrosão localizada, a taxa de corrosão será subestimada. Portanto, não é recomendado o cálculo da eficiência e da taxa de corrosão pelas medidas de Tafel.

Papavinasam *et al* (2003) reportaram que as medidas de perda de massa seguidas por caracterização de pite são técnicas muito mais confiáveis para o monitoramento do efeito dos inibidores de corrosão em taxas de corrosão uniforme e de pite na indústria de óleo e gás. Além disso, esta técnica não é afetada pela condutividade da solução. A eficiência e a taxa de corrosão através da medição da perda de massa podem ser calculadas de acordo com as equações abaixo.

$$\eta = 100 \frac{\Delta m^0 - \Delta m^i}{\Delta m^0}$$

$$\textbf{Taxa de Corrosão} \left[\frac{\text{mm}}{\text{ano}}\right] = \frac{K_2 \Delta_m}{\rho \,.\, A \,.\, t}$$

Onde,

K_2 = constante de conversão de cm h^{-1} para mm ano $^{-1}$ (87.600);

Δm é a mudança de massa em gramas, calculado da massa antes e depois do teste de corrosão;

Δm^0 e Δm^i representam Δm medido em solução não inibida e inibida, respectivsmente e,

T é o tempo de imersão em hora.

A medida da resistência de polarização (Rp) é também um método conveniente para determinação da eficiência, mas menos reproduzível que as medidas de perda de massa. (PAPAVINASAM *et al*, 2003). Para a determinação da taxa de corrosão absoluta em, por exemplo, mm/ano, o valor do Tafel anódico e catódico são necessários, o que causa incerteza. É melhor usar apenas Rp ao invés de calcular as taxas de corrosão e comparar a performance

do inibidor de corrosão em uma base relativa. Além disso, foi reportado que quando usadas as medidas de Rp, erros de complicação incluem fatores como a oxidação de espécies eletroativas e do metal corrosivo, mudança no potencial de corrosão durante a medida de Rp, uso da varredura de potencial em um intervalo grande, uso de um potencial extremamente rápido de taxa de varredura, estabilização insuficiente do eletrodo antes da medição, resistência incompensada (a maior contribuição é normalmente devido ao não ou baixo meio condutivo), presença de intermediários adsorvidos, corrente não uniforme e distribuição potencial, e, especialmente, como mencionado acima, valores incorretos assumidos ou determinados por Tafel (PAPAVINASAM *et al.*, 2003; SCULLY, 2000). A medida de Rp é um método não destrutivo em que pode ser medido o comportamento da corrosão uniforme em intervalos longos de tempo, mas não fornece informações em relação à corrosão localizada. A eficiência calculada com as medidas de Rp é expressa como:

$$\boldsymbol{\eta = 100\frac{R_p^i - R_p^0}{R_p^i}}$$

R^o_p e R^i_p representam a medição de Rp em solução não inibida e inibida, respectivamente.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi a menos recomendada por Papavinasam *et al*. (2003) no monitoramento da inibição da corrosão em tubulações de óleo e gás, devido à baixa reprodutibilidade, ao tempo de medida longo, e à necessidade de desenvolver um modelo físico equivalente ao circuito elétrico. Por outro lado, Lotz *et al*. (2001) afirmam que a técnica EIE é uma técnica poderosa para acessar a taxa de corrosão *in situ.*

A técnica do ruído eletroquímico (RE) foi fortemente recomendada por Papavisam et al. (2003), entretanto, eles reportaram que ainda está em estágio de desenvolvimento. Os autores relatam que não há método satisfatório ainda desenvolvido para apresentação e interpretação das informações da técnica de RE.

Papavinasam *et al*. (2003) também reportaram que a medida de permeação do hidrogênio não está correlacionada com a corrosão real nas tubulações de óleo e gás.

Para concluir, uma vantagem da eletroquímica em relação às medidas de perda de massa é a obtenção de outras informações além da taxa de corrosão e valores de massa, como: qual reação da dupla de corrosão é inibida primeiro, *pitting* e suscetibilidade de rachadura por corrosão, habilidade de repassivação após formação de pite, propriedades de íon passivado do

material, processos termodinâmicos de redução-oxidação, cinética de transferência de elétrons, representação das propriedades da estrutura de superfície e seu fenômeno de corrosão por circuito elétrico equivalente.

4 ESTUDO DE CASO

4.1 A planta de Produção do Petróleo

A planta de produção de petróleo deste estudo possui equipamentos para a separação gás/óleo/água e também inclui tratamento e estabilização do óleo e tratamento da água oleosa.

Como pode-se observar na Figura 4.1, o processo principal de separação consiste em dois trens de separação idênticos com 50% da capacidade de produção cada. Cada trem possui 4 estágios de separação: Separadores de 1° e 2° estágio, Tratador eletrostático e Separador atmosférico.

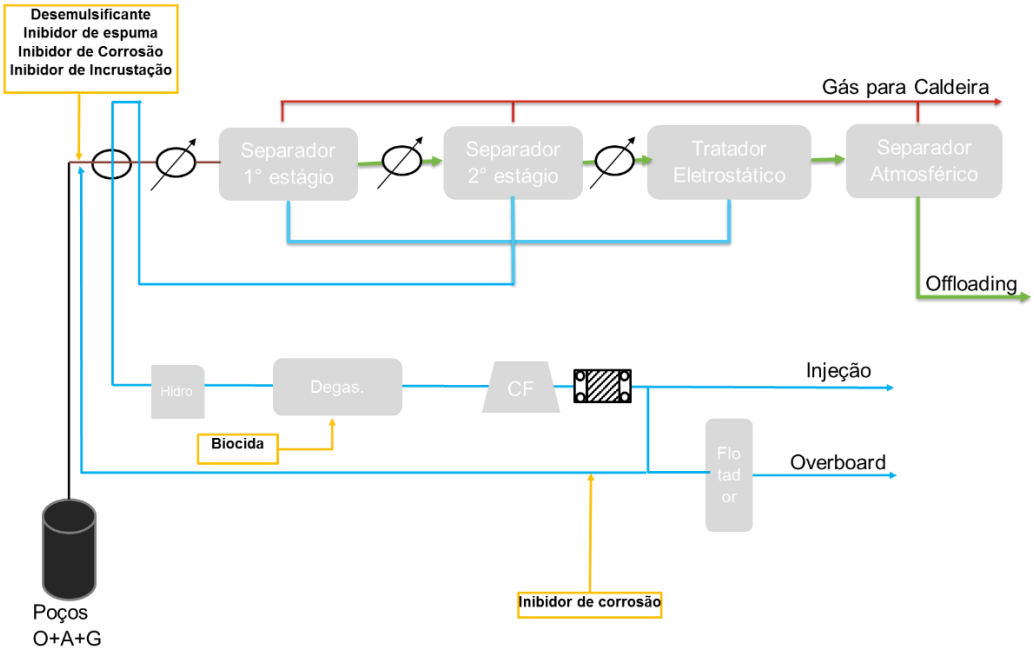


Figura 4.1:Planta de processamento de Petróleo.

Desemulsificante, inibidor de incrustação, inibidor de corrosão e inibidor de espuma são injetados antes do aquecimento do sistema. A temperatura no ponto de injeção é de 70-80°C.

O fluido é aquecido por 2 aquecedores e entra no separador do 1° estágio à 110-120°C e com pressão de 10-12 bar. O óleo é aquecido à 120-130°C antes de entrar no 2° estágio de separação e à 130-150°C antes do tratador eletrostático.

A especificação do óleo máxima para exportação é de 1% BSW e 550 ppm de salinidade.

O gás que sai dos separadores de 1° e 2° estágio é enviado para caldeira para produção de energia.

A água produzida segue para os hidrociclones e, então, degaseificador, como pode ser observado na Figura 4.1. Após a saída do degaseificador há apenas um Sistema de tratamento de água.

No degaseificador injeta-se biocida através de um tratamento em batelada e inibidor de corrosão na linha de água produzida que retorna para o início do processo. Após filtração e resfriamento, a água pode ser reinjetada nos poços de injeção de água, retornar para o início do processo, junto com o óleo para reduzir sua viscosidade ou seguir para o flotador que enquadrará a água para descarte. A qualificação da água para injeção nos poços ou retorno ao processo é de 100 ppm de óleo e para descarte em alto mar de 29 ppm de óleo, com pico de 42 ppm.

Abaixo se encontra uma tabela com um resumo de todos os produtos químicos aplicado no campo deste estudo.

Tabela 4.1: Relação de Produtos Químicos injetado na planta de petróleo em estudo.

Produto Químico	Base de consumo	Dosagem proposta (ppmv)	T no ponto de injeção (°C)	P no ponto de injeção (bar)
Inibidor de Incrustação	Óleo/Água	10 - 60	70 - 80	12 - 16
Desemulsificante	Óleo/Água	40 - 60	70 - 80	12 - 16
Inibidor de Incrustação *downhole*	Óleo/Água	0 - 120	70 – 90	40 - 250
Desemulsificante *downhole*	Óleo/Água	0 - 120	70 – 90	40 - 250
Inibidor de Corrosão	Óleo/Água	20 - 80	70 - 80	12 - 16
Inibidor de Corrosão	Água produzida	0 - 60	80 - 90	2 - 3
Biocida	Água produzida	300	80 - 90	2 - 3
Inibidor de espuma	Óleo/Água	5 - 50	70-80	12-16

A tabela 3.1 apresenta todos os tipos de produtos químicos utilizados no processamento primário do óleo da unidade desse estudo. A base de consumo depende do ponto de aplicação, por exemplo, quando o produto é injetado na entrada do separador de 1° estágio, a base de consumo é Óleo/Água, pois ainda não foi realizado todo o tratamento desse óleo, portanto, há presença de água no meio. Quando a injeção ocorre em linha de água produzida, como a linha de saída de água do degaseificador, por exemplo, a base de consumo é água

produzida. Também podemos verificar uma faixa de dosagem aceitável em partes por milhão (ppm) para cada produto químico e as condições de temperatura e pressão dos pontos que serão utilizados para injeção dos produtos químicos.

Como acompanhamento do processamento do óleo, várias análises de laboratório são realizadas a bordo, e estão listadas a seguir.

As análises na água produzida são:

a) teor de óleo e graxa (TOG);
b) análise de ferro total;
c) salinidade;
d) oxigênio dissolvido;
e) pH;
f) CO_2 dissolvido e;
g) Sulfetos.

As análises do óleo são:

a) Teor de água e sedimentos (BSW);
b) Viscosidade;
c) Salinidade;
d) RVP à 37,7°C (Pressão de vapor) e;
e) Densidade à 20/4°C.

Para este estudo foram acompanhados os valores de BSW do óleo de exportação e TOG da água de descarte. O intuito foi comparar os resultados quando o CORRTREAT A era injetado com os dados durante o período que o novo inibidor de corrosão CORRTREAT B foi injetado.

4.2 Características das tubulações

O material das tubulações da planta de produção de petróleo analisada são de aço carbono AISI 1020 da Acelor e sua composição química encontra-se na Tabela 4.2. AISI significa "*American Iron and Steel Institute*" e é um sistema americano para classificação dos aços. Nele, o aço carbono é identificado pelo grupo 1xxx (ARCELORMITTAL, 2017).

Tabela 4.2: Composição Química do aço carbono AISI 1020 (ARCELORMITTAL, 2017).

Elemento	Teor (%)
Manganês, Mn	0.30-0.60
Carbono, C	0.18-0.23
Enxofre, S	0.05 (max)
Fósforo, P	0.04 (max)
Ferro, Fe	Balanço

As propriedades físicas do aço carbono AISI 1020 estão na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Propriedades físicas do aço carbono AISI 1020 (ARCELORMITTAL, 2017).

Propriedade	Medição	Imperial
Densidade	7.87 g/cm3	0.284 lb/in3

Na tabela 3.4 se observa as propriedades mecânicas do aço carbono AISI 1020.

Tabela 4.4: Propriedade mecânicas do aço carbono AISI 1020 (ARCELORMITTAL, 2017).

Propriedade	Medição	Imperial
Resistência à Tração	420 MPa	60900 psi
Resistência de escoamento	350 MPa	50800 psi
Módulo de elasticidade	205 GPa	29700 ksi
Módulo de Cisalhamento (típico para aço)	80 GPa	11600 ksi
Razão de Poisson	0.29	0.29
Alongamento de ruptura (em 50 mm)	15%	15%
Dureza, Brinell	121	121
Dureza, Knoop (convertida a partir da dureza Brinell)	140	140
Dureza, Rockwell B (convertida a partir da dureza Brinell)	68	68

Propriedade	Medição	Imperial
Dureza, Vickers (convertida a partir da dureza Brinell)	126	126

4.3 Motivação para o estudo

Na plataforma de produção de petróleo deste estudo há injeção de diversos produtos químicos, como inibidor de corrosão, desemulsificantes, inibidor de incrustação, antiespumante e biocida. Cada um desses produtos tem uma finalidade peculiar que ajuda no tratamento do óleo e da água e na preservação da integridade das instalações e pessoas.

A injeção de inibidor de corrosão ocorre em dois pontos da planta de processamento de petróleo: no início do processo, à montante do separador de produção 1°estágio e na linha de saída de água do degaseificador que retorna ao início do processo para se misturar com o óleo.

O ponto à montante do separador de produção do 1° estágio o fluido é petróleo com aproximadamente 60% BSW, enquanto o ponto de injeção na saída do degaseificador é uma linha de água produzida com TOG máximo de 100ppm. Desta forma, o inibidor de corrosão é injetado tanto em ambiente aquoso quanto oleoso.

Para injeção do inibidor de corrosão em ambientes distintos, é importante a avaliação da eficiência de inibição do produto e a dosagem recomendada. Sendo assim, foram realizados testes laboratoriais com um inibidor de corrosão já conhecido e aplicado com sucesso fora do país em campos de petróleo cujas características são similares ao campo em estudo, CORRTREAT A.

CORRTREAT A é um inibidor de corrosão muito eficiente que forma um filme protetor na tubulação para inibir a corrosão em sistemas de produção de óleo e gás. É uma mistura parcial de aminas neutralizadas e voláteis em um solvente de base aquosa que é injetado continuamene em tubulações de produção de óleo. Os ativos desse produto são estáveis à temperaturas elevadas e tem baixas tendências de emulsificação.

Para os diferentes pontos de aplicação é injetado o mesmo inibidor. Além de testes eletroquímicos, foram realizados testes de partição para avaliar se o produto permanece presente na água para proteger todo o trajeto percorrido pelo fluido

Outra medida de controle, como mais uma forma de garantir a integridade da planta de processamento do petróleo, é a medição do residual de inibidor de corrosão em pontos críticos do processo. Uma vez por semana são recolhidas amostras de água para análise de residual dos seguintes pontos:

a) linha de retorno da água produzida antes de se misturar no header de óleo e;
b) linha de água da saída do degaseificador.

Através da figura 3.2 pode-se verificar os pontos de amostragem para as amostras de residual de inibidor de corrosão que estão destacados pelas setas em vermelho:

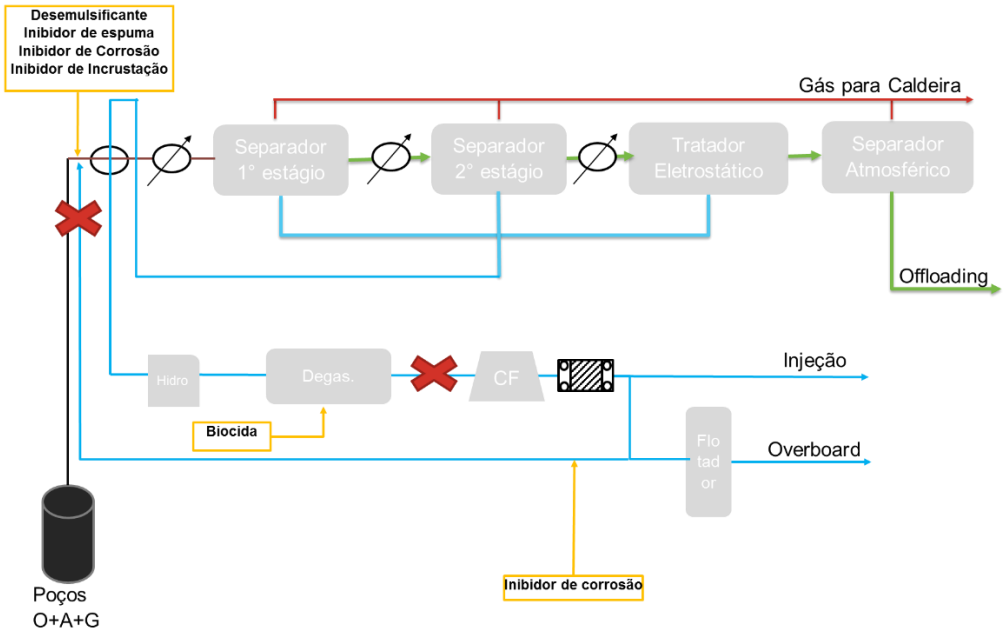


Figura 4.2: Pontos de coleta para análise de residual de inibidor de corrosão.

As análises de residual de inibidor de corrosão foram realizadas através do método de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*) realizada pelo laboratório de química analítica. Entretanto, a água do campo causou interferência nos resultados e essa metodologia não apresentou resultados confiáveis, pois esses variavam significativamente, gerando inclusive resultados negativos. Desta forma, as amostras de água coletadas hoje em dia estão direcionadas para um trabalho que está em andamento para determinação do residual de inibidor de corrosão por espectrofotometria visível.

Após avaliação dos testes de laboratório, iniciou-se a injeção do CORRTREAT A em dois pontos da planta de produção, conforme mencionado acima. Depois de alguns meses de sua aplicação, apesar de baixa tendência de emulsificação do produto, foi observado que o inibidor de corrosão estava estabilizando a emulsão óleo e água e prejudicando sua separação, aumentando assim o teor de água no óleo (BSW) e de óleo na água (TOG). Na verdade, durante a aplicação do CORRTREAT A, o inibidor de corrosão inicialmente utilizado aumentou o BSW

do óleo, mas não a ponto de sair da especificação de exportação (1%). De qualquer forma, a injeção de um novo inibidor de corrosão com agente desemulsificante pode reduzir o BSW e dar uma margem de segurança maior no processamento do petróleo.

A fim de solucionar esta questão operacional, houve uma alteração na formulação do CORRTREAT A através da adição de copolimero de blocos de óxido de etilenoglicol e polipropilenoglicol (EO/PO) que atua como agente desemulsificante. Todos os testes de avaliação da eficiência do inibidor de corrosão foram realizados no novo inibidor, CORRTREAT B. Além disso, também foi avaliado em laboratório se sua presença influencia a separação da água e do óleo através de testes de garrafa e de espuma.

Neste estudo também foram apresentadas informações operacionais da planta de processamento de petróleo como o BSW do óleo de exportação e o TOG da água de descarte. Houve uma comparação entre os resultados dessas análises realizadas no laboratório a bordo a fim de verificar se a aplicação do novo inibidor de corrosão com agente desemulsificante melhorou esses parâmetros do processo, através da redução do BSW do óleo e do TOG da água.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais

5.1.1 Ensaio Eletroquímico

Para avaliar a eficiência dos inibidores de corrosão foi utilizado um eletrodo de cilindro rotatório (ECR).

A Figura 5.1 e a Figura 5.2 mostram o sistema do aparato experimental e a célula de teste. Para garantir que o sistema não apresenta oxigênio, há injeção de nitrogênio a uma pressão moderada durante os experimentos.

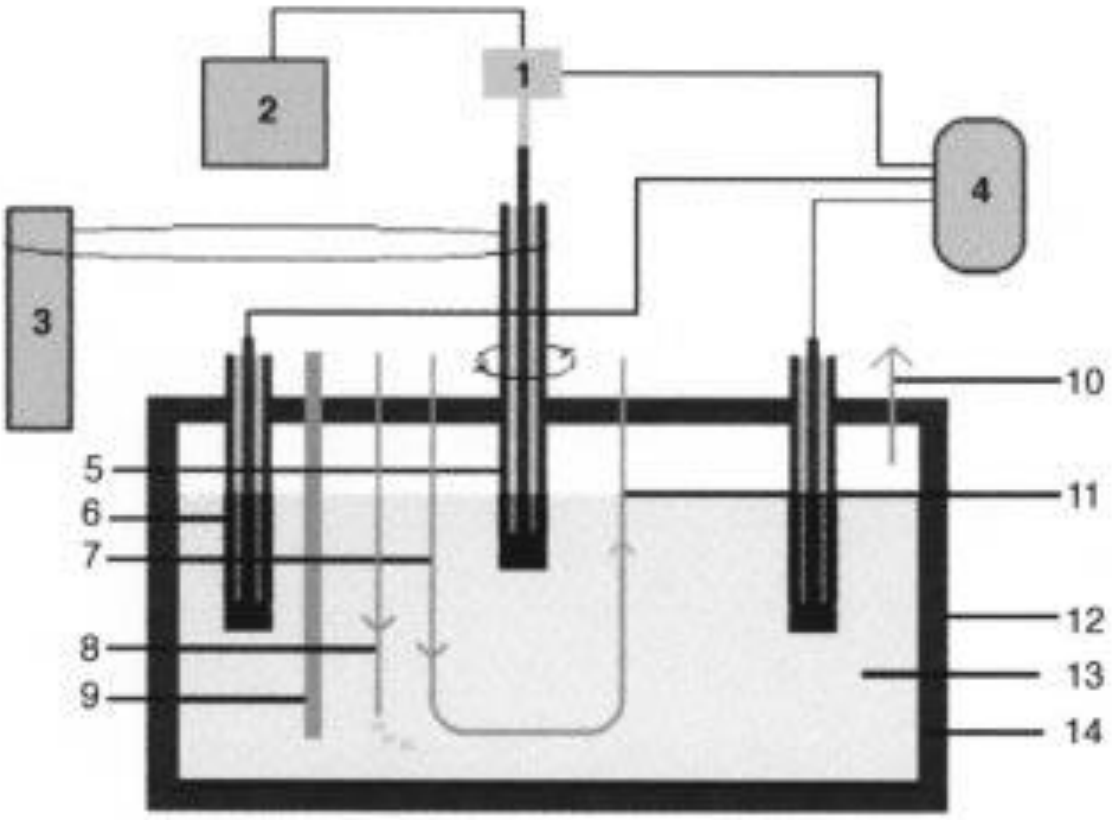


Figura 5.1: Configuração para o teste de corrosão (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2001).

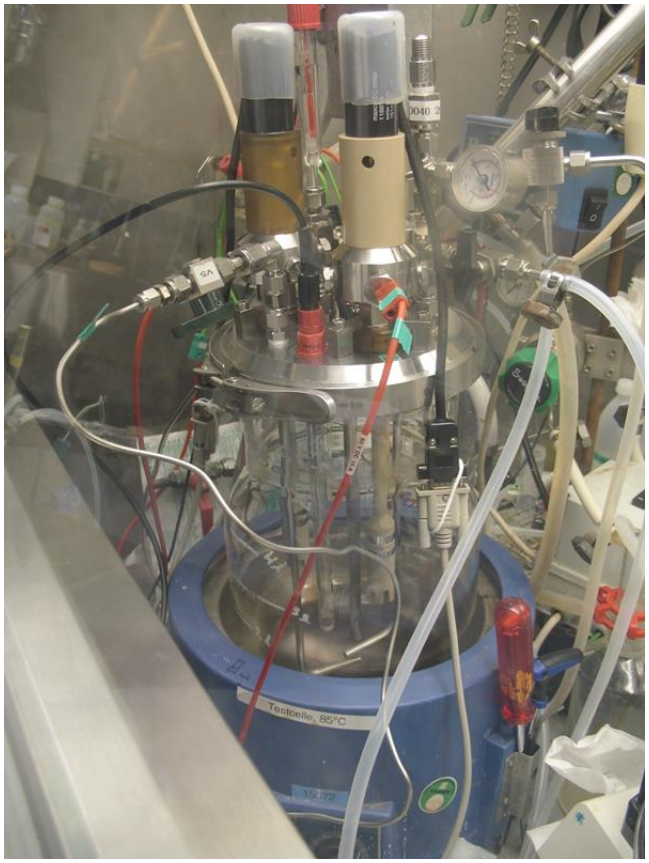


Figura 5.2: A célula de teste.

Segue a legenda da Figura 5.1:

1. Unidade de Contato Elétrico
2. Tacômetro (*display* com velocidade de rotação)
3. Controlador de Rotação
4. Instrumentos Eletroquímicos
5. Unidade de Eletrodo Rotatório ("*working electrode*")
6. Eletrodo de Referência
7. Bonina resfriadora de água
8. Entrada (gases e solução)
9. Par Termoelétrico
10. Saída (gases e soluções)
11. Contador de eletrodo
12. Corpo da autoclave
13. Solução
14. TFE-Forro de Fluorocarbono

Na solução, foi imerso um corpo de prova rotatório e um estacionário (referência), conectados ao potenciostato para a medição da taxa de corrosão através de Resistência de Polarização Linear (RPL). O eletrodo de referência utilizado foi o Hasteloy devido à sua resistência à temperaturas maiores que 80°C mantendo o potencial do meio constante. A Figura 5.3 mostra o posicionamento dos corpos de prova.

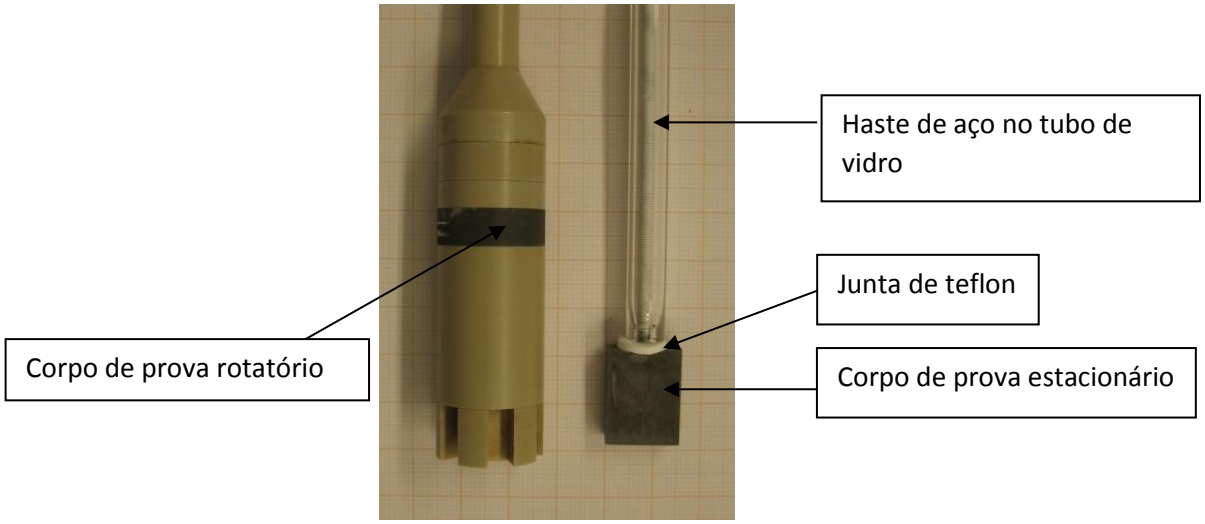


Figura 5.3: Posicionamento dos corpos de prova.

5.1.2 A Química da Salmoura

A água utilizada foi preparada de acordo com a composição iônica detalhada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Composição da salmoura.

Ion	Concentração (mg/Kg)
Na^+	44837
Ca^+	3000
Mg^+	675
Ba^{2+}	60
Sr^{2+}	410
K^+	527
Cl^-	76905
Br-	100
Ácido Acético	362
Alcalinidade com bicarbonato	516

5.1.3 Hidrocarboneto

Os testes preliminares foram realizados amostras de óleo real do campo.

5.1.4 Gás

Para o teste de corrosão eletroquímica, o gás utilizado foi 100% CO_2 e os testes de espuma foram realizados com 100% de N_2.

5.1.5 Seleção de Materiais

O teste de performance de corrosão foi realizado em eletrodo de aço carbono AISI 1020 polidos a 600 grit com área superficial de 2,99 cm^2.

5.1.6 Partição do Inibidor de Corrosão

Para o teste de partição do inibidor de corrosão foi necessária a utilização do dispersor Ultra Turrax para a mistura do óleo e da água produzida. O aquecimento foi realizado em forno à 85°C e a separação da água foi feita através de seringa com filtro de 0,45 μm.

Abaixo se encontram algumas fotos retiradas durante o procedimento.

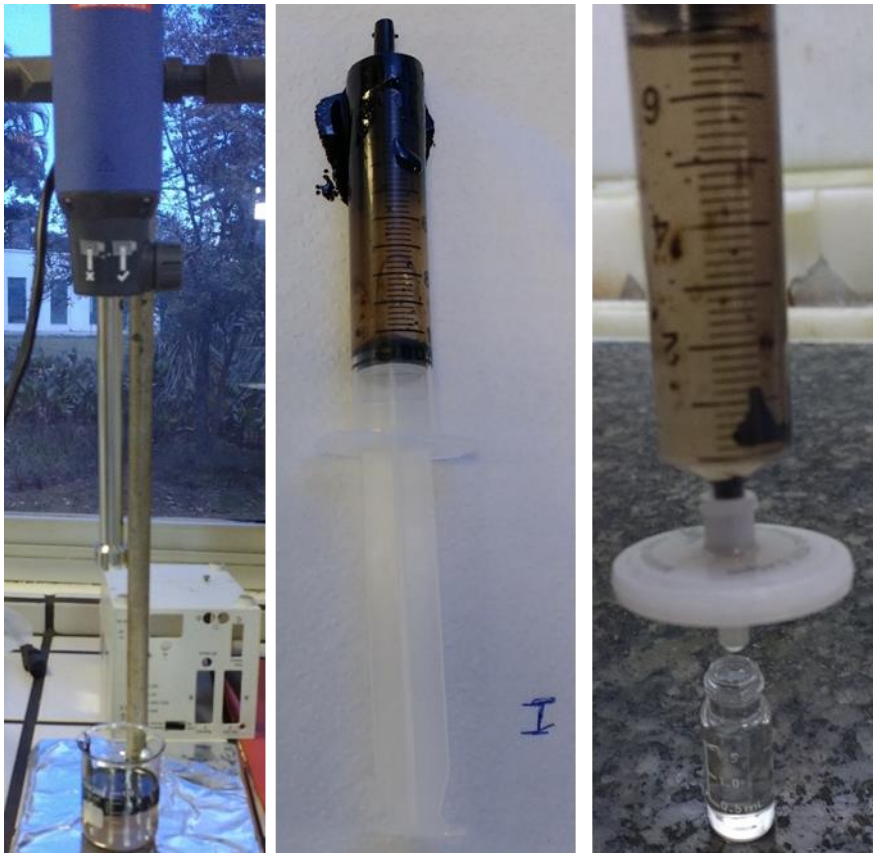


Figura 5.4: Material utilizado para análise do coeficiente de partição do inibidor de corrosão.

A primeira figura, da esquerda para direita, é o *becher* com amostra de água e óleo do campo que foi misturada através do dispersor Ultra Turrax, que também pode ser observado na mesma figura. A foto do meio é a seringa utilizada para coletar a água após sua separação e

na foto da direita pode-se observar a água separada e filtrada que foi enviada para o laboratório de química analítica para análise de residual de inibidor de corrosão por cromatografia líquida de alta eficiência (*High Performance Liquid Chromatography* – HPLC).

5.1.7 Análise de BSW do óleo de exportação

Os materiais e equipamentos utilizados para a análise de água e sedimentos no óleo de exportação estão listados abaixo:

a) tubo de centrífuga cônico, graduado e calibrado – 100 mL (próprio para BSW);
b) banho para aquecimento (Figura 5.6) e;
c) centrífuga (Figura 5.5).

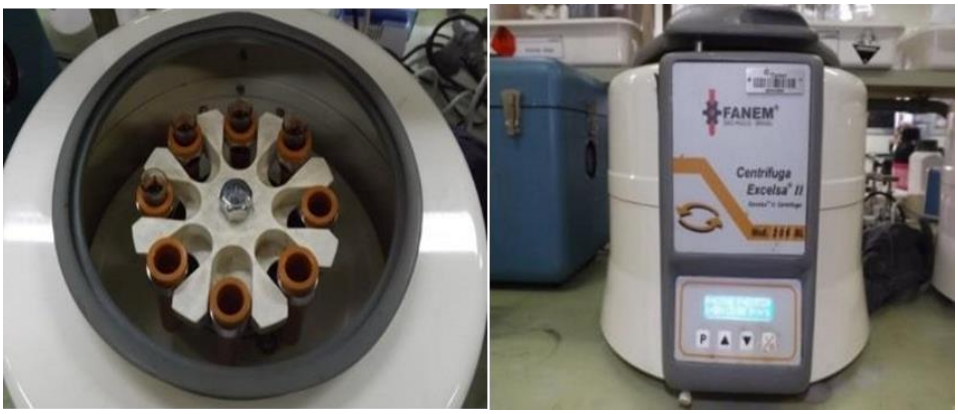


Figura 5.5: Centrífuga utilizada no teste de garrafa.

Figura 5.6: Banho maria utilizado no teste de garrafa.

Os reagentes necessários para esta análise foram:

a) 50 mL Tolueno (na ausência do tolueno, utilizar querosene);

b) 50 mL de óleo e;
c) 30 gotas *Slug* (desemulsificante para análise de BSW).

5.1.8 Análise de TOG na água produzida

Os materiais e equipamentos utilizados para a análise do teor de óleo e graxa na água produzida estão listados abaixo:

a) Espectrofotômetro DR 3900;
b) funil de separação de 500 ml;
c) proveta de 500 ml e;
d) balão volumétrico.

Os reagentes necessários para esta análise são:

a) 10 mL de ácido clorídrico diluído 10%;
b) 10 ml de xileno e;
c) 2 g de sulfato de sódio anidro.

5.2 Método

5.2.1 Teste de Performance em Eletrodo de Cilindro Rotatório

Os testes com eletrodo de cilindro rotatório foram conduzidos em recipiente de vidro com injeção contínua de CO_2. A solução do teste foi composta de 800 ml de salmoura sintética e 200 ml de óleo. 80 ppm do inibidor de corrosão analisado foi dosado na fase oleosa uma hora após a pré-corrosão. A salmoura foi desaerada por aproximadamente 24 horas antes de imergir os eletrodos. Uma barra magnética de agitação e uma placa aquecida foram usadas para manter a solução agitada durante o período de desaeração inicial.

Os parâmetros utilizados estão descritos abaixo:

Temperatura	85 °C
Gás	100% CO_2
Salmoura	Salmoura sintética
Salmoura: Razão de Óleo	80% água/20% óleo

Taxa de cisalhamento	2000 rpm
Dosagem do Inibidor de Corrosão	80 ppm (v/v)
Pressão de Teste	1 bar
Produtos Químicos	Corrtreat A (sem desemulsificante) e Corrtreat B (com desemulsificante)

O potenciostado aplica uma sobretensão no eletrodo rotatório de ± 10 mV, ou seja, uma pequena perturbação no potencial de corrosão, logo o sistema não sai do equilibrio. Desta forma é realizada a leitura do sistema em corrente e através do software é calculado a taxa de corrosão do meio em mm/ano (item 2.8.3).

5.2.2 Teste de Emulsão

A fim de investigar a tendência de emulsão do inibidor proposto, a salmoura e o óleo foram misturados em tubos graduados de 100 mL. O inibidor foi dosado em diferentes concentrações, baseadas no volume total de fluido e misturados vigorosamente por 50 vezes. A interface e aparência das fases foram registradas em intervalos de 1, 5, 10 e 30 minutos após a mistura e comparadas com o branco.

Abaixo estão detalhadas as condições utilizadas nos testes:

Temperatura	85 °C
Salmoura	Sintética
Hidrocarboneto	Óleo do campo, °API 13
Razão Salmoura:Óleo	50:50
Dosagem	Branco, 80 ppm (v/v) e 300 ppm (v/v)
Químico	CORRTREAT A e CORRTREAT B

5.2.3 Espuma

Para avaliar a tendência de espuma do produto, injetou-se o inibidor de corrosão na salmoura que foi inertizada com N_2 por cinco minutos. A altura da espuma foi medida e durante um período de cinco minutos foi medida a dissipação da espuma.

Abaixo as condições de teste utilizadas:

Temperatura	85 °C
Salmoura	Sintética
Corte de água	100% aquosa
Dosagem	Branco, 80 ppm(v/v); 300 ppm (v/v) 100% N_2,-100 cm^3/min
Químico	CORRTREAT A e CORRTREAT B

5.2.4 Compatibilidade da Salmoura

Os testes de compatibilidade da salmoura foram realizados para garantir que o produto é compatível com o meio. Neste teste dosa-se o inibidor de corrosão em salmoura sintética e observa-se na solução se há presença de turbidez, precipitação ou separação de fases. As seguintes condições foram usadas:

Temperatura	85 °C
Salmoura	Sintética
Dosagem	Branco, 80 ppm (v/v) e 300 ppm (v/v)
Químico	CORRTREAT A e CORRTREAT B
Duração do Teste	24 horas

5.2.5 Coeficiente de Partição do Inibidor de Corrosão na fase aquosa

A partição do inibidor de corrosão entre a água produzida e as emulsões de óleo é uma característica muito importante para obter a dosagem adequada. Nesse procedimento, o meio foi aquecido e a geração de emulsões foi realizada através do misturador. A avaliação final do teste foi realizada pela amostragem da água após sua separação e análise do residual de inibidor de corrosão.

O procedimento é seguido conforme passo a passo a baixo:

a) borbulhar CO_2 na água do campo por no mínimo 1 hora;
b) preencher primeiro as garrafas com a água e depois com óleo em uma razão de 70:30. O volume total de líquido é de 80 mL;
c) borbulhar o topo da garrafa com CO_2 antes de fechá-la;
d) aquecer o óleo e a água à 85°C em forno por 1 hora;
e) adicionar o desemulsificante: Com seringa diretamente na fase oleosa na dosagem de 45 ppm; (Tabela 5.3)
f) adicionar o inibidor de corrosão na fase oleosa na dosagem de 80 ppm; (Tabela 5.3)
g) gerar emulsão através do dispersor Ultra Turrax com rotação de 8000 rpm por 30 segundos;
h) aguardar 2 minutos à 85°C para separação e;
i) coletar amostras da fase aquosa com uma seringa com filtro o mais rápido possível após a separação.

A amostra de água coletada foi enviada para o laboratório de Química analítica para análise do residual do inibidor de corrosão por cromatografia líquida de alta eficiência *(High Performance Liquid Chromatography* – HPLC)

Segue um resumo dos parâmetros utilizados no teste, nas tabelas 4.2 e 4.3:

Tabela 5.2: Condições utilizadas na análise do coeficiente de partição.

Parâmetro	Valor
Temperatura	85°C
Rotação	8000 rpm
Tempo	2 min
Porosidade do filtro	0,45 µm
Material do filtro	PTFE

A avaliação do coeficiente de partição do inibidor de corrosão na fase aquosa foi realizada em diferentes cenários conforme Tabela 5.3. Esta avaliação também foi feita na presença do desemulsificante atualmente utilizado neste campo para verificar se havia alguma interferência do produto. Como branco, há a injeção de Corrtreat A e Corrtreat B apenas na água produzida. A dosagem utilizada neste teste é a mesma utilizada no campo.

Tabela 5.3: Dosagens dos inibidores de corrosão e do desemulsificante.

Produto	Dosagem
Corrtreat A (BRANCO)	80 ppm
Corrtreat A	80 ppm
Corrtreat A + Desemulsificante	80/45 ppm
Corrtreat B (Branco)	80 ppm
Corrtreat B	80 ppm
Corrtreat B + Desemulsificante	80/45 ppm

O cálculo do coeficiente de partição do inibidor de corrosão na fase aquosa pode ser observado na equação abaixo e é baseado na análise de residual após o teste de partição comparado com a concentração inicial aplicada e analisada no branco com 100% de corte de água.

$$\%\,\boldsymbol{Inibidor\ de\ Corros\tilde{a}o\ na\ fase\ aquosa} = \frac{\boldsymbol{Inibidor\ de\ Corros\tilde{a}o\ na\ \acute{a}gua, ppm(V)} * \mathbf{100\%}}{\boldsymbol{Inibidor\ de\ Corros\tilde{a}o\ Inicial, ppm(V)}}$$

5.2.6 Análise de BSW do óleo de exportação

A seguir o passo a passo da análise de água e sedimentos realizada das amostras de óleo de exportação. O valor máximo de BSW para exportação do óleo é 1%.

a) no ponto de coleta, abrir a válvula de amostragem de forma a drenar todo o resíduo da linha e de se ter um fluxo representativo do sistema;
b) coletar cerca de 400 mL de óleo em lata metálica com aterramento;
c) em um tubo de centrífuga graduado, colocar 50 mL de tolueno; Fazer em duplicata;
d) completar com óleo até a marca de 100 mL (ou seja, 50 mL de óleo);
e) adicionar 30 gotas do *slug* em cada tubo e agitar vigorosamente;
f) colocar no banho-maria (85°C) por 10 minutos;
g) enquanto a amostra fica no banho-maria, ligar a centrifuga durante esses 10 minutos;
h) após os 10 minutos de aquecimento no banho-maria e a centrífuga pré-aquecida, centrifugar os tubos por 10 minutos. Centrífuga à 85°C e 1500 rpm;
i) fazer a leitura de cada tubo pela graduação do tubo. O ideal é que não se tenha emulsão. Caso isso aconteça, verificar a quantidade de *slug* adicionada e;
j) para o resultado final, somar os dois valores de leitura de cada tubo e reportar como BSW%.

5.2.7 Análise de TOG na água produzida

A seguir o passo a passo da análise do teor de óleo e graxa das amostras de água produzida. O valor máximo de TOG para descarte é de 29 ppm, com pico de 42 ppm e para reinjeção ou retorno ao processo, 100 ppm.

a) no ponto de coleta, abrir a válvula de amostragem de forma a drenar todo o resíduo da linha, e de se ter um fluxo representativo do sistema. Cuidadosamente, devido à alta temperatura do sistema, e sem rinsar o frasco, coletar cerca de 120 mL de amostra;
b) resfriar o frasco em água corrente até que a amostra atinja a temperatura ambiente, e adicionar cerca de 10 mL de ácido clorídrico diluído (10%). Homogeneizar o frasco;
c) transferir todo o conteúdo do frasco para um funil de separação de 500 mL;

d) lavar o frasco da amostra com 3 alíquotas de 10 mL de xileno, transferindo o líquido da lavagem para o funil de separação;
e) tampar o funil de separação e agitar vigorosamente por aproximadamente 2 minutos (fazer isso dentro da capela atentando para o alívio da pressão interna do funil);
f) colocar o funil no suporte e deixar descansar por aproximadamente 1 minuto, até que as fases orgânica e aquosa estejam separadas;

Observação: Há a possibilidade de a fase orgânica adquirir um aspecto de emulsão, mas o importante é que a interface esteja bem definida.

g) drenar a fase inferior (aquosa) para uma proveta de 500 mL e anotar o volume de água;
h) montar o funil de transferência com papel de filtro contendo aproximadamente 2 g de sulfato de sódio anidro, e posicioná-lo logo abaixo da saída do funil de separação;
i) drenar cuidadosamente a fase orgânica para o balão volumétrico através do funil contendo sulfato de sódio anidro;
j) completar o volume do balão com o xileno;
k) ligar o espectrofotômetro e selecionar o método 9002 – TOG Xileno;
l) realizar a leitura no espectrofotômetro, utilizando somente xileno como branco;
m) transferir a amostra do balão volumétrico para a cubeta de amostra, inserir a cubeta na câmara de leitura, e pressionar no equipamento para ler a amostra;
n) utilizar a mesma cubeta que foi utilizada para o Branco para a amostra e;
o) anotar o valor lido e utilizar a equação abaixo:

$$\boldsymbol{TOG\ (ppm) = \frac{C \times 100}{V_A}}$$

Onde:

TOG – Concentração total de óleos na água

C – Leitura da concentração fornecida pelo espectrofotômetro

V_A – Volume de agua lido na proveta

Se o valor ultrapassar o limite da curva, uma mensagem vermelha aparecerá no visor, indicando que estourou a faixa de leitura, então a amostra deverá ser diluída da seguinte forma: pipetar 10 mL da amostra para outro balão de 100 mL e completar o volume com xileno. Realizar a leitura no espectrofotômetro e utilizar seguinte equação:

$$\boldsymbol{TOG(ppm) = \frac{C \times 1000}{V_A}}$$

6 RESULTADOS

6.1 Teste de Eletrodo de Cilindro Rotatório (ECR)

Os resultados da resistência de polarização dos testes por ECR estão apresentados na tabela 5.1.

Tabela 6.1: Resultado do teste de ECR.

Químico	Dosagem (ppm)	Início da corrosão (mm/ano)	Taxa de corrosão após 1h (mm/ano)	Taxa de corrosão após 24h (mm/ano)
CORRTREAT A	80	0,3203	0,0200	0,0073
CORRTREAT B	80	0,3942	0,0166	0,0012

A Tabela 6.1 apresenta a taxa de corrosão *versus* o tempo.

Pode-se verificar que foi avaliada uma dosagem de 80 ppm de cada inibidor de corrosão e que a taxa de corrosão reduz conforme o aumento do tempo de contato do meio com o inibidor.

O CORRTREAT A apresentou bons resultados na redução da taxa de corrosão do meio, com valores abaixo de 0,1 mm/ano, ou seja, é um produto eficiente como inibidor de corrosão de acordo com a NACE RP 775. Entretanto, o CORRTREAT B apresentou resultados mais promissores e taxas de corrosão ainda menores tanto após 1 ou 24 horas após início da injeção do inibidor.

Na figura 5.1 também pode-se comparar a eficiência dos produtos em relação ao teste de ECR.

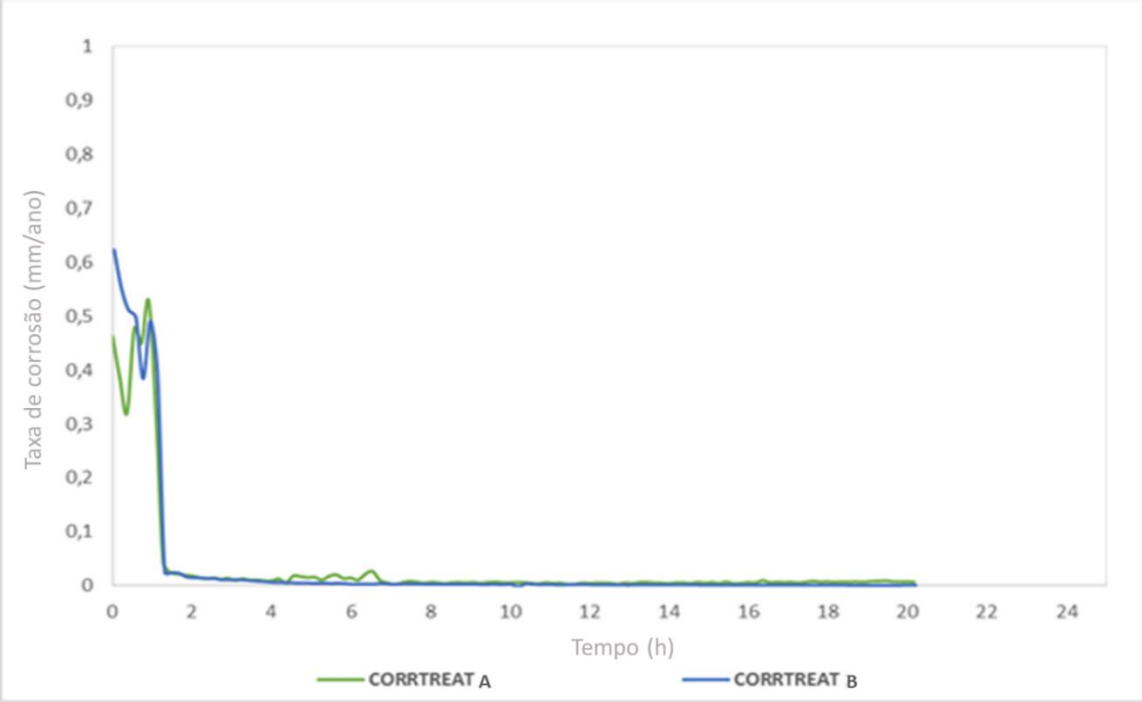


Figura 6.1: Gráfico com os resultados da taxa de corrosão (mm/ano) x tempo (h) dos inibidores de corrosão testados CORRTREAT A E CORRTREAT B determinados pelo método de ECR.

Pode-se observar através da Figura 6.1 que ambos os inibidores de corrosão testados apresentaram um bom desempenho. Entretanto, o CORRTREAT B apresentou resultados mais promissores, com taxas de corrosão menores mesmo em um meio mais corrosivo, como podemos observar no tempo 0.

6.2 Tendência de Emulsão

Os resultados para os testes de tendência de emulsão são apresentados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2: Resultados o teste de tendência de emulsão.

Químico	Dosagem (ppm (v/v))	Tempo (min)				Observação após 30 min	
		1 min	5 min	10 min	30 min		
		Volume de água separado (mL)				Qualidade da água	Interface
CORRTREAT A	Branco	40	48	50	50	Límpida	Boa
	80	40	45	48	50	Levemente oleosa	Boa
	300	35	41	47	50	Oleosa	Boa
CORRTREAT B	Branco	40	48	50	50	Límpida	Boa
	80	48	49	50	50	Límpida	Boa
	300	35	41	47	50	Levemente oleosa	Boa

Através da Tabela 6.2 apresenta-se o volume de água separado em até 30 minutos e as condições da qualidade da água e da interface. O teste de garrafa foi feito na mistura óleo e salmoura sem produto, na dosagem recomendada (80ppm) e em uma sobredosagem (300ppm).

Pode-se observar através dos valores acima que o Corrtreat A, inibidor de corrosão sem agente desemulsificante, impactou levemente a separação da água na dosagem de 80 ppm. A mistura óleo/água apresenta uma melhor separação sem o inibidor de corrosão. No caso de dosagens maiores, observou-se que houve uma alteração na qualidade da água.

Entretanto, o Corrtreat B apresentou melhores resultados na dosagem recomendada, apresentando uma resposta mais rápida, como era de se esperar devido ao seu agente desemulsificante na formulação. O Corrtreat B quando sobredosado também altera a qualidade da água, apresenta uma interface bem definida e bons resultados na separação água/óleo.

As fotos abaixo ilustram os testes de emulsão até 30 minutos de separação.

Da esquerda para a direita temos o Corrtreat B 80ppm (v/v) e 300 ppm (v/v); Corrtreat A 80 ppm (v/v) e 300 ppm (v/v) e branco.

Figura 6.2: Testes de emulsão com 1, 5, 10 e 30 minutos realizados em laboratório.

Apesar dos resultados dos testes de garrafa realizados em laboratório, não se pode concluir que o Corrtreat A poderia causar problemas na separação do óleo/água ou de emulsão sem que haja uma aplicação em campo, pois como esse método depende somente da leitura a olho nu, tem um alto grau de incerteza. Entretanto, como houve a injeção do Corrtreat A na planta de produção de petróleo cujas características estão no item 3.1 e foi observado um impacto na separação do óleo e da água e durante a injeção do inibidor de corrosão com agente desemulsificante, Corrtreat B, não houve problemas no tratamento do óleo e na qualidade da água, pode-se concluir que o Corrtreat B é o mais adequado para a planta em questão.

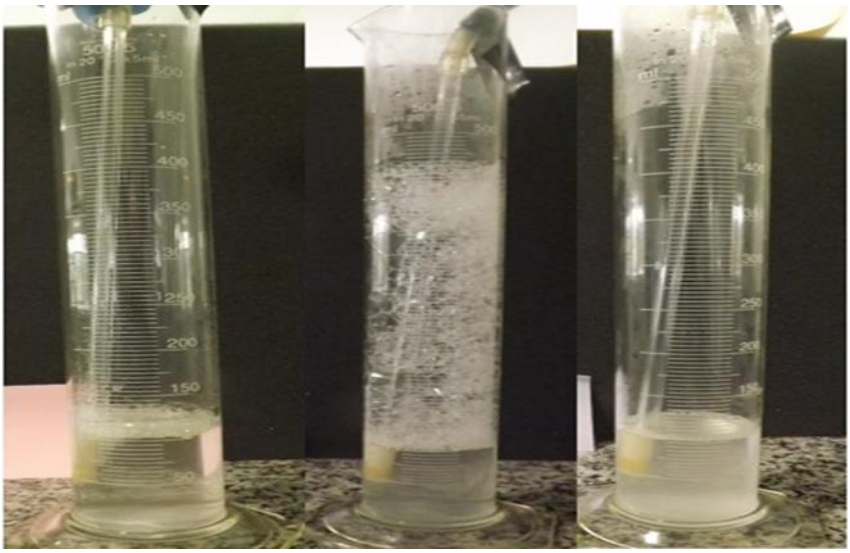
6.3 Tendência de Espuma

Os resultados do teste de espuma estão representados na tabela 5.3.

Tabela 6.3: Resultados do Teste de Espuma.

Químico	Dosagem (ppm (v/v)	Altura máxima de espuma (mL)	Tempo de separação (segundos)
CORRTREAT A	Branco	0	N/A
	80	450	20
	300	600	60
CORRTREAT B	Branco	0	N/A
	80	0	N/A
	300	0	N/A

As figuras abaixo apresentam os testes de tendência de formação de espuma, nas quais, da esquerda para direita, temos: Corrtreat A 300 ppm (v/v), 80 ppm (v/v) e Corrtreat B 300 ppm (v/v) e 80 ppm (v/v).



Branco | Corrtreat A 300 ppm | Corrtreat A 80 ppm

Figura 6.3: Teste de espuma com Corrtreat A em diferentes dosagens realizado em laboratório.

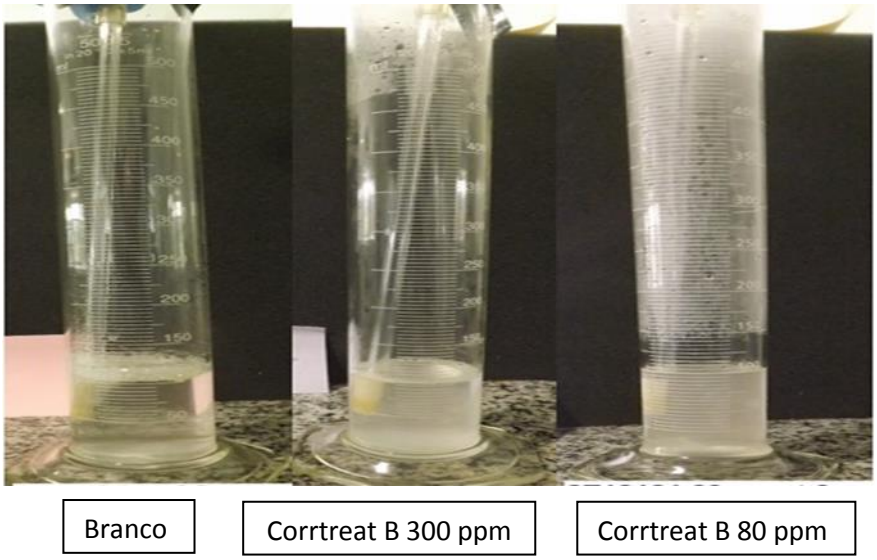


Figura 6.4: Teste de espuma com Corrtreat B em diferentes dosagens realizado em laboratório.

Como pode-se observar através das figuras 5.3 e 5.4, em altas dosagens de Corrtreat A, houve formação de espuma que dissipou-se após 60 segundos. Com 80 ppm de Corrtreat A houve uma leve formação de espuma que desfez-se em 20 segundos. Quanto ao Corrtreat B, inibidor de corrosão com agente desemulsificante, o produto químico não formou espuma na salmoura mesmo em altas dosagens.

É importante ressaltar que em uma plataforma de produção de petróleo, a formação de espuma no processo, dentro dos equipamentos utilizados para a separação do petróleo pode causar problemas no processo como aumento de BSW do óleo ou de TOG na água, pois um nível alto nos separadores de produção pode impactar a eficiência da separação óleo/gás e água. Em casos mais graves pode gerar "*shutdown*" na planta, ou seja, parada da produção do petróleo. Isso porque, dentro dos separadores de produção, a formação de espuma pode indicar nível alto, atingindo o nível máximo admissível no vaso. Os separadores não atuam com níveis acima do nível pré-determinado no projeto do equipamento, pois pode danificar seus internos, prejudicar a qualidade do óleo, dá água e/ou do gás, além de causar derramamento do fluido, que pode ter consequências que afetam a segurança da força de trabalho e do meio ambiente, além do prejuízo financeiro.

Apesar do teste de espuma ter sido realizado na temperatura do ponto de aplicação (85°C) e o Corrtreat A ter formado espuma, verificou-se através da aplicação no campo que este produto não causou problemas de espuma a bordo mesmo em temperaturas mais altas dentro dos vasos de separação. Isso pode ter ocorrido devido ao tempo de dissipação baixo, conforme visto nos testes de laboratório ou por conta da injeção de inibidores de espuma que

são injetados no início do processo. Entretanto, devido ao fato de o Corrtreat B não ter formado espuma durante os testes e tampouco durante sua aplicação *offshore*, este é o inibidor mais adequado neste quesito para o campo em questão.

6.4 Teste de compatibilidade com a salmoura

Na tabela abaixo seguem os resultados do teste de compatibilidade com a salmoura.

Tabela 6.4: Resultados do teste de compatibilidade da salmoura.

Químico	Dosagem (ppm (v/v))	Resultado Inicial	Resultado após 24 horas a 85 °C
CORRTREAT A	Branco	Límpido	Límpido
	80	Límpido	Límpido
	300	Límpido	Límpido
CORRTREAT B	Branco	Límpido	Límpido
	80	Límpido	Límpido
	300	Límpido	Límpido

A Figura 6.5 representa o teste de compatibilidade da salmoura com o inibidor de corrosão após 24 horas de teste a 85°C.

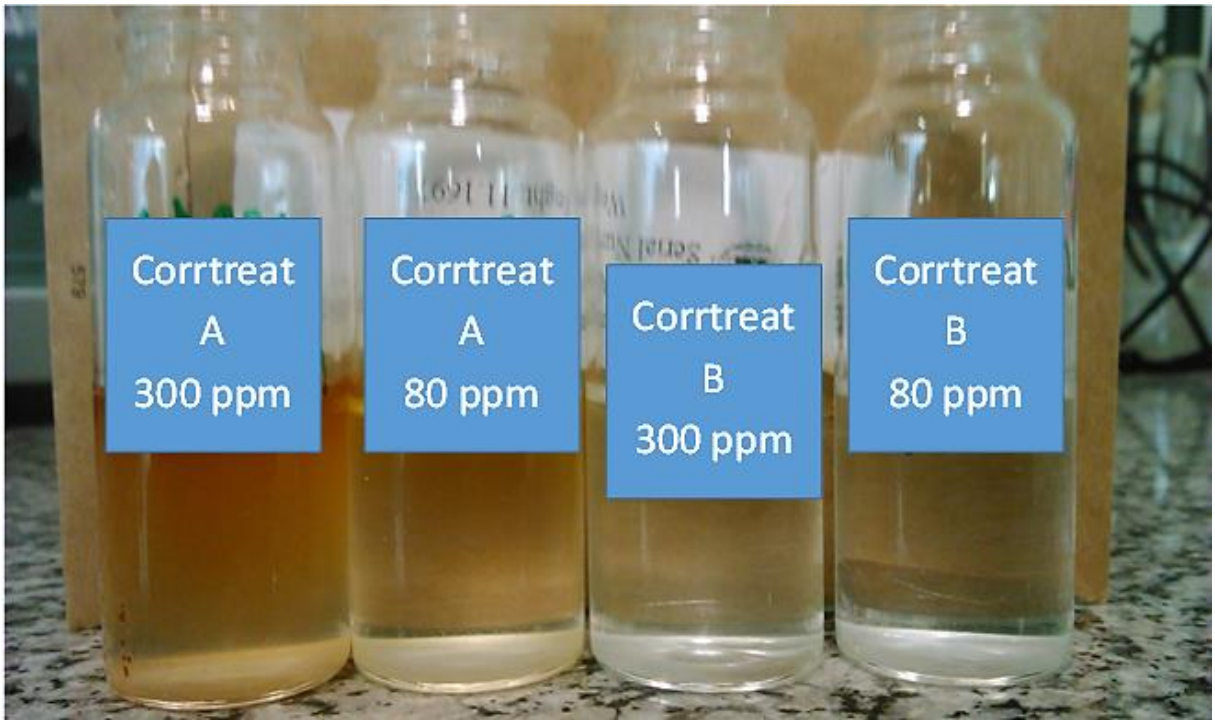


Figura 6.5:Teste de compatibilidade da salmoura realizado em laboratório. Da esquerda para direita: 300 ppm (v/v) e 80 ppm (v/v) de Corrtreat A e 300 ppm (v/v) e 80 ppm (v/v) de Corrtreat B.

Pode-se verificar através da figura e da tabela acima que ambos os produtos foram compatíveis com a salmoura, ou seja, não apresentaram turbidez, precipitado ou separação de fases após injeção dos produtos, mesmo em altas dosagens.

6.5 Coeficiente de Partição do Inibidor de Corrosão na fase aquosa

A medição da quantidade de inibidor de corrosão na fase aquosa das amostras está descrita na tabela abaixo.

Tabela 6.5: Medição do teor de inibidor de corrosão.

Amostra	Dosagem (ppm)	Razão água/óleo (%)	% Inibidor de Corrosão
CORRTREAT A (BRANCO)	80	100/0	99,6%
CORRTREAT A	80	70/30	54,7%
CORRTREAT A + DESEMULFISICANTE	80/45	70/30	31,58
CORRTREAT B (BRANCO)	80	100/0	100%

Amostra	Dosagem (ppm)	Razão água/óleo (%)	% Inibidor de Corrosão
CORRTREAT B	80	70/30	66,16%
CORRTREAT B + DESEMULSIFICANTE	80/45	70/30	56,1%

Para melhor comparação entre os inibidores de corrosão Corrtreat A e Corrtreat B, pode-se observar a figura abaixo.

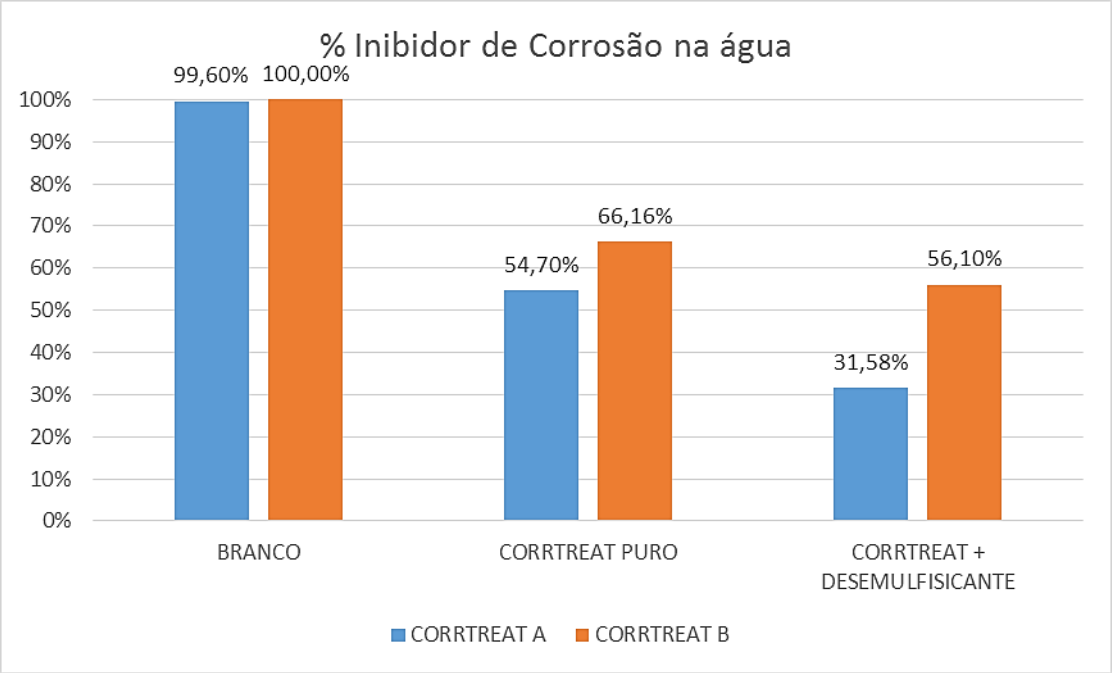


Figura 6.6: Comparação entre o percentual de inibidor de corrosão para as diferentes amostras.

A amostra do branco caracterizou o inibidor de corrosão Corrtreat A ou Corrtreat B somente na salmoura sintética, portanto, é esperado que a água tenha 100% de inibidor de corrosão, já que não há mistura com óleo. Os resultados desse teste mostraram que o percentual de Corrtreat A na salmoura foi de 99,6%, mas essa diferença em relação ao percentual do Corrtreat B pode ser normal, pois o valor encontrava-se dentro da faixa de erro desta análise.

Ao injetar somente o inibidor de corrosão na mistura óleo e salmoura (razão 30:70), no qual o inibidor de corrosão foi injetado na fase oleosa, observa-se que o Corrtreat B tem maior concentração na fase aquosa do que o Corrtreat A, pois foi encontrado 66,16% de Corrtreat B na água contra 54,7% de Corrtreat A.

Outro ponto importante foi a influência de um produto quimico desemulsificante, atualmente utilizado na planta de processo estudada, no percentual de inibidor de corrosão na fase aquosa. Quando houve a injeção de desemulsificante na fase oleosa da mistura óleo e salmoura junto com o inibidor de corrosão, o coeficiente de partição do Corrtreat A e Corrtreat B reduziram para 31,58% e 56,1%, respectivamente. Ou seja, a presença de desemulsificante reduz a partição do inibidor de corrosão na fase aquosa.

Desta forma, pode-se concluir através dos resultados observados acima que a partição do Corrtreat B na água, inibidor de corrosão com agente desemulsificante é maior que o Corrtreat A. A diferença entre o teor de inibidor de corrosão na água entre os produtos é maior principalmente na presença de desemulsificante.

A presença de desemulsificante na amostra influencia na partição do inibidor de corrosão, pois pode-se observar que os valores da partição são menores em ambos os produtos analisados.

6.6 Análise de BSW do óleo de exportação

Através dos resultados de BSW, pode-se avaliar se a utilização do Corrtreat B melhorou as condições de processamento do óleo. Abaixo tem-se uma média de BSW do óleo de exportação durante o período de injeção do Corrtreat A, inibidor de corrosão sem agente desemulsificante. Em Novembro de 2016, iniciou-se a injeção do Corrtreat B e a figura abaixo também apresenta o comportamento de BSW após sua injeção.

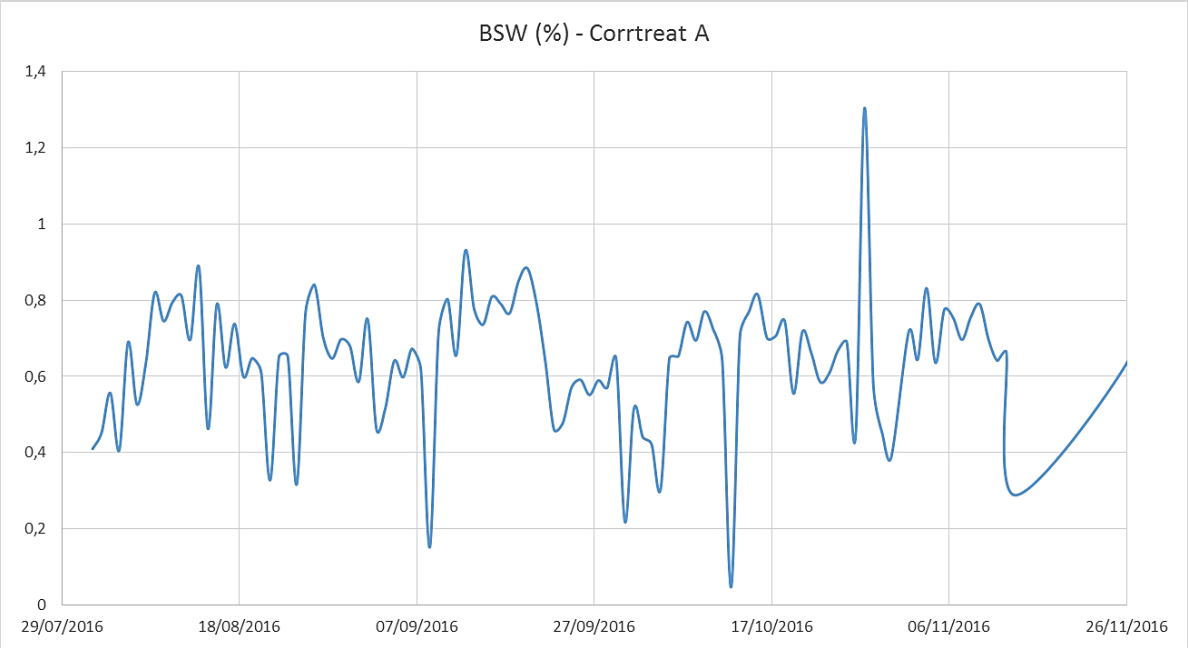


Figura 6.7: BSW (%) do óleo de exportação durante o período de injeção do Corrtreat A determinado em laboratório.

Através da figura acima, observa-se que durante a aplicação do Corrtreat A, a maior parte dos resultados de BSW do óleo de exportação ficou na faixa de 0,4% e 0,8%, com um pico de 1,3%. Não pode-se concluir que este pico ocorreu-se por conta da injeção do Corrtreat A, pois caso fosse devido à utilização do químico, haveria mais picos maiores de 1% de BSW. Como o processo de processamento do petróleo *offshore* é muito instável, diversos fatores poderiam causar este aumento do BSW do óleo de exportação, como queda de temperatura, abertura de poços, reprocessamento de óleo desenquadrado, etc.

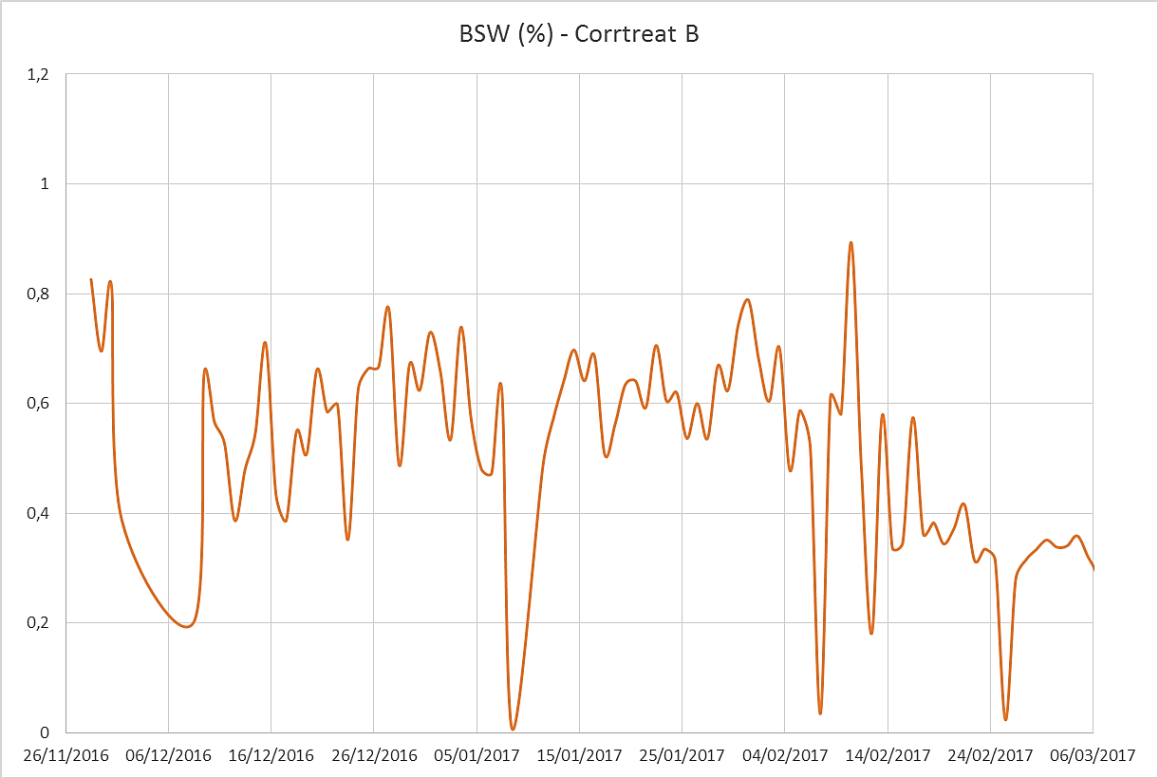


Figura 6.8: BSW (%) do óleo de exportação durante o período de injeção do Corrtreat B determinado em laboratório.

A Figura 6.8 mostra o BSW de exportação após a injeção do inibidor de corrosão com agente desemulsificante em sua formulação. Pode-se observar que a maioria dos resultados de BSW varia de 0,2% a 0,8% e durante esse período nunca atingiu BSW maior que 0,9%.

A fim de verificar se houve redução do BSW após a injeção do Corrtreat B, a figura abaixo faz uma comparação entre os valores de BSW do óleo de exportação com a injeção dos dois inibidores de corrosão analisados neste estudo.

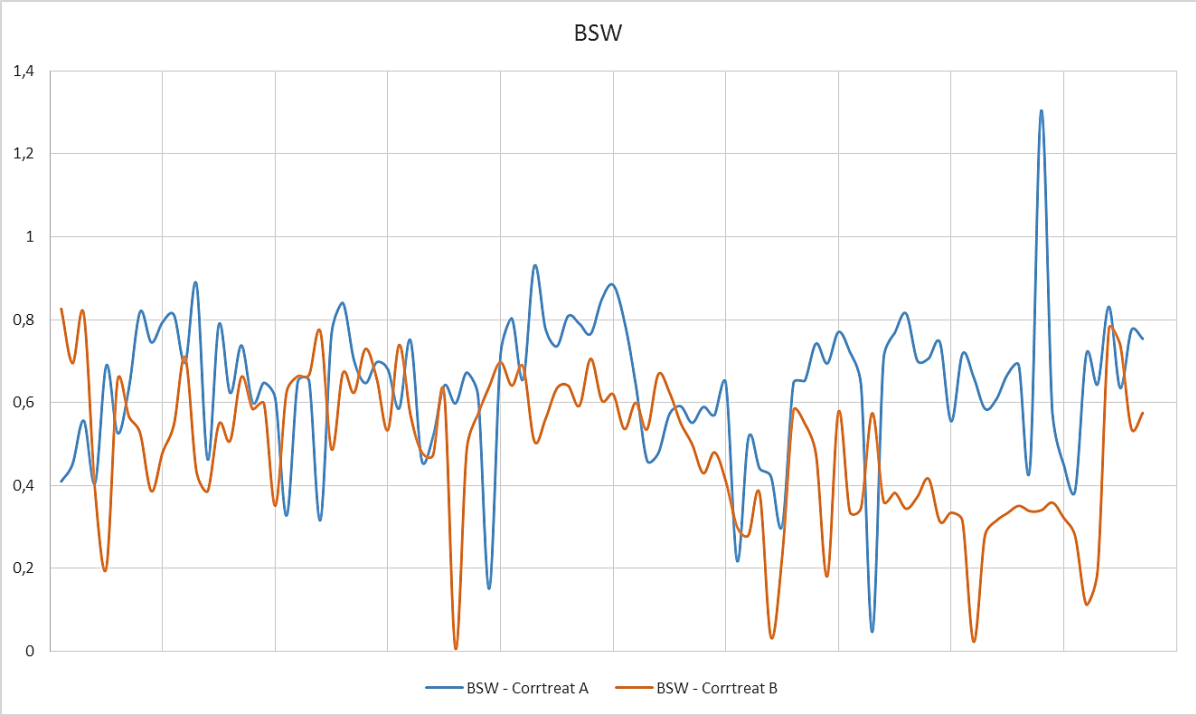


Figura 6.9: Comparação entre BSW (%) do óleo de exportação quando utilizado o Corrtreat A e Corrtreat B determinado em laboratório.

Através da Figura 6.9 observa-se que o BSW reduziu após a injeção de Corrtreat B em aproximadamente 0,1%, ou seja, essa redução não foi muito significativa. Como já foi explicado anteriormente, o inibidor de corrosão inicialmente utilizado aumentou o BSW do óleo, mas não a ponto de sair da especificação de exportação (1%). De qualquer forma, o inibidor de corrosão com agente desemulsificante reduziu o BSW e nos dá uma margem de segurança maior no processamento do petróleo.

Vale ressaltar que são realizadas quatro análises do BSW do óleo de exportação por dia e esses valores de BSW apresentados nas figuras acima são uma média diária das análises realizadas ao longo do dia.

6.7 Análise de TOG na água produzida

Através da média dos resultados do teor de óleo e graxa da água produzida, pode-se avaliar se a utilização do Corrtreat B melhorou as condições da qualidade da água. Abaixo tem-se uma média de TOG da água à jusante do filtro do degaseificador que retorna para o início do processo e da saída do flotador para controle do teor de óleo na água de descarte do mar. A Figura 6.10 representa o TOG durante a injeção do Corrtreat A, inibidor de corrosão

sem agente desemulsificante. Em Novembro de 2016, iniciou-se a injeção do Corrtreat B e a figura abaixo também apresenta o comportamento do TOG após sua injeção.

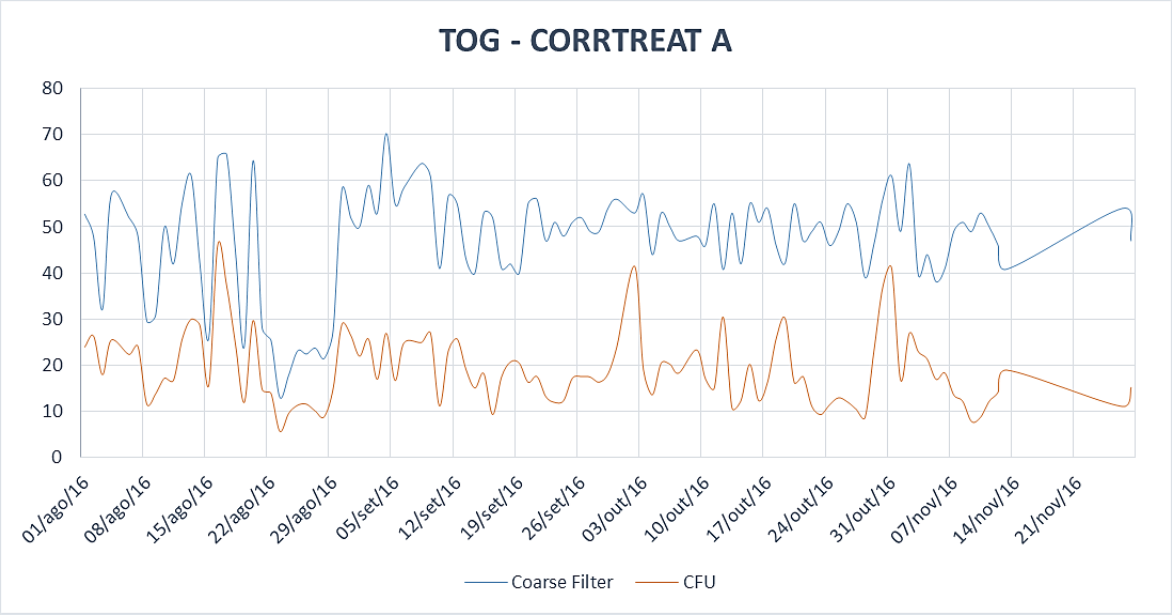


Figura 6.10: TOG da água produzida em partes por milhão (ppm) na saída do filtro do degaseificador e da saída do flotador durante a injeção de Corrtreat A determinado em laboratório.

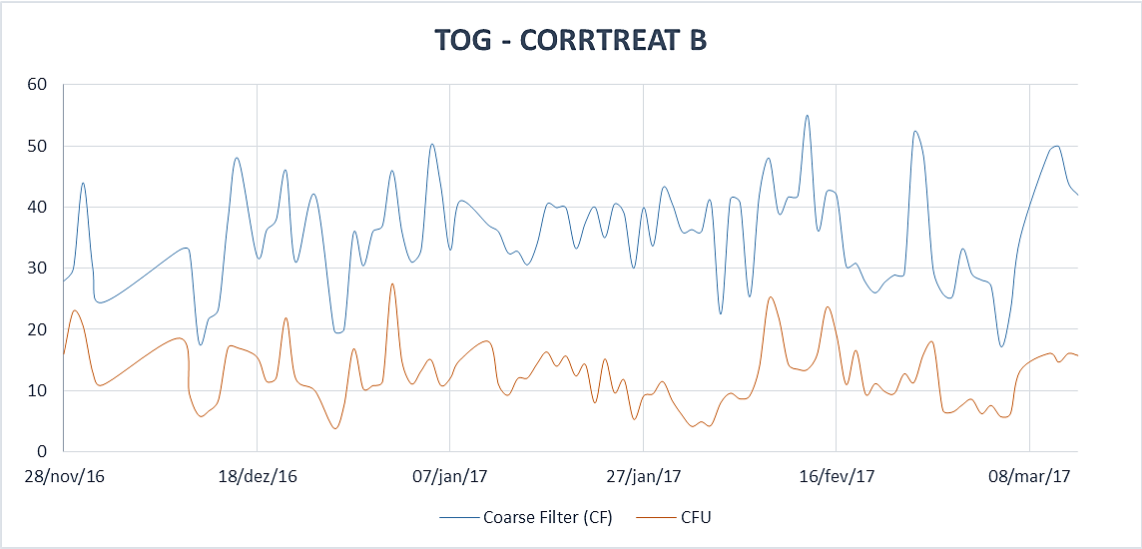


Figura 6.11: TOG da água produzida em partes por milhão (ppm) na saída do filtro do degaseificador e da saída do flotador durante a injeção de Corrtreat A determinado em laboratório.

Através das figuras acima, pode-se verificar o comportamento do TOG durante o período com Corrtreat A e Corrtreat B. A linha azul representa a água da saída do filtro que está localizado após o degaseificador e a linha laranja refere-se a água de saída do flotador.

Pode-se observar que as medidas de TOG durante a injeção do Corrtreat A variou entre 40 e 60 ppm para a saída do filtro e entre 10 e 30 ppm a saída do flotador. Com o início da injeção do Corrtreat B, o TOG varia entre 20 e 50 ppm para a saída do filtro e entre 5 e 25 ppm para a saída do flotador. Ou seja, como a especificação do TOG na água de descarte é de 29 ppm (BRASIL, 2007), em alguns momentos durante a injeção do Corrtreat A necessitou-se a parada do descarte. Com a substituição do inibidor de corrosão, durante o período avaliado, não houve nenhum valor acima de 29ppm.

Uma melhor visualização da diferença entre os valores de TOG durante a injeção do Corrtreat A e Corrtreat B pode ser observada na Figura 6.12 e Figura 6.13.

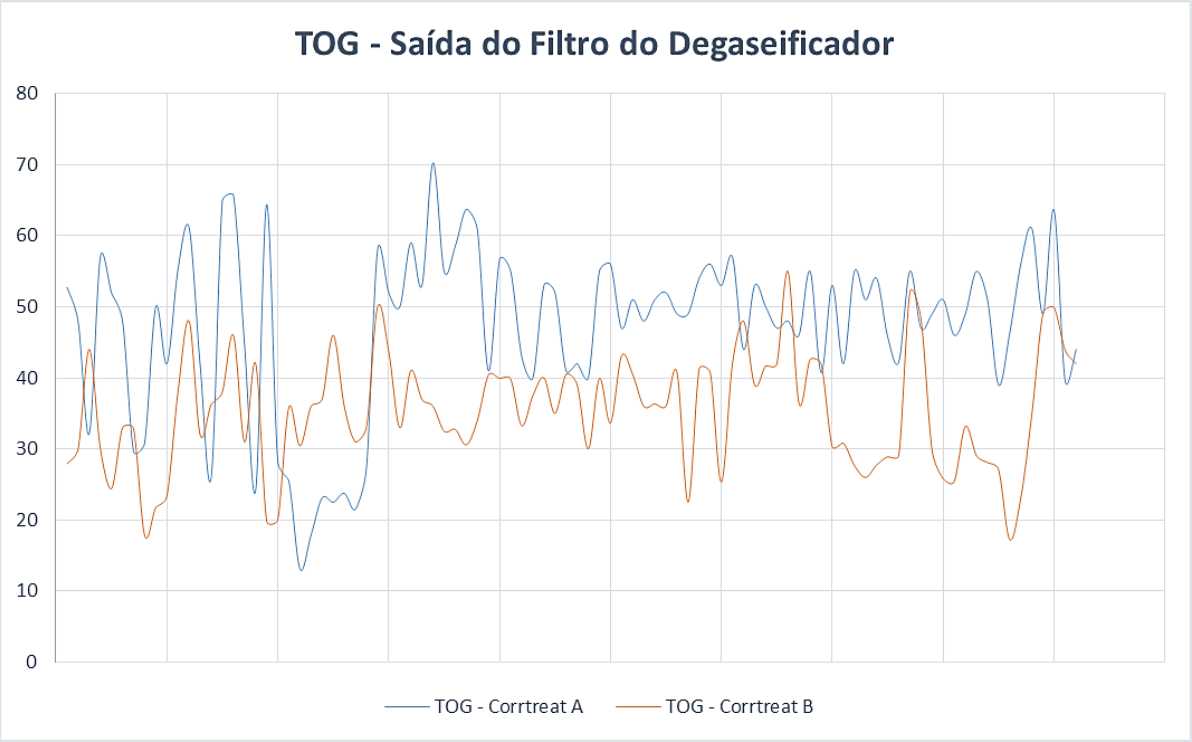


Figura 6.12: Comparação do TOG em ppm da saída do filtro do degaseificador para injeção do Corrtreat A e Corrtreat B determinados em laboratório.

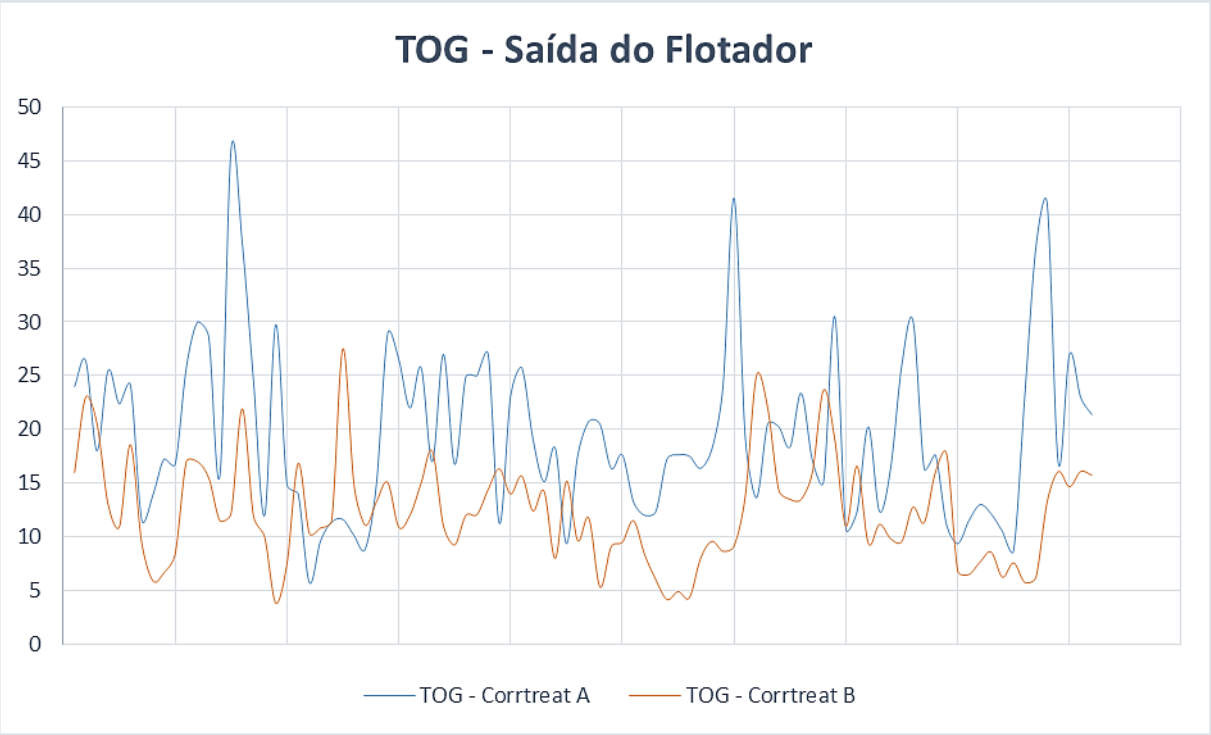


Figura 6.13: Comparação do TOG em ppm da saída do flotador para injeção do Corrtreat A e Corrtreat B, determinados em laboratório.

Através das figuras acima, pode-se verificar que após o início da injeção do inibidor de Corrosão Corrtreat B houve uma redução considerável do TOG tanto na saída de água do filtro do degaseificador quanto na saída de água do flotador que será descartada no mar.

Esse parâmetro é muito importante, pois de acordo com a Resolução CONAMA n° 393/2007, art. 5°: "O descarte de água produzida deverá obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L." Vale ressaltar que após o início da injeção do Corrtreat B, o TOG não alcançou o valor de 29 ppm enquanto durante a injeção do Corrtreat A, o TOG variou entre 10 e 30 ppm com picos maiores que 40 ppm.

Esses valores de TOG apresentados nas figuras são uma média diária das análises realizadas ao longo do dia. Diariamente o TOG nos pontos mencionados acima é realizado a cada duas horas, ou seja, no total são realizadas 12 análises por dia.

7 CONCLUSÕES

O ensaio eletroquímico realizado com aço carbono para avaliar a eficiência dos inibidores de corrosão, os testes de garrafa e espuma para verificar a influência dos inibidores de corrosão na separação do óleo e da água e os dados operacionais apresentados em relação à quantidade de água no óleo de exportação e teor de óleo na água de descarte em uma planta de processamento primário de petróleo permitiram chegar às seguintes conclusões:

a) Através do ensaio eletroquímico por Eletrodo de Cilindro Rotatório (ECR) pôde-se observar a taxa de corrosão dos inibidores de corrosão testados e ambos apresentaram valores menores que 0,1 mm/ano após 24 horas de teste. Esta taxa é considerada moderada de acordo com a NACE RP 775, o que significa que são valores aceitáveis pelos critérios de engenharia para taxa de corrosão uniforme. Logo, pode-se concluir que tanto o Corrtreat A quando o Corrtreat B são eficientes na inibição da corrosão. O Corrtreat B apresentou taxas de corrosão menores, o que significa ser um inibidor mais eficiente;
b) Testes de garrafa foram realizados para avaliar a influência do inibidor de corrosão na separação água/óleo. Os resultados mostraram que o Corrtreat A impacta a separação, principalmente em altas dosagens nas quais pode ocorrer aumento do teor de óleo e graxa (TOG) na água, afetando sua qualidade. Como o Corrtreat A foi injetado por alguns meses na planta de produção em análise, os resultados em laboratório comprovam que o Corrtreat A pode impactar no aumento do BSW do óleo. O Corrtreat B, devido ao seu agente desemulsificante, teve um tempo de resposta mais rápido. Logo, pode-se concluir que o Corrtreat B não aumentou o BSW do óleo ou o TOG da água produzida. A aplicação do mesmo no campo ratificou os resultados adquiridos em laboratório;
c) A formação de espuma no processo é um ponto importante que deve ser avaliado, pois pode causar diversos problemas na plataforma de produção de petróleo. Os inibidores de corrosão podem influenciar a formação de espuma no processo e o teste foi realizado para avaliar essa influência e o tempo de dissipação da espuma na presença do inibidor. Desta forma, concluiu-se que o Corrtreat B é o inibidor mais adequado, pois não causou nenhuma espuma na salmoura. Apesar de o Corrtreat A não apresentar um tempo muito alto para dissipação da espuma (20 segundos), tendo em vista o tempo de residência dos separadores de produção, o fato de o Corrtreat B não formar espuma é um fator importante na escolha do inibidor mais adequado;

d) Ambos os produtos são compatíveis com a salmoura avaliada, portanto, não há diferença nesse quesito entre os inibidores, já que não foram observados precipitados, separação de fases ou turbidez na análise em laboratório;

e) Na avaliação dos dados operacionais de BSW do óleo de exportação e TOG na linha de água produzida, foi observada uma queda desses parâmetros durante a aplicaçãp no campo. Apesar de o Corrtreat A manter o BSW e TOG dentro da especificação da Resolução CONAMA n°13 de 2003, após o início da injeção do Corrtreat B, inibidor de corrosão com agente desemulsificante, observou-se uma queda significativa desses parâmetros. Portanto, conclui-se que o Corrtreat B é o mais indicado para o campo em estudo, pois o mesmo não interfere negativamente no processamento primário do petróleo, exatamente o contrário, este produto aumenta a eficiência do tratamento do óleo e;

f) A avaliação em laboratório comprovou que a adição de um agente desemulsificante na formulação do inibidor de corrosão melhorou os impactos que um inibidor de corrosão pode causar no BSW do óleo e no TOG da água. Foi observado que a eficiência na inibição de corrosão não foi alterada significativamente, entretanto, como o Corrtreat B possui uma eficiência de inibição melhor que o Corrtreat A e também apresentou melhores resultados em relação aos impactos na qualidade do óleo e da água, conclui-se que a adição do agente desemulsificante no Corrtreat B melhorou a eficiência do produto em relação à sua inibição de corrosão e, até mesmo, no tratamento do petróleo e da água, reduzindo o BSW do óleo de exportação e o TOG da água produzida.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM International G170-01a.: **Evaluation and Qualifying Oilfield and Refinery Corrosion Inhibitor in the Laboratory.** 2001

ARCELORMITTAL. **Guia do Aço.** Março 2013. Disponível em http://brasil.arcelormittal.com/pdf/quem-somos/guia-aco.pdf. Acesso em 26 de janeiro de 2017.

BOSICH, J.F. **Corrosion Prevention for Practicing Engineers.** New York: Barnes & Nobles, 1873. PECDS, Professional Engineering Career Development Series

BRADFORD, S. **Corrosion Control.** Canadá: Casti, 2001. 4V. v.4

BRASIL. **Resolução CONAMA n°393 de 2007.** Conselho Nacional de Meio Ambiente. Publicada no DOU nº 153, de 9 de agosto de 2007, Seção 1, páginas 72-73

BRONDEL, D.; EDWARDS, R.; HAYMAN, A.; HILL, D.; MEHA, S.; SEMERAD, T. **Corrosion in the Oil Industry.** Oilfield Review. Abril, 1994.

CARDOSO, S.P. **Avaliação experimental e teórica de potenciais inibidores de corrosão.** Rio de Janeiro, 2005. Tese (Doutorado em Ciências de Engenharia Metalurgica e Materiais) - COPPE, UFRJ, 2005.

DARIVA, C.G.; GALIO, A.F. **Corrosion Inhibitors - Principles, Mechanisms and Applications.** Intech. Rio Grande do Sul, capítulo 16, pp 1-16. Fevereiro, 2014.

EFIRD, K.D.; WRIGHT, E.J.; BOROS, J.A.; HAILEY, T.G. **Correlation of Steel Corrosion in Pipe Flow with Jet Impingement.** Corrosão. Houston: Exxon Producion Research Co., Abril 1993, v.19, n.12, p. 992 - 1003.

ELIAS, E.C.de S.. **Desenvolvimento de Produtos a partir da Aplicação da Modelagem de Mistura de Componentes Associada a Propriedades Físico-Quimicas. Estudo de Caso: Formulação de Inibidores de Corrosão para Processos de Acidifcação de Poços de Petróleo.** Rio de Janeiro, 2010. Tese (Doutorado em Ciências em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química (EQ), UFRJ, 2010.

FERREIRA, L.R.M. **Avaliação da Corrosão por Fluxo do Aço AISI 1020 em Solução de NaHCO3 saturada de CO2.** Curitiba, 2012. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). PIPE, Universidade Federal do Paraná, 2012.

FINSGAR, M.; JACKSON, J**. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review.** Corrosion Science. Slovenia e Alemanha, 9 de Maio de 2014. Disponível em http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/. Acesso em 06/04/2017.

FONTANA, M.G. **Corrosion Engineering**. 3a edição, McGraw-Hill, NY, 1986, pp.1-5

FRENIER, W.; HILL, D.; JASINSKI, R.; OKLAHOMA, T. **Corrosion Inhibitor for Acid Jobs.** Oilfield Review. USA, Volume 1, n°2.

GABE, D.R. **The Rotator Cylinder Electrode: its continue development and application.** Journal of Applies Electrochemistry. vol. 28, p. 759-780, 1998.

GARCIA, L.P.; SANTOS, A. **Aplicação de inibidores de corrosão na indústria de Petróleo e Gás.** Unisanta Science and Technology, Santos, v.2 n°1, p.19-23, Julho. 2013.

GAYOSSO, M.J.H.; OLIVARES, G.Z.; FRAGOSO, S.B.; del VALLE, G.E.B.; OIDOR,D.M. G.; GÓMEZ, V.Á.R. **Corrosion Behaviour of API 5L X52 Steel under high concentration of H2S/CO2 Gases.** Materials Sciences and Applications, v. 7, n. 10, p. 623, 2016.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC, 6ª Edição, 2011. Livros Técnicos e Científicos, 2003.

GHAREBA, S.; OMANOVIC, S. **Interaction of 12-aminododecanoic acid with a carbon steel surface: towards the development of 'green' corrosion inhibitors.** Corrosion Science. Sci. 52 (2010) 2104–2113.

GILEADI, E.; KIROWA-EISNER, E. **Some observations concerning the Tafel equation and its relevance to charge transfer in corrosion.** Corros. Sci. 47, 2005, p. 3068–3085.

HEIB, L.; HILLE, M. **Quaternary Ammonium Corrosion Inhibitor and Petroleum Demulsifier.** United States Patent. US 3974220 A. 10 de Agosto de 1976.

HOBBS, J. **Reliable Corrosion Inhibitor in the oil and gas industry.** Health and Safety Executive, London, 2014.

HONG, T.; JEPSON, W.T. **Corrosion inhibitor studies in large flow loop at high temperature and high pressure.** Corros. Sci. 43, 2001, p. 1839–1849.

JUNIOR, G. **Processamento Primário de Petróleo / Noções de Processo de Refino.** Paraná: Petrobras, 2008. Aula ministrada aos alunos e funcionários da Petrobras.

KELLAND, M. **Production Chemicals for Oil and Gas Industry**. USA: CRC Press, 2014.

KINA, A.Y. **Inibidores de Corrosão para Sistemas de Aço Carbono submetidos a meios de alta salinidade e presença de CO2.** Rio de Janeiro, 2011. Tese (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). COPPE, UFRJ, 2011.

LI, J.; WANG, C.; LIU, J.; LIU, L.; YIN, Z.; ZHANG, Y.; LI, H.; HE, F. **Corrosion analysis, and use of an inhibitor in oil wells.** Research on Chemicals Intermediates. China, Vol.40, n°2, pp 649-660. Janeiro, 2013.

MAINIER, F.B. **Inibidores de Corrosão na Indústria de Petróleo: ontem, hoje e amanhã.** 5° CONGRESSO LATINO AMERICANO DE HIDROCARBONETO, Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: CONEXPO-ARPEL-96, 1996. p.8

MANSFELD, F.; LIU, G.; XIAO, H.; TSAI, C.H.; LITTLE, B.J. **The Corrosion Behavior of Copper Alloys, Stainless Steels and Titanium in Seawater.** Corrosion Science, Los Angeles, v. 36, n. 12, 1994, p. 2063-2095.

MARTIN, R.; BROCK, G.F.; DOBBS, J.B. **Corrosion Inhibitors and Methods of use.** United States Patent.US 6866797 B1. US 09/922,231.3 de Agosto de 2001.

MARTÍNEZ, D.; GONZALEZ, R.; MONTEMAYOR, K.; JUAREZ-HERNANDES, A.; FAJARDO, G.; HERNANDEZ-RODRIGUEZ, M.A.L. **Amine type inhibitor effect on corrosion– erosion wear in oil gas pipes.** Wear 267, 2009, p. 255–258.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION INHIBITOR. **NACE RP 775 Standard Recommended Practice Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations.** Houston, Texas, USA, 2005.

NETO, A.O.W; VALE, T.Y.F; DANTAS, T.N.C; MOURA, E.F.; NETO, A.A.D. **Novo inibidor de corrosão para aplicação em oleodutos**. 3º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, Salvador. IBP - Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, 2005. 6p.

NEWMAN, J. **Electrochemical Systems.** AlChE Journal. New Jersey, Julho 1973, Prentice-Hall, 432p.

PANOSSIAN, Z; FILHO, J.A.de O.; MARTINS, C.A. **Inibidores de Corrosão: Confiabilidade e Redução de Custos.** Revista Corrosão e Proteção - ABRACO (Associação Brasileira de Corrosão), Rio de Janeiro, 2007, n°14, p. 8 - 11, Março/Abril 2007.

PAPAVINASAM, S.; REVIE, R.W.; ATTARD, M.; DEMOZ, A.; MICHAELIAN, K. **Comparison of techniques for monitoring corrosion inhibitors in oil and gas pipelines.** Corrosion 59, 2003, p. 1096–1111.

POORQASEMI, E.; ABOOTALEBI, O.; PEIKARI, M.; HAQDAR, F. **Investigating accuracy of the Tafel extrapolation method in HCl solutions.** Corros. Sci. 51, 2009, p. 1043–1054.

PRENTICE, G. **Eletrochemical Engineering Principles.** Prentice-Hall International Editions, EUA, 1991.

Princeton Applied Research. USA, Basics of Corrosion Measurements, p. 12-82, 1982.

Princeton Applied Research. USA, Electrochemistry and Corrosion Overview and Techniques, p.13, 1982.

REVIE, R.W.; UHLIG, H.H. **Corrosion and Corrosion Control.** New Jersey: Wiley, 4ª Edição, 2008.

SASTRI, V.S.; GHALI, E.; ELBOUJDAINI, M. **Corrosion Prevention and Protection.** Canada: Wiley, 1ª Edição, 2007.

SCULLY, J.R. **Polarization resistance method for determination of instantaneous corrosion rates.** Corrosion 56, 2000, p. 199–218.

SEFFENS, W.E.; JOCHENS, J.B. **Solid solutions of corrosion inhibitors for use in treating oil wells.** United States Patent. US 3531409 A. 6 de Janeiro 1967.

SILVA, P.F.da. **Introdução à Corrosão e Proteção das superfícies metálicas.** Imprensa Universitária da UFMG, Belo Horizonte, 1981.

SPELLER, F. **Corrosion Causes and Prevention.** New Yor and London: McGraw-Hill Book Company, Inc., 3ª Edição, 1951.

TERZI, R.; MAINIER, F. **Monitoramento da Corrosão Interna em Plataformas Offshore.** Revista Tecno-Logica, Santa Cruz do Sul, v.12, n.1, p. 14 - 21, jan/jun 2008.

TIU, B.D B.; ADVINCULA, R.C. **Polymeric corrosion inhibitor for the oil and gas industry: Design principles and mechanism.** Reactive and Functional Polymers. USA, 21 de Agosto de 2015. Disponível em http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381514815300316. Acesso em 08/04/2017.

UHLIG, H.H. **The Corrosion Handbook.** John Wiley & Sons, New York, 1958, p.483.

VERNON, W.H.J. **Metallic Corrosion and Conservation of Natural Resources.** Instituition of Civil Engineers, Lodon, 1957, pp. 105 - 133.

VISÇOSA, I.N. **Construção e Teste de um sistema de "Rotating Cage" para realização de medidas eletroquímicas em altas tensões de cisalhamento para avaliação da corrosão em aço carbono utilizado em dutos de transporte de petróleo.** Rio de Janeiro, 2015. Dissertação para Título de Engenheira de Materiais. Escola Politécnica, UFRJ, 2015.

WILHELM, S.M. **Galvanic corrosion in oil and gas production: Part 1—laboratory studies.** Corrosion 48 (1992) 691–703

WU, Y. **Composition and method for corrosion inhibitor.** United States Patent. US 4511001 A. 16 de Abril de 1985.