

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**“INFLUÊNCIA DE PRECIPITADOS ORGÂNICOS E INORGÂNICOS  
NA CORRENTE DE CORROSÃO EM ÁGUA PRODUZIDA DE  
CAMPOS DE PETRÓLEO OFF SHORE”**

**DILHERMANDO JOSÉ FINAMORE**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ**

**MAIO – 2011**

**“INFLUÊNCIA DE PRECIPITADOS ORGÂNICOS E INORGÂNICOS  
NA CORRENTE DE CORROSÃO EM ÁGUA PRODUZIDA DE  
CAMPOS DE PETRÓLEO OFF SHORE”**

**DILHERMANDO JOSÉ FINAMORE**

**Dissertação de mestrado submetida ao  
corpo docente do Centro de Ciência e  
Tecnologia da Universidade Estadual  
do Norte Fluminense Darcy Ribeiro,  
como parte das exigências necessárias  
para obtenção do título de Mestre em  
Engenharia e Ciência dos Materiais.**

**PROFESSOR ORIENTADOR: ANATOLYI NIKOLAEVICH  
MATLAKHOV**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
MAIO – 2011**

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

30/2011

Finamore, Dilhermando José

Influência de precipitados orgânicos e inorgânicos na corrente de corrosão em água produzida de campos de petróleo off shore / Dilhermando José Finamore. – Campos dos Goytacazes, 2011.

125 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2011.

Orientador: Anatolyi Nikolaevich Matlakhov.

Área de concentração: Metalurgia Física.

Bibliografia: f. 114-119.

1. Precipitados 2. Corrosão 3. Água produzida I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título.

CDD 620.11223

**“INFLUÊNCIA DE PRECIPITADOS ORGÂNICOS E INORGÂNICOS  
NA CORRENTE DE CORROSÃO EM ÁGUA PRODUZIDA DE  
CAMPOS DE PETRÓLEO OFF SHORE”**

**DILHERMANDO JOSE FINAMORE**

**Dissertação de mestrado submetida ao  
corpo docente do Centro de Ciência e  
Tecnologia da Universidade Estadual  
do Norte Fluminense Darcy Ribeiro,  
como parte das exigências necessárias  
para obtenção do título de Mestre em  
Engenharia e Ciência dos Materiais.**

**Aprovado em 30 de maio de 2011.**

**Comissão Examinadora:**

---

Prof. Alan Monteiro Ramalho (DSc., Instituto Federal Fluminense - IFF Campos)

---

Prof. Anatolyi Nikolaevich Matlakhov (DSc., Engenharia de Materiais - UENF)

---

Prof. Rúben Sánchez Rodríguez (PhD., Engenharia de Materiais - UENF)

---

Prof. Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova (PhD., Engenharia de Materiais - UENF)

*À Jesus Cristo, autor e consumidor da minha fé.*

*Aos meus pais, pelas orações, pelo amor, carinho, compreensão e exemplo de vida.*

*À minha esposa, Lisa Mara de Almeida Finamore, pelos momentos de ausência e por realizar os papéis de mãe e pai em vários momentos e pelo incentivo incondicional aos meus estudos.*

*Aos meus filhos Matheus Finamore e Ana Caroline de Almeida Finamore, que por muitos momentos foram privados da presença do pai, deixaram de aproveitar um pouco da infância, mas me inspiraram a continuar lutando.*

## AGRADECIMENTOS

A todos os que contribuíram para a realização desta Dissertação de Mestrado, os meus sinceros agradecimentos. Às pessoas que se fizeram presentes, que foram solidárias, que torceram por mim. A conclusão do mestrado só foi possível por que Deus colocou em meus caminhos pessoas especiais que só me incentivaram e contribuíram.

Gostaria de começar pelo meu orientador Anatolyi por ter apostado e acreditado que seria possível um aluno que não era graduado em engenharia metalúrgica e de materiais e que trabalhava em regime off shore cursar o mestrado em dois laboratórios distintos um em Campos (LAMAV) e outro em Macaé (LENEP) dentro das exigências regimentais da UENF.

Gostaria de dedicar um agradecimento especial aos Técnicos de laboratório Luís Abreu e Bruno Tequimi (LENEP) e Luciana Lezira Pereira de Almeida (LAMAV), a contribuição e comprometimento de vocês na etapa experimental foram fundamentais para o sucesso desta dissertação. Agradeço também ao meu sempre mestre Alan Monteiro Ramalho por todo o incentivo durante a graduação, pela confiança no meu trabalho durante a iniciação científica e posterior mentor de minha entrada no mestrado. Ao amigo e companheiro de trabalho e mestre Orlandemberg Pereira da Silva com todo seu profissionalismo e capacitação técnica, me apoiou e me ajudou a elaborar o procedimento e a conduzir as análises necessárias. A minha coordenadora Angélica Dias, que durante o curso me incentivou e fez o possível e algumas das vezes o impossível para me ajudar.

O meu agradecimento também à empresa em que trabalho, a Petrobras, que doou a célula de testes a UENF. Aos gerentes Renato Loureiro e Joaquim Matias pela compreensão em alguns momentos de ausência. Não poderiam ficar de fora os colegas de trabalho. O Elcione, pelo apoio e incentivo. O Pagnin, pelas indicações bibliográficas. O Edil que, além do companheirismo, embarcou diversas vezes para cobrir minhas ausências em períodos de prova. Pablo, pelo comprometimento de cuidar da logística de envio das amostras para análise. Eline e Patrícia pelas palavras de encorajamento. A todos vocês, obrigado por fazerem parte do meu seletto grupo de amigos. Agradeço à equipe da Elfe, em especial a Carmen, Paulo César, Dina, Jane, Marcelo e Osias, pelo apoio na preparação dos corpos de prova antes e após os ensaios.

Um agradecimento especial aos meus pastores Joécio Rodrigues, Ronaldo da Silveira e Josué Rangel e aos membros da Terceira Igreja Batista de Campos pelas orações e encorajamento.

Ao meu pai João Batista Finamore e minha mãe Rosânia Terezinha Finamore que em segundo lugar é a razão da minha vida. Aos meus irmãos Dilmar, João Batista e Jairo por serem exemplos de garra e de luta e que sempre estiveram ao meu lado me incentivando. E a minha esposa Lisa Mara, que pagou um preço mais alto que eu sendo privada durante este período de muitos sonhos, mas sempre otimista e olhando para frente e dizendo que a cada dia estava mais próximo do fim.

## RESUMO

Em função da agressividade aos materiais metálicos e ao meio ambiente e o crescimento exponencial da produção de água que os campos maduros passam a produzir tornou-se necessário aprofundar os estudos de técnicas que possibilitem a caracterização e monitoração dos processos corrosivos deste sistema a fim de reutilizar esta água no próprio reservatório de petróleo. Os estudos realizados nesta área até hoje se depararam com uma barreira tecnológica, que ainda necessita ser rompida, a presença de precipitados orgânicos e inorgânicos em suspensão na água que dificulta à utilização dos métodos usuais que monitoram sistemas isentos de resíduos em suspensão como a água do mar. Esta dissertação apresenta um estudo detalhado de 04 tipos de águas: Água filtrada tipo III, água salgada sintética, água produzida in natura com contaminantes inorgânicos e água produzida in natura com contaminantes orgânicos e inorgânicos. Para isso, foi realizado um estudo experimental, utilizando uma célula de corrosão. Durante a etapa experimental foram realizadas as seguintes análises: Ferro solúvel e total, perda de massa, taxa de corrosão por resistência elétrica (RE) e resistência a polarização linear (LPR), oxigênio dissolvido por sensor de corrente galvânica e a interação das variáveis do processo no eletrólito. E para a caracterização das amostras foram realizadas a Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura. Os resultados revelam a influência dos contaminantes sólidos orgânicos e inorgânicos presentes na água em relação às taxas de corrosão. Os principais compostos sólidos presentes foram: Hematita, Quartzo, Halita, Wustita, Calcita, Goethita e Magnetita. O oxigênio dissolvido foi o principal responsável pela associação aos elementos para a formação dos compostos.

**Palavras Chaves:** Precipitados, Corrosão, Água Produzida.



## ABSTRACT

Due to the aggressiveness of metal materials and the environment and the exponential growth of water production in mature fields that are producing it became necessary to further study of techniques that allow the characterization and monitoring of corrosive processes of this system in order to reuse this water in the reservoir oil. The studies in this area so far encountered a technological barrier that still needs to be broken, the presence of organic and inorganic precipitates suspended in water which makes the use of the conventional methods that monitor systems free of waste water from the suspension as March This dissertation presents a detailed study of 04 types of water, filtered water Type III synthetic seawater, produced water with fresh water and inorganic contaminants produced with fresh organic and inorganic contaminants. For this, we conducted an experimental study using a cell corrosion. During the experimental phase were performed the following analysis: soluble iron and total mass loss rate, corrosion resistance (RE) and linear polarization resistance (LPR), dissolved oxygen sensor for galvanic current and the interaction of process variables in the electrolyte. And for the characterization of the samples were carried out X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results show the influence of organic and inorganic solid contaminants present in water in relation to the corrosion rates. The main compounds solids present were: hematite, quartz, halite, Wustita, calcite, goethite and magnetite. Dissolved oxygen was mainly responsible for the association to the elements for the formation of compounds.

# SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	01
1.1 Aspectos gerais	01
1.2 Objetivos	02
1.3 Justificativas	02
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1 O petróleo	04
2.1.1 A história do petróleo	04
2.1.2 O petróleo no mundo	04
2.1.3 O petróleo no Brasil	06
2.2 Processamento primário de petróleo	09
2.2.1 Processo de separação	10
2.2.2 Água produzida	10
2.2.3 Tratamento de água produzida para descarte ou reaproveitamento	13
2.3 Corrosão	17
2.3.1 Potencial de eletrodo	19
2.3.2 Equação de nernst	23
2.3.2.1 Aplicação da Equação de Nernst nas Reações anódicas e catódicas.	24
2.3.2.2 Aplicação da Equação de Nernst para meios Ácidos aerados.	24
2.3.2.3 Aplicação da Equação de Nernst para meios aquosos.	25
2.4 Diagrama de pourbaix	26
2.5 Influência da temperatura e do oxigênio dissolvido na taxa de Corrosão	31
2.6 Efeito da presença de cloreto na corrosão por O <sub>2</sub> em aço carbono	34
2.7 Influência do pH na corrosão por O <sub>2</sub> em aço carbono	34
2.8 Corrosão em sistemas de água e sua influência nos reservatórios de petróleo.	35
2.8.1 Monitoramento da corrosão em sistemas de água.	36

2.8.2	Caracterização da água para injeção, parâmetros de Controle e seus efeitos no reservatório	37
2.8.3	Perda de injetividade pela contaminação da água com partículas de ferro	40
2.9	Metodologia aplicada na avaliação da corrosão em sistemas de injeção de água	40
2.9.1	Análise de oxigênio dissolvido	40
2.9.2	Análise do potencial de hidrogênio (pH)	42
2.9.3	Utilização da técnica de perda de massa ou massa de referência na avaliação da corrosividade da água	43
2.9.4	Utilização da técnica de resistência elétrica para monitoração de sistemas de água	44
2.9.5	Monitoramento da presença de oxigênio na água por sensores galvânicos ou amperímetro de resistência nula (ZRA)	47
2.9.6	Monitoramento da corrosão pelo método de resistência a polarização linear (LPR)	51
2.10	Instalações de sensores de corrosão em plantas de injeção de água	54
2.11	Análises de ferro solúvel e ferro total	55
2.13	Técnicas de análise de superfície para entendimento do fenômeno e mecanismos da corrosão – DRX	57
2.14	Microscopia eletrônica de varredura	60
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS		62
3.1	Sistema de filtração da água	63
3.2	Célula de corrosão	63
3.3	Cupons de corrosão	65
3.4	Ferro solúvel e ferro total	67
3.5	Sensores de corrosão	68
3.6	Meios utilizados	69
3.6.1	Água destilada tipo III	70
3.6.2	Água salgada sintética preparada em laboratório	70
3.6.3	Água produzida de campo petrolífero com contaminantes inorgânicos	71

3.6.4	Água produzida de campo petrolífero com contaminantes orgânicos e inorgânicos	72
3.7	Ensaio laboratoriais	72
3.8	Análises preliminares	72
3.9	Simulação utilizando a célula de corrosão	73
3.10	Acompanhamento dos parâmetros.	73
3.11	Análise de ferro.	74
3.12	Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	74
3.13	Análise por difração de raios X (DRX).	74
CAPÍTULO 4: RESULTADOS		75
4.1	Análise e discussão dos resultados utilizando água destilada tipo III	76
4.1.1	Influência das variáveis do processo na taxa de corrosão	76
4.1.2	A geração de ferro durante o experimento e a influência no eletrólito experimentado	78
4.1.3	Análise das taxas de corrosão por Resistência elétrica e polarização linear	79
4.1.4	Resultados da técnica de perda de massa	80
4.1.5	Análise dos resíduos sólidos precipitados após filtração por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	81
4.1.6	Análise dos resíduos sólidos precipitados após filtração por difração de raios-X (DRX)	82
4.2	Análise e discussão dos resultados utilizando água salgada sintética	84
4.2.1	Influência das variáveis do processo na taxa de corrosão	84
4.2.2	A geração de ferro durante o experimento e a influência no eletrólito experimentado	86
4.2.3	Análise das taxas de corrosão por Resistência elétrica e polarização linear	87
4.2.4	Resultados da técnica de perda de massa	88
4.2.5	Análise dos resíduos sólidos precipitados após filtração por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	89
4.2.6	Análise dos resíduos sólidos precipitados após filtração	

por difração de raios-X (DRX)	91
4.3 Análise e discussão dos resultados usando água produzida com contaminantes inorgânicos	93
4.3.1 Influência das variáveis do processo na taxa de corrosão	93
4.3.2 A geração de ferro durante o experimento e a influência no eletrólito experimentado	95
4.3.3 Análise das taxas de corrosão por Resistência elétrica e polarização linear	95
4.3.4 Resultados da técnica de perda de massa	96
4.3.5 Análise dos resíduos sólidos precipitados após filtração por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	97
4.3.6 Análise dos resíduos sólidos precipitados após filtração por difração de raios-X (DRX)	99
4.4 Análise e discussão dos resultados usando produzida in natura com contaminantes orgânicos e inorgânicos	102
4.4.1 Influência das variáveis do processo na taxa de corrosão	102
4.4.2 A geração de ferro durante o experimento e a influência no eletrólito experimentado	103
4.4.3 Análise das taxas de corrosão por Resistência elétrica e polarização linear	104
4.4.4 Resultados da técnica de perda de massa	105
4.4.5 Análise dos resíduos sólidos precipitados após filtração por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	106
4.4.6 Análise dos resíduos sólidos precipitados após filtração por difração de raios-X (DRX)	107
4.5 Caracterização do filtro de celulose	
 CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES	 110
 CAPÍTULO 6: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	 112
 CAPÍTULO 7: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	 114

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Primeiro poço de petróleo. Tittusville, Pensilvânia – EUA.	05
<b>Figura 2:</b> O primeiro poço de petróleo no Brasil.	07
<b>Figura 3:</b> Fluxograma do processamento primário de fluídos, adaptado de Thomas 2004.	10
<b>Figura 4:</b> Evolução do volume de água gerenciado pela Petrobras (Costa 2008)	12
<b>Figura 5:</b> Camadas envolvendo um reservatório adaptado de Silva 2010.	16
<b>Figura 6:</b> Formas de corrosão (Gentil 2003).	19
<b>Figura 7:</b> Diagrama de Pourbaix para o ferro: equilíbrio potencial – pH para o sistema Ferro – Água a 25°C (Protopopoff e Marcus, 2003).	27
<b>Figura 8:</b> Diagrama simplificado de potencial e pH para o sistema Fe-H <sub>2</sub> O (Modificado de: Gentil, 2003).	30
<b>Figura 9:</b> Efeito de diferentes velocidades de fluxo e teores de oxigênio na taxa de corrosão do aço em salmoura, 3% NaCl (Srinivasan & Cook, 1999).	31
<b>Figura 10:</b> Efeito da concentração de oxigênio e da temperatura na taxa de corrosão do aço (Srinivasan & Cook, 1999).	32
<b>Figura 11:</b> Efeito do pH na taxa de corrosão do ferro em água aerada. e em temperatura ambiente, esquemático (Jambo e Fófano, 2008).	35
<b>Figura 12:</b> Tipos de mecanismos de perda de injetividade causados por sólidos suspensos (Barkman & Davidson, 1972).	38
<b>Figura 13:</b> Exemplo de gráficos de sensor ER, obtido do software Multitrend.	46
<b>Figura 14:</b> Modelo de representação de resultado adaptado de Jambo e Fofano, 2008.	47
<b>Figura 15:</b> Desenho esquemático de montagem de um amperímetro de resistência nula ZRA (Klassen R. D., e Roberge P. R., 2008).	50
<b>Figura 16:</b> Exemplo de gráfico de sonda de correntes galvânicas em sistema de injeção de água do mar. No período de 27/12/2006 a 27/03/2007, a sonda esteve desligada, durante manutenção nas desaeradoras do sistema de injeção. Gráfico obtido do software Multitrend (Silva et al, 2008).	51
<b>Figura 17:</b> Circuito equivalente para o sensor de resistência de polarização linear.	53
<b>Figura 18:</b> Limite de utilização do sensor LPR, levando em consideração o meio,	

a taxa de corrosão e a condutividade.	54
<b>Figura 19:</b> Ilustração esquemática da monitoração de corrosão em sistema de injeção de água (Silva et al, 2007).	55
<b>Figura 20:</b> DRX - Equipamento SHIMADZU, modelo XRD700.	57
<b>Figura 21:</b> Figura 21: (a) Demonstração de como 2 ondas (denominadas 1 e 2) que têm o mesmo comprimento de onda e que remanescem em fase após o espalhamento (ondas 1' e 2') se interferem de modo mutuamente construtivo. As amplitudes das ondas espalhadas se somam na onda resultante. (b) Demonstração de como 2 ondas (denominadas 3 e 4) que tem o mesmo comprimento de onda e que se tornam fora de fase após o evento de espalhamento (ondas 3' e 4') se interferem mutuamente de modo destrutivo. As amplitudes das 2 ondas espalhadas se cancelam mutuamente (Callister Jr., 2003).	58
<b>Figura 22:</b> Figura 22: Diagrama esquemático de um difratômetro de raios-X, T = fonte de raio-X, S = amostra, C = detetor, e O = o eixo ao redor do qual a amostra e o detetor fazem a rotação (Callister Jr., 2003).	59
<b>Figura 23:</b> Padrão de difração de produtos de corrosão em interior de duto de distribuição de água (Tang et al., 2006).	60
<b>Figura 24:</b> MEV equipamento Shimadzu, modelo SSX555O.	61
<b>Figura 25:</b> Fluxograma das etapas experimentais.	62
<b>Figura 26:</b> Fotografia do sistema de filtração da água – Milipore Direct-Q, para preparação de água filtrada tipo III.	63
<b>Figura 27:</b> Célula de corrosão, visão frontal mostrando vaso reservatório, pontos para instalação de cupons, sensores e controladores de vazão e temperatura.	64
<b>Figura 28:</b> Célula de corrosão, visão da parte traseira mostrando bomba centrífuga e parte elétrica dos controladores / medidores.	65
<b>Figura 29:</b> Fotos dos tipos de corpos de prova utilizado na célula de corrosão durante ensaios, antes da exposição ao fluido (1), com produtos de corrosão aderido (2) e corroído após decapagem química para retirada dos resíduos de corrosão (3).	66
<b>Figura 30:</b> Foto dos corpos de prova antes de instalados na célula de corrosão.	66
<b>Figura 31:</b> Fotos dos cupons em embalagens com VCI.	67

<b>Figura 32:</b> Sensores de corrosão, a) Sensor de resistência elétrica (ER), b) Sensor de resistência a polarização linear (LPR) e c) Sensor Galvânico ou amperímetro de resistência nula.	68
<b>Figura 33:</b> Coletor de dados.	69
<b>Figura 34:</b> (a) Armazenador de dados dos sensores de corrosão e (b) Transferência das informações do coletor de dados para software de tratamento dos dados dos sensores de corrosão.	69
<b>Figura 35:</b> Fluxograma da etapa analítica.	75
<b>Figura 36:</b> Gráficos das variáveis de processo influentes na taxa de corrosão.	76
<b>Figura 37:</b> Análise de oxigênio dissolvido pelo método galvânico.	78
<b>Figura 38:</b> Gráficos das taxas de corrosão por ER e LPR.	79
<b>Figura 39:</b> Corpos de prova 19, 20 e 39.	80
<b>Figura 40:</b> Mapeamento do resíduo da água destilada tipo III.	82
<b>Figura 41:</b> Difratoograma da amostra final de água destilada tipo III.	83
<b>Figura 42:</b> Gráficos das variáveis de processo influentes na taxa de corrosão.	84
<b>Figura 43:</b> Análise de oxigênio dissolvido pelo método galvânico.	85
<b>Figura 44:</b> Gráficos das taxas de corrosão por ER e LPR.	88
<b>Figura 45:</b> Corpos de prova 49, 50 e 54.	89
<b>Figura 46:</b> Mapeamento do resíduo da água salgada sintética.	91
<b>Figura 47:</b> Difratoograma do resíduo antes do ensaio de corrosão.	91
<b>Figura 48:</b> Difratoograma do resíduo após ensaio de corrosão.	92
<b>Figura 49:</b> Gráficos das variáveis de processo influentes na taxa de corrosão.	93
<b>Figura 50:</b> Análise de oxigênio dissolvido pelo método galvânico.	94
<b>Figura 51:</b> Gráficos das taxas de corrosão por ER e LPR.	96
<b>Figura 52:</b> Corpos de prova 37, 46 e 65.	97
<b>Figura 53:</b> Mapeamento do resíduo da água produzida com inorgânicos.	99
<b>Figura 54:</b> Difratoograma do resíduo antes do ensaio de corrosão.	100
<b>Figura 55:</b> Difratoograma do resíduo antes do ensaio de corrosão.	101
<b>Figura 56:</b> Gráficos das variáveis de processo influentes na taxa de corrosão.	102
<b>Figura 57:</b> Análise de oxigênio dissolvido pelo método galvânico.	103
<b>Figura 58:</b> Gráficos das taxas de corrosão por ER e LPR.	105
<b>Figura 59:</b> Corpos de prova 08, 14 e 22.	105
<b>Figura 60:</b> Mapeamento do resíduo da água produzida com inorgânicos.	107
<b>Figura 61:</b> Difratoograma do resíduo antes do ensaio de corrosão.	108



<b>Figura 62:</b> Difratoograma do resíduo após o ensaio de corrosão.	109
<b>Figura 63:</b> Filtro de celulose utilizado para caracterização de resíduos sólidos	109
<b>Figura 64:</b> Mapeamento do filtro de celulose	110

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Parâmetros para lançamento de efluentes, adaptado da resolução 393/2007 do CONAMA.	14
<b>Tabela 2:</b> Contaminantes inorgânicos presentes na água produzida antes do tratamento adaptado Gomes 2009.	17
<b>Tabela 3:</b> Potenciais de eletrodos padrão (Gentil 2003).	21
<b>Tabela 4:</b> Valores da constante da lei de Henry na água ( $K \times 10^5 \text{ atm}^{-1}$ ).	42
<b>Tabela 5:</b> Classificação qualitativa da corrosividade de um fluido ao aço carbono baseado na taxa de corrosão (NACE RP - 0775, 2005).	
* perda de espessura em mm/ano.	43
<b>Tabela 6:</b> Dados operacionais da célula de corrosão e de sistema de reinjeção de água produzida típico do campo analisado.	73
<b>Tabela 7:</b> Resultados das análises de ferro escoando água Tipo III.	78
<b>Tabela 8:</b> Resultados do cálculo da Perda de massa.	81
<b>Tabela 9:</b> Concentração média dos íons principais de água do mar típica, adaptado Yong L 2008.	85
<b>Tabela 10:</b> Análises de ferro total e solúvel na célula de corrosão escoando água salgada sintética.	87
<b>Tabela 11:</b> Resultados do cálculo da perda de massa.	89
<b>Tabela 12:</b> Análises de ferro total e solúvel na célula de corrosão escoando água Produzida com contaminantes inorgânicos.	95
<b>Tabela 13:</b> Resultados do cálculo da perda de massa.	97
<b>Tabela 14:</b> Análises de ferro total e solúvel na célula de corrosão escoando água produzida com contaminantes orgânicos e inorgânicos.	104
<b>Tabela 15:</b> Resultados do cálculo da perda de massa.	106

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

atm	Atmosfera (unidade de pressão)
°C	Graus Celsius (unidade de temperatura)
cm	Centímetro (unidade de comprimento)
cal	Caloria (unidade de energia)
E	Potencial de eletrodo
E°	Potencial padrão de redução
e <sup>-</sup>	Elétron
g/cm <sup>3</sup>	Gramas por centímetro cúbico (unidade de massa específica)
kgf/cm <sup>2</sup>	Kilograma força por centímetro quadrado (unidade de pressão)
kg	Kilograma (unidade de massa)
L	Litro (unidade de volume)
m	Metro (unidade de comprimento)
M	Molar (unidade de concentração molar, mol/L)
mA	Micro-Ampére (unidade de corrente)
m <sup>3</sup> /h	Metro cúbico por hora (unidade de vazão)
min	Minuto (unidade de tempo)
mol	Mol (unidade de base do Sistema Internacional de Unidades para a grandeza quantidade de matéria ou quantidade de substância)
mm/ano	Milímetros por ano (unidade de taxa de corrosão uniforme)
m/s	Metro por segundo (unidade de velocidade)
ppb	Partes por bilhão
pH	Potencial de hidrogênio
ppm	Partes por milhão
psi	Libra força por polegada quadrada (unidade de pressão)
V	Volt (unidade de potência)
µm	Micrômetro (unidade de comprimento, 10 <sup>-6</sup> m)

## FÓRMULAS QUÍMICAS

<b>Cl<sup>-</sup></b>	Íon cloreto
<b>Fe</b>	Ferro
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	Íon ferroso
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Óxido férrico – hematita
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O</b>	Óxido férrico hidratado
<b>FeO.OH</b>	Hidróxido óxido ferroso
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	Íon férrico
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	Magnetita
<b>Fe(OH)<sub>2</sub></b>	Hidróxido ferroso
<b>Fe(OH)<sub>3</sub></b>	Hidróxido férrico
<b>H<sup>+</sup></b>	Íon Hidrogênio
<b>H<sub>2</sub></b>	Gás Hidrogênio
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Água
<b>H<sub>2</sub>S</b>	Gás sulfídrico
<b>NaCl</b>	Cloreto de sódio
<b>O<sub>2</sub></b>	Oxigênio
<b>OH<sup>-</sup></b>	Íon hidroxila
<b>γ-FeO.OH</b>	Lepidocrocita
<b>α-FeO.OH</b>	Goethita

## **CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO**

### **1.1 Aspectos Gerais**

A indústria de petróleo mundial passa por grandes transformações no que diz respeito à disposição de seus resíduos gerados durante os processos de exploração, produção e refino. Entre os diversos resíduos, o que é produzido em maior quantidade durante a vida útil de um campo é a água. Este subproduto indesejável poderá ter origem do próprio reservatório ou associada à água do mar injetada para fins de recuperação secundária. O volume de água produzida inicialmente é pequeno, mas com o tempo a curva de produção de água tende a crescer exponencialmente enquanto a de produção de óleo decresce na mesma condição, ou seja, ao final da vida útil do campo ele estará produzindo acima de 90% de água.

Esta água produzida poderá ter vários destinos, tais como: Descarte em rios, no mar, no solo, para irrigação, injeção no subsolo ou injeção no próprio reservatório de onde saiu. Destas opções a que mais é utilizada hoje em todo o mundo é o descarte no mar, porém as exigências crescentes de preservação do meio ambiente tende em um horizonte próximo tornar este método inviável economicamente. A injeção no reservatório aparece como a melhor opção futura para disposição dos grandes volumes de água, a sua compatibilidade física e química com o reservatório favorece esta destinação já que não necessitará de um tratamento tão fino.

Porém existem algumas barreiras tecnológicas que necessitam serem estudadas e resolvidas, dentre elas o grande potencial corrosivo deste tipo de fluido rico em cloreto de sódio (3 a 4 vezes mais do que a fração presente na água do mar dependendo do campo) e gases corrosivos dissolvidos como  $O_2$ ,  $H_2S$  e  $CO_2$ .

O desenvolvimento de tecnologias para monitoração e controle de corrosão, materiais alternativos aos existentes para equipamentos de superfície e submarinos, a compreensão do comportamento cinético deste tipo de água são os desafios atuais para as empresas, universidades e pesquisadores.

## **1.2 Objetivos**

O presente trabalho visa estudar, quantificar e qualificar os contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes na água produzida e a influência dos mesmos na taxa de corrosão e conseqüentemente a geração de resíduos sólidos que são maléficos ao reservatório e dificulta a monitoração da corrosão do sistema.

## **1.3 Justificativas**

### **1.3.1 Importância Científica**

A importância científica do presente trabalho consiste em aprimorar a base de conhecimentos hoje existentes para sistemas de água do mar aerada e desaerada, para fins de utilizá-las em sistemas de injeção de água produzida, estudando a influência das partículas em suspensão na corrente de corrosão.

### **1.3.2 Importância Econômica**

Atualmente, os campos maduros de petróleo necessitam de injeção de água para balanço de massa, ou seja, o volume produzido tem que ser compensado por um volume igual de água, caso contrário, à curva de produção cai vertiginosamente inviabilizando a produção do campo. Por outro lado a água produzida juntamente com o petróleo para ser descartada no mar necessita de um tratamento refinado para adequar o TOG (teor de óleo e graxa) e temperatura para atender as normas ambientais.

Uma das grandes vantagens de utilizar água produzida para injeção no reservatório é que não necessitaria de um tratamento tão minucioso, logo se economiza energia para captação de água do mar, produtos químicos (bactericidas, desoxidantes) para tratamento. Outro ganho importante é que as unidades não possuem espaço físico para equipamentos de tratamento de grandes volumes de água, tendo como alternativa utilizar navios aliviadores, transportando a água para tratar em terra, que onera sobremaneira o custo da produção.

### **1.3.3 Importância Tecnológica**

O estudo da influência dos contaminantes da água produzida dos campos de petróleo off shore na corrente de corrosão terá impacto tecnológico significativo, pois não existem trabalhos científicos conclusivos sobre o tema. Todo o esforço empreendido nesta dissertação consiste em desenvolver, adequar e validar os equipamentos e processos utilizados em outros sistemas de água em laboratório, a fim de aplicar em um futuro próximo em sistema de água produzida para reutilização deste tipo de água no próprio reservatório.

## **CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 O petróleo**

Thomas 2004 descreve que o petróleo é por definição: combustível fóssil, Líquido, oleoso, rico em hidrocarbonetos, principalmente alcanos. Encontrado no subsolo, não como uma espécie de rio subterrâneo ou camada líquida entre as rochas sólidas, mas sim impregnado nas rochas sedimentares, em profundidades que variam de poucos metros da superfície, chegando até mesmo a mais de 3 km abaixo da superfície, tanto em terra firme, quanto em terras submersas.

Existem várias teorias para a origem do petróleo, atualmente a mais aceita é de que tenha sido formado através do acúmulo de resíduos orgânicos, oriundos da decomposição de rochas sedimentares. A *American Society Technical Materials* (ASTM) o define como: Uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e / ou oxigenados, a qual é ou pode ser removida da terra no estado líquido.

#### **2.1.1 A história do petróleo**

Thomas 2004 relata que o petróleo, na antiguidade era retirado de exsudações naturais encontradas em todos os continentes. Na antiga babilônia tijolos eram assentados com asfalto; fenícios faziam uso de betume na calafetação de embarcações; índios pré-colombianos utilizaram o petróleo para impermeabilizar potes cerâmicos e para a pavimentação de ruas, enquanto os egípcios utilizavam o petróleo para embalsamar os mortos.

#### **2.1.2 O petróleo no mundo**

Foi publicado no portal Brasil 2010 que a indústria petrolífera moderna tem origem por volta de 1850, quando o escocês James Young, descobriu que o petróleo podia também ser extraído do carvão e xisto betuminoso, e então elaborou processos para sua criação.



Em 1859 começa a exploração comercial nos EUA, em um poço que possuía 21 m de profundidade e produzia 21 m<sup>3</sup>/dia na cidade de Tittusville, Pensilvânia, descoberto por Cel. Drake (Figura 1).

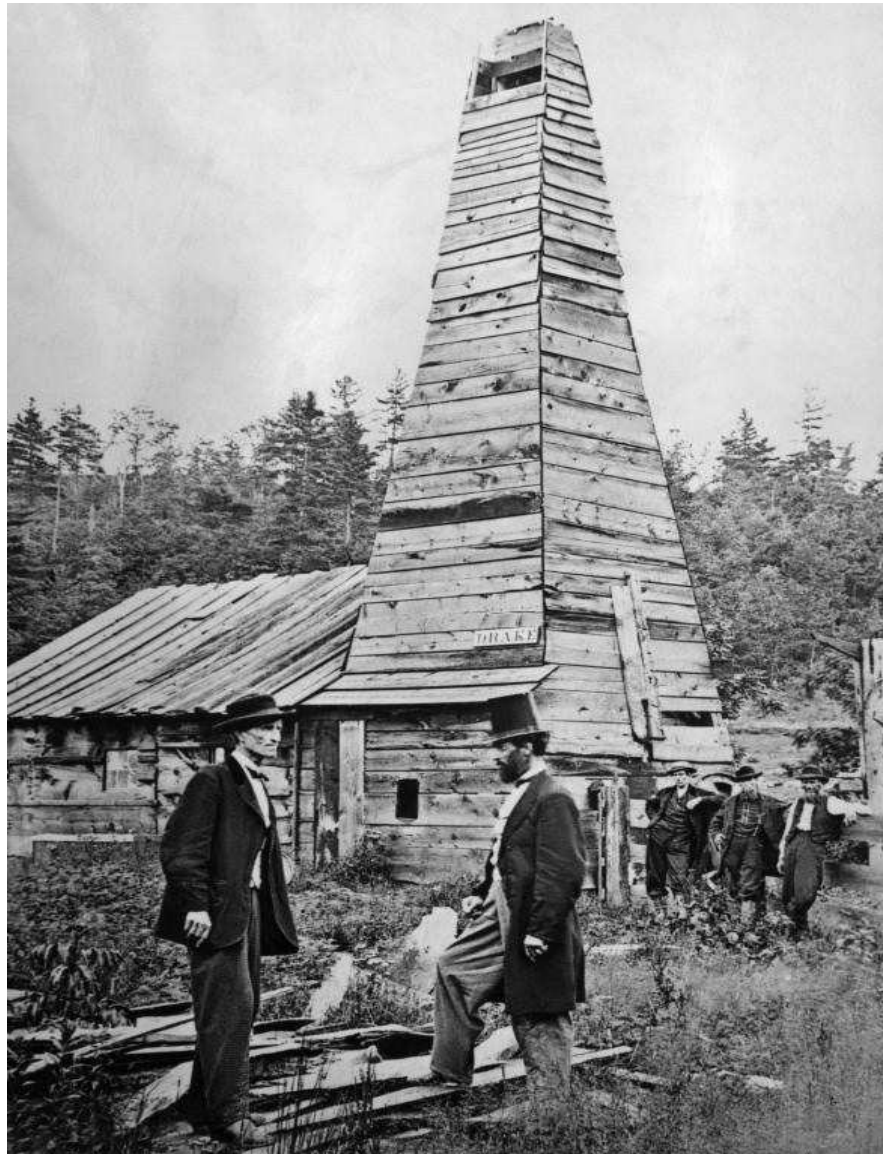


Figura 1: Primeiro poço de petróleo. Tittusville, Pensilvânia – EUA

O sistema de perfuração no final do século XIX começou a ser um negócio lucrativo, devido aos então novos adventos, o motor a gasolina e a diesel. O processo rotativo de perfuração foi inventado por Anthony Lucas, no Texas, que encontrou petróleo num poço de 354 m de profundidade, tal método já possibilitou a retirada de petróleo de poços com mais de 10 000 m de profundidade. Quase todo o petróleo consumido no mundo, era produzido nos Estados Unidos ou na Venezuela, respectivamente, maior e segundo maior produtor de óleo. No entanto, com o novo mapa geopolítico mundial, pós segunda guerra, a indústria petrolífera também sofreu

grandes alterações Nos anos 50, os EUA mantêm a liderança mundial na produção de petróleo, no entanto, o oriente já começa a surgir como um novo grande produtor. Esta década, é caracterizada pelas incursões no mar e sua grande atividade exploratória (Portal Brasil, 2010).

Na década seguinte, houve um aumento expressivo no consumo, resultado dos baixos preços que chegavam ao consumidor, também o oriente médio e a União Soviética comeram a obter grande sucesso na exploração do petróleo.

Já nos anos 80, houve um significativo aumento nos preços praticados para o petróleo, o que o tornou ainda mais lucrativo, e incentivou a perfuração de alguns novos poços no Mar do Norte e no México, devido à relação custo benefício, que se tornou muito maior. Ainda nessa década houve avanços significativos na área da geoquímica orgânica, o que resultou em um conhecimento mais amplo das áreas de exploração e migração do petróleo. Enquanto os EUA começam a notar que suas reservas estão se esgotando, outros países no que se classificaria como 3º mundo fazem grandes descobertas de reservas (ANP, 2010).

Nas duas décadas posteriores, os custos para a produção do petróleo sofrem grandes reduções, devido a significativos avanços tecnológicos, que possibilitaram ainda a descoberta de muitas outras novas reservas, que em 1996, já superavam em 60% o número de reservas provadas em 1980. Ao entrar o século XXI o mundo é dependente do petróleo mais do que nunca. As notícias sobre as reservas aproximarem-se do fim e a questão do meio ambiente faz com que a população mundial reflita sobre a utilização de energias renováveis.

Atualmente a produção mundial de petróleo atingiu a média anual de 80 milhões de barris diários.

### **2.1.3 O petróleo no Brasil**

Segundo a ANP (Agência Nacional do Petróleo) a história do petróleo no Brasil começou na Bahia, onde, no ano de 1858, o decreto n.º 2266 assinado pelo Marquês de Olinda, concedeu a José Barros Pimentel o direito de extrair mineral betuminoso para fabricação de querosene de iluminação, na Província da Bahia. No ano seguinte, em 1859, o inglês Samuel Allport, durante a construção da Estrada de Ferro Leste Brasileiro, observou o gotejamento de óleo em Lobato, no subúrbio de Salvador.

Em 29 de julho de 1938, já sob a jurisdição do recém-criado Conselho Nacional de Petróleo (CNP), foi iniciada a perfuração do poço DNPM-163, em Lobato (Figura 2), que viria a ser o poço descobridor de petróleo no Brasil, quando no dia 21 de janeiro de 1939, o petróleo apresentou-se ocupando parte da coluna de perfuração (ANP, 2010).



Figura 2: O primeiro poço de petróleo no Brasil (Petrobras, 2010).

O poço DNPM-163, apesar de ter sido considerado antieconômico, foi de importância fundamental para o desenvolvimento da atividade petrolífera no Estado da Bahia. A partir do resultado desse poço, houve uma grande concentração de esforços na Bacia do Recôncavo, resultando na descoberta da primeira acumulação comercial de petróleo do país, o Campo de Candeias, em 1941.

Em 1941 jorrou petróleo comercial pela primeira vez, resultante de trabalhos do CNP, sendo que em 1939 ocorrera a descoberta de petróleo na Bahia, em função dos trabalhos desenvolvidos por Oscar Cordeiro e pelo CNP. O País já tinha em 1953 um consumo de 150.000 barris por dia de derivados e contava com uma refinaria particular do Grupo Ipiranga, de 6.000 barris por dia; e uma refinaria na

Bahia operada pelo CNP com capacidade de 3.700 barris por dia; quase no final do debate que caminhava para a instituição do monopólio da união, três grupos empresariais receberam concessões para construir três refinarias. Foram então construídas as refinarias de Manaus, de 5.000 barris por dia e inaugurada em 1957, a Refinaria de Manguinhos, de 10.000 barris por dia e inaugurada em 1954, e a refinaria de Capuava, inaugurada em 1954, com 20.000 barris por dia.

A produção de petróleo no País, após o esforço do CNP, atingiu a 25.000 barris por dia, valor muito baixo quando comparado à demanda. Assim, o País se via em 1953, como era a regra no mundo, exceto para alguns poucos países, sem produção de petróleo e sem refino em escala suficiente para atender ao mercado nacional. É bom lembrar que o lucro da atividade no país estava na distribuição de derivados, praticamente nas mãos das multinacionais e, portanto, não havia a geração interna de recursos para se investir no petróleo. Por outro lado, o lucro na atividade de petróleo no mundo estava na transformação, em refinarias dos países ricos, do óleo barato do Oriente Médio e seu manuseio até as distribuidoras dos países importadores de derivados, que pagavam preços considerados elevados por esses produtos (ANP, 2010).

Somente a instalação de um parque de refino no país, com escala, poderia reverter à situação de carência de recursos e nele desenvolver a indústria petrolífera, já que todos os esforços que se faziam para descobrir petróleo não apresentavam resultados compensadores. Além disso, o refino nacional teria que contar com o mercado nacional, sob pena de as multinacionais continuarem importando derivados de suas matrizes comum na época, ou por recusa de compra de outro derivado de petróleo, o que seria fatal para o refinador. O petróleo contém todos os produtos e ao refiná-lo todos os derivados são produzidos; perda de mercado para um derivado determina fechamento de refinaria.

Neste período desenvolveu-se a experiência do Grupo Ipiranga, primeira tentativa nacional significativa para romper o fechado círculo das multinacionais. Pelas notícias que se têm não foi fácil para a Ipiranga conseguir mercado para seus produtos, já que tinha que conseguir o petróleo do exterior e depender do mercado interno dominado pelas multinacionais.

Com a instalação da Petrobras, em 10 de maio de 1954, portanto, sete meses após sua criação, o Brasil trilhou um caminho diferente tendo nas suas próprias mãos o destino da indústria que alimenta o mundo de energia. O sucesso de tal

empreitada se mostra nos resultados obtidos pelo povo brasileiro através da estatal do petróleo. Desde que a Petrobras foi implantada descobriu petróleo em diversos estados: Amazonas, Pará, Maranhão, Ceará, Rio Grande do Norte, Alagoas, Sergipe, Bahia, Espírito Santo, Rio de Janeiro, Paraná, São Paulo e Santa Catarina. Cada década representa algo de importante à história do petróleo brasileiro: Na década de 50 foram as descobertas dos campos de petróleo de Tabuleiro dos Martins, em Alagoas, e Taquipe, na Bahia. Na década de 60 foram os campos de Carmópolis, em Sergipe, e Miranga na Bahia. Ainda em Sergipe: A primeira descoberta no mar, o campo de Guaricema. Nos anos 70 a província petrolífera da bacia de Campos é descoberta, RJ, através do campo da Garoupa (Petrobras, 2010).

Três fatos de importante relevância marcaram a década de 80: Petróleo em Mossoró, que viria a se tornar a segunda maior área produtora de petróleo do país; os campos gigantes de Marlim e Albacora em águas profundas da bacia de campos, RJ; descoberta do rio Urucu, no Amazonas.

Os campos gigantes de Roncador e Barracuda na Bacia de Campos, RJ, contabilizam grandes descobertas para a década de 90. Até pouco tempo, o país não tinha produção suficiente de petróleo para o abastecimento interno, desse modo, era dependente do recurso importado, especialmente dos países do Oriente Médio, mas a partir de 2007 o país alcançou a auto-suficiência. Atualmente, a produção é de aproximadamente 2,3 milhões de barris ao dia, que supera o consumo, que é de 2,2 barris diários (Petrobras, 2010).

## **2.2 Processamento primário de petróleo**

Thomas 2004 descreve que ao longo da vida produtiva de um campo de petróleo ocorre geralmente a produção simultânea de gás, óleo e água juntamente com as impurezas.

Como o interesse econômico é somente a produção de hidrocarbonetos (óleo e gás), surge à necessidade de dotar as instalações de facilidades de produção, destinadas a efetuar sob condições controladas o processamento primário dos fluidos, ou seja:

- A separação do óleo, do gás e da água com as impurezas em suspensão;

- O tratamento ou acondicionamento dos hidrocarbonetos para que possam ser transferidos para as refinarias;
- O tratamento da água para descarte ou re-injeção no reservatório.

### 2.2.1 Processo de separação

Os fluídos produzidos passam inicialmente por separadores que podem ser bifásicos ou trifásicos. No separador bifásico ocorre a separação gás / líquido, enquanto que no separador trifásico ocorre também a separação óleo / água.

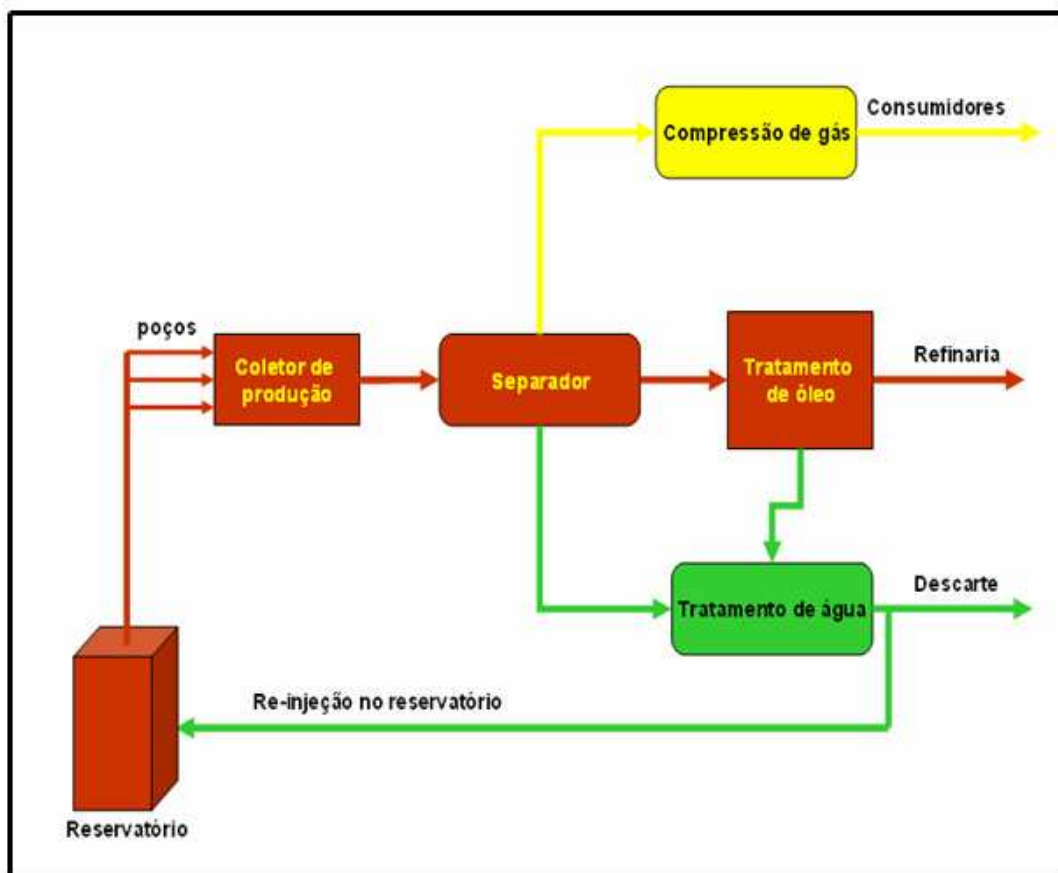


Figura 3: Fluxograma do processamento primário de fluídos, adaptado de Thomas 2004.

### 2.2.2 Água produzida

A água produzida, assim chamada por estar associada à produção de petróleo é um subproduto indesejável, mas sempre presente nas extrações de petróleo. Ela gerada quando grandes quantidades de água contida nas rochas

subterrâneas são produzidas junto com o petróleo. Ao efetuar o tratamento do óleo produzido reduzindo o teor de água em torno de 1% em volume, então é separada grande quantidade de água contendo um residual de óleo e graxas, resíduos químicos e sólidos em suspensão de origem orgânica e inorgânica.

Webb & Kuhn, 2004 explica que a água produzida pode ser descrita em termos de elemento íon, composição molecular e isotópica, além de propriedades físicas, apresentando consideráveis variações em relação a todos estes parâmetros em cada campo petrolífero:

1. Íons maiores: Na, Ca, K, Sr, Mg, Ba,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$
2. Íons menores: Li, Fe, Zn, Si, B, Mn, Pb,  $\text{F}^-$ , etc.
3. Gases dissolvidos:  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , etc.
4. Compostos orgânicos: ácidos graxos (RCOOH), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHS), benzeno, tolueno, etil benzeno, xileno (BETX), aftenatos, etc.
5. Propriedades físicas normalmente determinadas: resistividade ( $R_w$ ), sólidos dissolvidos totais (SDT), densidade, viscosidade, etc.
6. Razões isotópicas:  $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ ,  $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ ,  $^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$ ,  $^2\text{H} / ^1\text{H}$ , etc.

Segundo Thomas 2004 a quantidade de água produzida associada ao óleo varia muito, podendo alcançar valores da ordem de 50% em volume ao até mesmo próximo de 100% ao fim da vida econômica dos poços. O tratamento da água tem por finalidade recuperar parte do óleo presente na emulsão e condicioná-la para re-injeção ou descarte.

Nos últimos anos, a quantidade de água injetada e produzida nas empresas de petróleo tem crescido consideravelmente. No Brasil, a Petrobras gerenciou no ano de 2006 cerca de 720 mil  $\text{m}^3/\text{dia}$  (Figura 4), sendo cerca de 400 mil  $\text{m}^3/\text{dia}$  correspondentes a água injetada e o restante em água produzida (Costa, 2008).

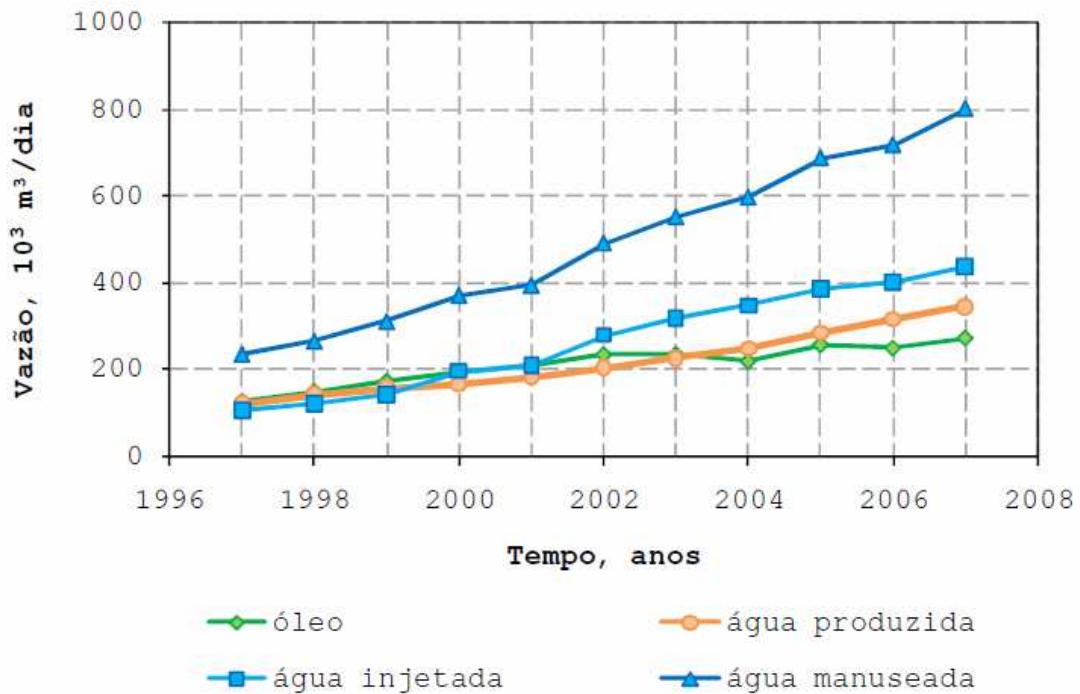


Figura 4: Evolução do volume de água gerenciado pela Petrobras (Costa 2008).

Nos campos terrestres gerenciados pela Petrobras, 80% da água injetada é água produzida. Na bacia de Campos, a re-injeção de água produzida teve início em 2003, em dois campos marítimos. A tendência é que novos projetos sejam sempre avaliados com essa opção devido à crescente produção de água nos campos que vão ficando maduros. (Souza *et al.*, 2004).

Dentre os possíveis benefícios da re-injeção podem ser citados: auxílio na manutenção da produção de óleo em plataformas onde o tratamento de água produzida, para descarte no mar, é limitado; minimização da captação da água do mar para injeção; simplificação do tratamento necessário para re-injeção e redução do custo em relação ao da água do mar somado ao da água produzida para descarte. Este último benefício ocorre devido à menor necessidade de retirada de sólidos, de redução de óleo e graxa, dessulfatação, desaeração e compatibilidade entre as águas de injeção e da formação (Costa, 2008).



### **2.2.3 Tratamento de água produzida para descarte ou reaproveitamento**

De acordo com a legislação de cada país, as opções potenciais para a disposição ou reciclagem da água produzida são basicamente as seguintes: Disposição no solo, disposição em rios, irrigação, água potável, descarte no mar, descarte no subsolo ou injetar no próprio reservatório de onde ela saiu já que as condições físico-químicas se assemelham. Hoje esta última opção é uma grande aposta por parte das empresas produtoras de petróleo, já que a legislação ambiental vem aumentando as exigências e exigindo um maior controle por parte das empresas e dos órgãos fiscalizadores (CONAMA, 2010).

- **Disposição no solo**

A Água Produzida tende a ser disposta sem tratamento prévio, no solo, com resultados previsíveis, tais como:

Contaminação de aquíferos e cursos de água, deposição de sal no solo tornando-o improdutivo para agricultura (Allen e Robinson, 1993).

- **Disposição em rios**

A Água Produzida, quando lançada em rios, tende a contaminá-los, caso estes sejam de pequeno a médio porte, em razão da baixa capacidade de autodepuração desses corpos hídricos. Além de impactar negativamente os mananciais, põe em risco a vida das espécies aquáticas e causa impactos estéticos.

A poluição de um rio pode contaminar as águas subterrâneas e comprometer os sistemas de água potável (Allen e Robinson, 1993).

- **Irrigação**

Após tratamento adequado, o uso da Água Produzida para irrigação pode suplementar as reservas de água de regiões de baixo índice pluviométrico. É utilizado na Califórnia em uma região onde a média de chuvas se situa entre 100 e 200 mm por ano (Allen e Robinson, 1993).

- **Água potável**

A Água Produzida, para adequar-se ao uso como água potável, teria de ser submetida a tratamentos onerosos com vistas à eliminação de hidrocarbonetos, metais pesados e outras impurezas (Allen e Robinson, 1993).

- **Descarte no mar**

Tem sido feito até o momento, de acordo com critérios de cada país, muitas vezes, não claramente definidos por órgãos governamentais. No mundo, companhias petrolíferas adotam suas próprias normas, as quais nem sempre são embasadas cientificamente. Tais procedimentos visam basicamente evitar possíveis efeitos visuais decorrentes do descarte.

Segundo Allen e Robinson 1993, o assunto conclui desde a inexistência de efeitos nocivos (particularmente onde haja condições para diluição do efluente) à possibilidade destes em longo prazo, o que ainda não está totalmente avaliado. A porcentagem global de poluição é pequena, porém as quantidades localizadas são enormes e podem causar danos ambientais próximos aos locais de lançamento, mesmo assim é o método ainda mais utilizado no Brasil e no mundo.

A princípio, o método de descarte no mar pode ser utilizado, depende de cada legislação em particular; não podendo haver generalização por causa da grande variação de impactos ambientais reportados.

No Brasil para que a água seja descartada no mar há uma especificação regulamentada pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2010) que em sua resolução 393/2007 estabelece que descarte de água produzida deverá obedecer a concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L, além dos demais limites para contaminantes orgânicos e inorgânicos conforme tabela: 1 abaixo.

*Tabela 1: Parâmetros para lançamento de efluentes, adaptado da resolução 393/2007 do CONAMA.*

<b>PARÂMETROS INORGÂNICOS</b>	<b>VALOR MÁXIMO</b>
Arsênio total	0,5 mg/L As
Bário total	5,0 mg/L Ba

Boro total	5,0 mg/L B
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Cianeto total	0,2 mg/L CN
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo total	0,5 mg/L Cr
Estanho total	4,0 mg/L Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Fluoreto total	10,0 mg/L F
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
Mercúrio total	0,01 mg/L Hg
Níquel total	2,0 mg/L Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg/L N
Prata total	0,1 mg/L Ag
Selênio total	0,30 mg/L Se
Sulfeto	1,0 mg/L S
Zinco total	5,0 mg/L Zn
<b>PARÂMETROS ORGÂNICOS</b>	<b>VALOR MÁXIMO</b>
Clorofórmio	1,0 mg/L
Dicloroetano	1,0 mg/L
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4- aminoantipirina)	0,5 mg/L C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Tetracloroeto de Carbono	1,0 mg/L
Tricloroetano	1,0 mg/L

- **Descarte no subsolo**

É uma opção adotada em todo o mundo. Trata-se da injeção do efluente em zonas delimitadas, sem contato com o lençol freático ou portadores de água doce. Deve-se ter cuidado com a isolação da zona de descarte, bem como das zonas atravessadas pelo poço. Pode ser uma solução ambientalmente aceitável, desde que seja realizado um estudo geológico criterioso para a correta interpretação e delimitação da zona em que se fará o descarte. Deve-se, no entanto, verificar a possibilidade de contato com algum manancial de água doce.

- **Injeção no reservatório**

Esta disposição revela-se como uma das mais eficazes e promissoras, pois é utilizada em processo de recuperação adicional de óleo, com a injeção da água produzida no horizonte de onde foi retirada. O risco ambiental preocupante, com essas manobras, é a contaminação de aquíferos. Porém, mediante a utilização correta de revestimentos para os poços injetores, minimiza-se a possibilidade de contaminação.

Um reservatório de petróleo está submetido a diferentes esforços em todo seu volume pelo fato de ser um corpo geológico soterrado a grandes profundidades (Figura 5). Segundo Valkó e Economides (1995), antes de perfurar um poço, o reservatório está submetido a um estado de esforços uniformes e compressivos, e logo depois da perfuração e a produção / injeção de fluidos as propriedades petrofísicas da rocha mudam devido à variação do campo de tensões *in situ*. Estes efeitos têm sido reportados em diferentes casos de campo e no caso da injeção de água a pressão do reservatório incrementa-se e, em alguns casos, alcança-se a pressão de iniciação de fratura da formação.

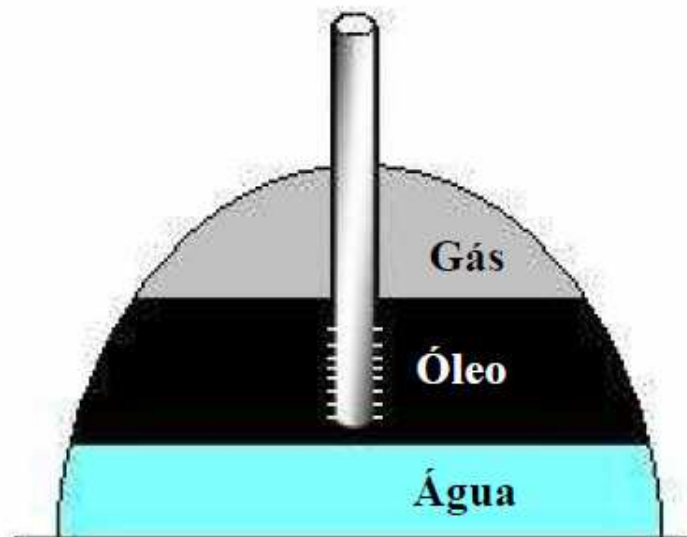


Figura 5: Camadas envolvendo um reservatório adaptado de Silva 2010.

Costa, 2008 relata que a água produzida está repleta de contaminantes orgânicos e inorgânicos, torna-se evidente a necessidade de tratá-la para atender aos requisitos de disposição do efluente, quer sejam estes legais ou operacionais,

os primeiros são impostos em legislação específica para proteção ao meio ambiente enquanto que os outros requisitos são definidos pela formação rochosa onde se pretende injetar a água, na tabela 2, abaixo mostra os valores mínimos e máximos dos contaminantes encontrados durante análise química da água produzida.

*Tabela 2: Contaminantes inorgânicos presentes na água produzida antes do tratamento adaptado Gomes 2009.*

<b>PARÂMETROS INORGÂNICOS</b>	<b>MÍNIMO</b>	<b>MÁXIMO</b>
Alcalinidade	136 mg HCO <sub>3</sub> /L	632,4 mg HCO <sub>3</sub> /L
Bário	19 mg/L	46 mg/L
Cálcio	1880 mg/L	7340 mg/L
Cloreto	12691,4 mg/L	66409 mg/L
Ferro total	7,5 mg/L	12 mg/L
Magnésio	284 mg/L	516 mg/L
pH	5,28	8,10
Potássio	178 mg/L	502 mg/L
Sódio	28100 mg/L	37700 mg/L
Sulfato	31 mg/L	178 mg/L
TOG	4 mg/L	443 mg/L
Salinidade	20914 mg NaCl/L	109434 mg NaCl/L

### 2.3 Corrosão

Telles (2003) define corrosão como sendo um conjunto de fenômenos de deterioração progressiva dos materiais, principalmente metálicos, em consequência de reações químicas ou eletroquímicas entre o material e o meio circunvizinho.

De acordo com Nunes (2007) dependendo do tipo de ação do meio sobre o material, os processos corrosivos podem ser classificados em dois grandes grupos, abrangendo quase todos os casos de deterioração por corrosão:

- Corrosão Eletroquímica – é o processo de corrosão mais freqüente na natureza. Estes processos eletroquímicos se realizam na presença de água líquida devido à formação de pilhas ou células de corrosão em temperaturas abaixo do ponto de orvalho.

- Corrosão Química – processo que se realiza na ausência de água, em temperaturas acima do ponto de orvalho da água devido à interação direta entre o metal e o meio corrosivo.

Ainda segundo Nunes (2007) a constituição de pilhas de corrosão eletroquímicas são baseadas em quatro elementos fundamentais:

- Área anódica: superfície onde se verifica o desgaste do material devido às reações de oxidação, ou seja, a corrosão propriamente dita;
- Área catódica: superfície ou região da interface onde ocorrem as reações de redução. No caso de transferência de elétrons é onde o contaminante do meio corrosivo recebe elétrons do material corroído;
- Eletrólito: solução condutora ou condutor iônico que envolve simultaneamente as áreas anódicas e catódicas;
- Ligação elétrica entre áreas anódicas e catódicas.

Embora ar atmosférico seja o meio mais comum, soluções aquosas, incluindo águas naturais, na atmosfera, chuvas, água do mar, aquíferos, soluções feitas pelo homem, são os ambientes mais freqüentemente associados a problemas de corrosão eletroquímica. Isto por causa da condutividade iônica do ambiente, já que a corrosão ocorre devido reações eletroquímicas (Marek, 1987).

No que se refere às superfícies metálicas de ferro ou aço em meios aquosos, Sarin *et al.* (2001) define corrosão como a oxidação do ferro metálico resultando num processo ou de liberação de ferro para dentro da solução, ou incrustações de ferro. Nestes sistemas a corrosão pode atacar a superfície metálica (corrosão uniforme) ou ela pode ser localizada em pontos específicos. Enquanto a corrosão uniforme resulta no desenvolvimento de incrustações uniformes, a corrosão localizada produz pequenas camadas crescentes chamadas tubérculos.

Gentil (2003) define que os processos de corrosão são geralmente espontâneos e de superfície. Sendo assim os produtos de corrosão formados controlam a corrosão na interface metal / meio, já que o composto metálico formado pode agir como barreira. A corrosão pode ocorrer sob diferentes formas, e o conhecimento delas é muito importante no estudo dos processos corrosivos. A caracterização segundo a morfologia é a mais utilizada no esclarecimento de mecanismos e na aplicação de medidas adequadas de proteção, daí serem apresentadas, com exemplos na figura 6, as características fundamentais das diferentes formas de corrosão:



Figura 6: Formas de corrosão (Gentil 2003).

### 2.3.1 Potencial de eletrodo

Quando os metais reagem, eles têm tendência a perder elétrons, sofrendo oxidação e, conseqüentemente, corrosão. Verifica-se experimentalmente que os metais apresentam diferentes tendências à oxidação. É, portanto, de grande ajuda para o estudo ou previsão de alguns processos corrosivos dispor os metais em uma tabela que indica a ordem preferencial de cessão de elétrons. Esta tabela é conhecida por tabela de potenciais de eletrodo e pode ser vista na Tabela 3 (Gentil 2003).

Para se obter potenciais de eletrodos se atribui um valor arbitrário a um deles, que se toma como referência. Os demais são medidos verificando-se a diferença de potencial que adquirem quando ligados ao eletrodo de referência. O sinal depende do sentido em que ocorre a reação do eletrodo. Por convenção, os potenciais de eletrodo se referem à semi-reação de redução. O potencial é considerado positivo quando a reação que ocorre no eletrodo (em relação ao de referência) é a redução, e negativo quando é a oxidação (corrosão). O eletrodo mais comum que se toma como referência para tabular os potenciais de eletrodo é o par  $H^+$  (aquoso a uma concentração 1M = atividade unitária) /  $H_2$  (1 atm), que se denomina eletrodo de referência ou normal de hidrogênio, o qual possui valor = 0 Volt (Kelly, 2003).

No caso do ferro, o potencial de eletrodo é -0,44 (nas condições padronizadas: ferro em contato com a solução 1M = atividade unitária de seus íons a 298K e 1 atm).

Através da tabela de potenciais pode-se fazer previsão de reações, e as seguintes considerações são importantes (Nunes, 2007):

- Quanto mais acima na tabela, ou seja, potencial de redução mais negativo, mais facilmente oxidável;
- Metais na parte superior são fortes agentes redutores, ou seja, mais propensos a sofrer corrosão;
- A forma reduzida de um metal superior pode reduzir a forma oxidada de um metal inferior;
- A previsão de reações pode também realizada pela soma algébrica dos potenciais de oxidação e redução dos metais envolvidos. Quando a soma algébrica for negativa, a reação será espontânea, e quando a soma algébrica for positiva, a reação não ocorrerá.



Tabela 3: Potenciais de eletrodos padrão (Gentil 2003).

Semi-reacção		$\varepsilon^{\circ}(\text{V})$
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightarrow$ Li(s)	-3,05
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightarrow$ K(s)	-2,93
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$ Ba(s)	-2,90
$\text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$ Sr(s)	-2,89
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$ Ca(s)	-2,87
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightarrow$ Na(s)	-2,71
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$ Mg(s)	-2,37
$\text{Be}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$ Be(s)	-1,85
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^-$	$\rightarrow$ Al(s)	-1,66
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$ Mn(s)	-1,18
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$ $\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0,83
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$ Zn(s)	-0,76
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^-$	$\rightarrow$ Cr(s)	-0,74
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$ Fe(s)	-0,44
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$ Cd(s)	-0,40
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$ $\text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-0,31
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$ Co(s)	-0,28
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$ Ni(s)	-0,25
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$ Sn(s)	-0,14
$\text{Pb}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$ Pb(s)	-0,13
<b><math>2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-</math></b>	<b><math>\rightarrow</math> <math>\text{H}_2(\text{g})</math></b>	<b>0,00</b>
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$ $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0,13
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightarrow$ $\text{Cu}^+(\text{aq})$	+0,15
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$ $\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,20
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^-$	$\rightarrow$ $\text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+0,22
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$ Cu(s)	+0,34
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	$\rightarrow$ $4\text{OH}^-(\text{aq})$	+0,40
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$ $2\text{I}^-(\text{aq})$	+0,53
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^-$	$\rightarrow$ $\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^-(\text{aq})$	+0,59
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$ $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+0,68
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightarrow$ $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0,77
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightarrow$ Ag(s)	+0,80
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$ $2\text{Hg}(\text{l})$	+0,85
$2\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$ $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	+0,92
$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^-$	$\rightarrow$ $\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$ $2\text{Br}^-(\text{aq})$	+1,07
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^-$	$\rightarrow$ $2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$ $\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^-$	$\rightarrow$ $2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$ $2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+1,36
$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^-$	$\rightarrow$ Au(s)	+1,50
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^-$	$\rightarrow$ $\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightarrow$ $\text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	+1,61
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$ $\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,70
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$ $2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightarrow$ $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1,82
$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$ $\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+2,07
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$ $2\text{F}^-(\text{aq})$	+2,87

- Para todas as semi-reacções a concentração das espécies dissolvidas é 1 M e a pressão dos gases é 1 atm.

Podem-se ainda prever reações pela variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), que acompanha a reação eletroquímica, que é dada pela expressão (Gentil 2003):

$$\Delta G = -nFE \quad (\text{Equação 01})$$

Onde,

$\Delta G$  = Variação de energia livre (Joule/mol).

$n$  = Números de elétrons envolvidos na reação.

$F$  = Constante de Farady (96 500 Coloumb)

$E$  = Potencial da pilha de corrosão (V), que é obtida pelo potencial de oxidação do anodo (V) + potencial de redução do catodo (V).

Logo, quando o  $E$  for negativo, a reação será espontânea.

Fatores termodinâmicos determinam sob quais condições as reações estão em equilíbrio eletroquímico e, se há um desvio do equilíbrio e, neste caso, em que direção a reação ocorre. As leis cinéticas das reações químicas são fundamentalmente relacionadas às energias de ativação das reações, transporte de massa, e propriedades básicas da interface metal/ meio, tais como resistência dos filmes formados na superfície (Marek, 1987).

Como as reações eletroquímicas são na realidade reações químicas, as concentrações das espécies envolvidas bem como a temperatura determinarão a termodinâmica das reações. A equação de Nernst descreve esta dependência (Kelly, 2003).

Através da equação de Nernst é possível obter valores de potenciais diferentes dos potenciais padrões onde as concentrações iônicas das espécies presentes são iguais a 1M ou atividade unitária. A equação de Nernst é mostrada abaixo (Gentil, 2003):

$$E = E^\circ + \frac{0,0591}{n} * \log \frac{a_{Est. Oxid.}}{a_{Est. Red.}} \quad (\text{Equação 02})$$

Onde,

$E$  = potencial observado

$E^\circ$  = potencial padrão

$n$  = número de elétrons envolvidos ou número de elétrons recebidos pelo agente oxidante ou cedido pelo agente redutor

$a_{Est.Oxid.}$  = atividade do estado oxidado da espécie

$a_{Est.Red.}$  = atividade do estado reduzido da espécie

### 2.3.2 Equação de Nernst

De acordo com Fontana (1986), a Equação de Nernst pode ser aplicada a qualquer reação eletroquímica do tipo descrito a seguir:



Onde,  $l$ ,  $m$ ,  $r$ ,  $q$  são respectivamente os coeficientes estequiométricos dos espécimes L, M, R e Q que participam da reação, e  $n.e^-$  é o número de elétrons envolvidos na reação.

A Equação de Nernst para uma reação desse tipo é a descrita a seguir (Landolt, 2006):

$$E = E^{\circ} + (R.T / n.F) * \{ \ln [ (a_Q^q . a_R^r) / (a_L^l . a_M^m) ] \} \quad \text{(Equação 4)}$$

Onde,

$a_Q^q$  = atividade iônica de Q elevada ao expoente q.

$a_R^r$  = atividade iônica de R elevada ao expoente r.

$a_L^l$  = atividade iônica de L elevada ao expoente l.

$a_M^m$  = atividade iônica de M elevada ao expoente m.

R = constante universal dos gases, que para 25°C é igual a 8,314 Joules / Kelvin. moles.

T = temperatura da solução onde ocorre a reação, na escala absoluta - em 25°C será igual a 273,5 + 25 = 298,2 K.

F = constante de Faraday de transferência de elétrons nas reações eletroquímicas, que para 25°C vale 96.500 Coulombs.

$n$  = número de elétrons que participa da reação, após seu balanceamento estequiométrico.

Assim, para uma temperatura da solução de 25°C, aplicando os valores das constantes R e F e transformando o logaritmo na base neperiana para a base decimal, a Equação 4 fica conforme a Equação 5:

$$E = E^{\circ} + (0,0591 / n) * \{ \log. [ (a_Q^q \cdot a_R^r) / (a_L^l \cdot a_M^m) ] \} \quad (\text{Equação 5})$$

### 2.3.2.1 Aplicação da Equação de Nernst nas reações anódicas e catódicas

Para qualquer sistema de corrosão a reação anódica é sempre uma reação do tipo (Fontana, 1986; Landolt, 2006):



Aplicando-se a Equação de Nernst na reação anódica acima teremos:

$$E_M = E^{\circ}_M + (0,0591 / n) * \log. [ (a_M^{+n}) / a_M ] \quad (\text{Equação 7})$$

Como a atividade de um átomo é igual a 1, ou seja, um átomo não tem mobilidade numa solução, portanto  $a_M = 1$ . Substituindo-se na equação acima teremos:

$$E_M = E^{\circ}_M + (0,0591 / n) * \log [ (a_M^{+n}) ] \quad (\text{Equação 8})$$

Ainda, segundo Fontana (1986), as reações catódicas dependem dos constituintes do meio ao qual o metal está exposto. Abaixo seguem deduções para os três tipos de meios corrosivos mais usuais.

### 2.3.2.2 Aplicação da Equação de Nernst para meios ácidos aerados

A reação catódica em meio ácido aerado que deve ocorrer em maior quantidade é a reação de redução do cátion hidrogênio em presença do oxigênio, com formação de moléculas de água, como mostrado a seguir (Pourbaix, 1974; Landolt, 2006):



Aplicando-se a Equação de Nernst nessa equação eletroquímica teremos:

$$E_{O_2/H_2O} = E^{\circ}_{O_2/H_2O} + (0,0591 / 2) * \log. \{ (a_{H_2O}) / [ (a_{H^+})^2 * (a_{O_2})^{1/2} ] \} \quad (\text{Equação 10})$$

mas:  $E^{\circ}_{O_2/H_2O} = 1,23 \text{ V}$  (Tabela 1).

$$\log a_{H^+} = - \text{pH}$$

$a_{O_2}$  = pressão parcial do oxigênio dissolvido na solução (atm) =  $p_{O_2}$

$a_{H_2O} = 1$  - a mobilidade de uma molécula numa solução é considerada desprezível quando comparada a mobilidade iônica.

Aplicando-se os valores acima na Equação de Nernst, junto com as propriedades logarítmicas do logaritmo de um produto, logaritmo de uma fração e o logaritmo de uma potência, temos a expressão matemática a seguir como resultado.

$$E_{O_2/H_2O} = 1,228 - 0,0591 * \text{pH} - 0,0148 * \log. (p_{O_2}) \quad (\text{Equação 11})$$

### 2.3.2.3 Aplicação da Equação de Nernst para meios aquosos

A principal reação catódica em meio aquoso é a reação eletroquímica de redução do oxigênio ao radical oxidrila, como descrito a seguir (Pourbaix, 1974; Landolt, 2006):



Aplicando-se a Equação de Nernst na equação eletroquímica acima teremos a expressão a seguir:

$$E_{O_2/OH^-} = E^{\circ}_{O_2/OH^-} + (0,0591 / 2) * \log \{ (a_{OH^-})^2 / [ (a_{H_2O}) * (a_{O_2})^{1/2} ] \} \quad (\text{Equação 13})$$

mas:  $E^{\circ}_{O_2/OH^-} = 0,40 \text{ V}$  (Tabela 1)

$\log. (a_{OH^-}) = 14 - \text{pH}$  - equação derivada da expressão  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

$a_{O_2}$  = pressão parcial do oxigênio dissolvido na solução (atm) =  $p_{O_2}$

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

Aplicando-se esses valores na Equação de Nernst, junto com as propriedades logarítmicas de produto, fração e potência, teremos como resultado a expressão matemática descrita pela Equação 14.

Para meios neutros ou básicos desaerados, a reação catódica é dada pela Equação 14.



## 2.4 Diagramas de Pourbaix

A informação básica, de que uma reação química ou eletroquímica pode ocorrer ou não, pode ser obtida por cálculos eletroquímicos. Os diagramas de Pourbaix ou diagramas potencial – pH, são mapas que sumarizam essas informações termodinâmicas (Reffass *et al.*, 2006).

O diagrama potencial de corrosão e pH é derivado da Equação de Nernst, visto no item 2.3, para as reações químicas de ocorrências mais prováveis e soluções contendo um elemento específico. Estes diagramas apresentam possibilidades para se prever as condições sob as quais se pode ter corrosão, imunidade ou possibilidade de passivação, além de compostos oriundos da corrosão que serão formados (Protopopoff e Marcus, 2003).

Pourbaix (1974) descreveu, por exemplo, diagramas das reações possíveis de corrosão, a 25°C e sob pressão de 1 atm entre o ferro e a água, para valores usuais de pH e diferentes valores de potencial de eletrodo (potencial de corrosão). Os parâmetros potencial de eletrodo e potencial de hidrogênio ( $E_H$  e pH), são representados para os vários equilíbrios, em coordenadas cartesianas, tendo  $E_H$  como ordenada e pH como abscissa. As reações que só dependem do pH são representadas por um conjunto de retas paralelas ao eixo das ordenadas. As reações que só dependem do potencial ( $E_H$ ) são representadas por um conjunto de paralelas ao eixo das abscissas. As reações que dependem do pH e do potencial são representadas por um conjunto de retas inclinadas. As equações destas retas decorrem da aplicação da Equação de Nernst às reações em questão (Pourbaix, 1974; Gentil, 2003).

A família de retas paralelas inclinadas em relação ao eixo das abscissas representam situação onde não há substâncias gasosas ou substâncias dissolvidas e há somente íons  $H^+$  em solução e, conforme visto no item 2.3, o coeficiente angular é igual a  $-0,0591$ .

Os diagramas de Pourbaix representam os vários equilíbrios químicos e eletroquímicos que podem existir entre o metal e o eletrólito líquido. Como representam condições de equilíbrio, não podem ser usados para prever a velocidade de corrosão, limitação que Pourbaix não deixou de acentuar. Esse autor apresentou inúmeros exemplos de aplicação dos diagramas de equilíbrios eletroquímicos no estudo dos fenômenos de corrosão (Pourbaix, 1974).

A Figura 7 representa o diagrama de equilíbrios eletroquímicos  $E - pH$  relativo ao caso do ferro em presença de soluções aquosas diluídas a  $25^\circ C$ .

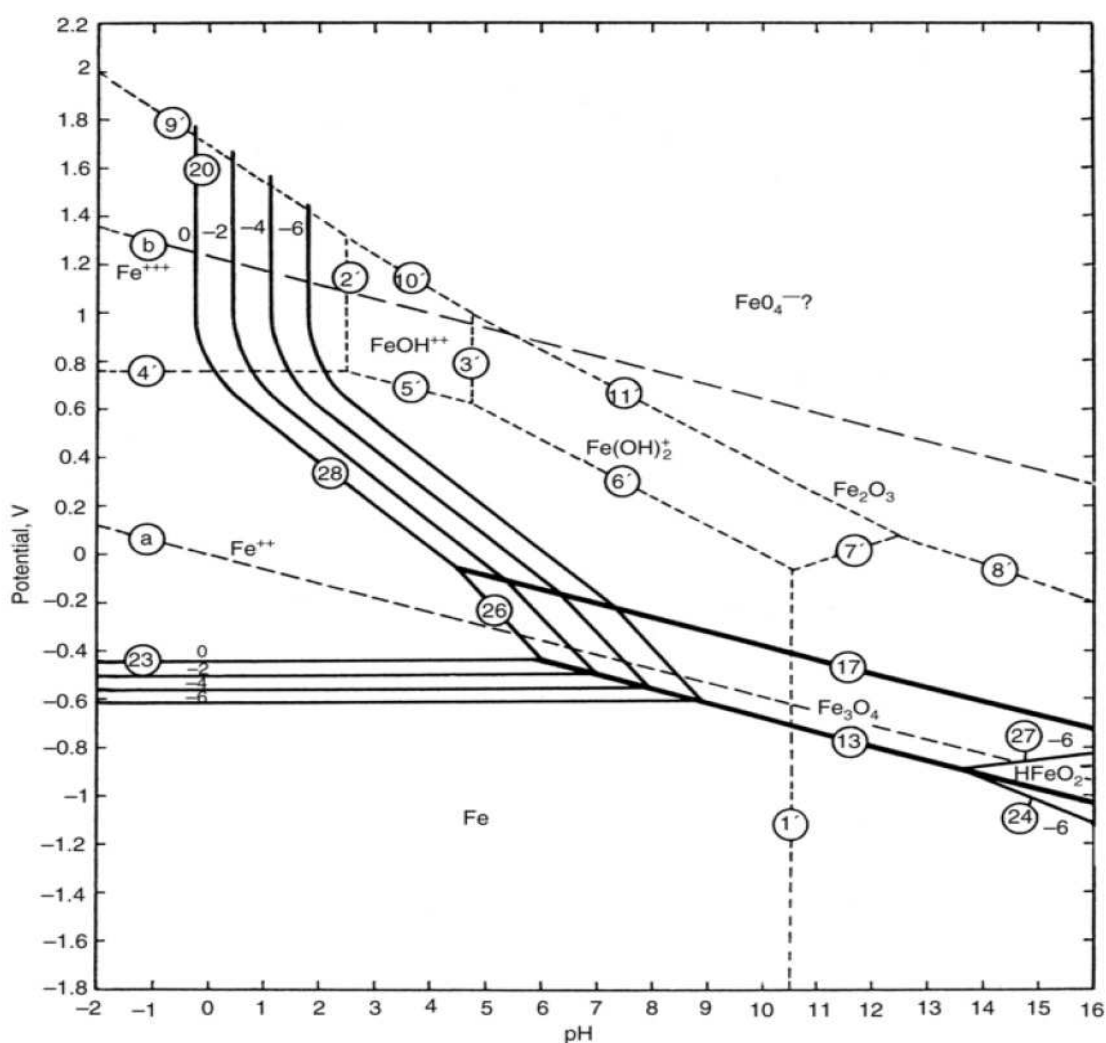


Figura 7: Diagrama de Pourbaix para o ferro: equilíbrio potencial – pH para o sistema Ferro – Água a  $25^\circ C$  (Protopopoff e Marcus, 2003).

Gentil (2003) assim descreveu o diagrama de Pourbaix para o sistema Ferro – Água a 25°C:

- A linha a, de inclinação -0,0591, representa a condição de equilíbrio das reações eletroquímicas representada na Expressão 9.
- Já a linha b, paralela à linha a, representa a condição de equilíbrio dada pela Equação 15:



- Abaixo da linha “a” correspondendo a  $pH_2 = 1\text{atm}$ , a água tende a se decompor por redução gerando  $H_2$ . Acima da linha “b” correspondendo a  $pO_2 = 1\text{atm}$ , a água tende a se decompor por oxidação gerando  $O_2$  conforme a Equação 15.
- A região compreendida entre as linhas a e b é o domínio da estabilidade termodinâmica da água.
- As linhas tracejadas 1', 2', 3', 4', ... representam os limites de predominância relativa dos corpos dissolvidos. Por exemplo, a linha 4' representa as condições de igualdade de atividade das espécies  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  na reação:



Onde a condição de equilíbrio, para o potencial padrão de redução do  $Fe^{3+} = +0,771\text{ V}$ , é dada por (Pourbaix, 1974; Gentil, 2003; Landolt, 2006):

$$E = 0,771 + 0,0591 * \log \frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \quad (\text{Equação 17})$$

- Abaixo desta linha o íon ferroso  $Fe^{2+}$  predomina e acima desta os íons férricos  $Fe^{3+}$  são predominantes.
- As linhas 13 e 17 separam os domínios de estabilidade relativa dos corpos sólidos considerados Fe,  $Fe_3O_4$  e  $Fe_2O_3$ . Finalmente, as famílias de linhas 20, 28, 26 e 23 representam as conduções de equilíbrio para  $\log [\textit{atividade iônica}] = 0, -2, -4$  e  $-6$ . Essas linhas são conhecidas como linhas de solubilidade do composto considerado.



- O diagrama potencial – pH, representado na Figura 7, define regiões onde o ferro está dissolvido principalmente sob a forma de íons  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{HFeO}_2^-$ , e regiões onde o metal é estável sob a forma de uma fase sólida tal como o metal puro ou um de seus óxidos. Se o pH e o potencial de eletrodo na interface metal/ solução são tais que correspondem à região onde os íons  $\text{Fe}^{3+}$  são estáveis, o ferro se dissolverá até que a solução atinja a concentração de equilíbrio indicada pelo diagrama. Tal dissolução nada mais é do que a corrosão do metal. Se as condições correspondem a uma região onde o metal é estável (dentro da região inferior do diagrama), o metal não se corroerá e será imune contra corrosão. Finalmente, se as condições de interface correspondem a uma região de estabilidade de um óxido, por exemplo,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , e se este é suficientemente aderente à superfície e compacto, formará na superfície do metal uma barreira contra a ação corrosiva. Tal situação é chamada de passivação.

- Os íons  $\text{FeO}_4^{2-}$  são de improvável existência, exceto nos casos de elevado pH (Jambo e Fófano, 2008).

Ainda segundo Gentil (2003), a Figura 8 permite estabelecer as seguintes considerações:

- O ferro presente em soluções aquosas isentas de oxigênio ou de outros oxidantes tem um potencial de eletrodo que se situa abaixo da linha a, o que implica a possibilidade de desprendimento de hidrogênio. Com pH ácido e pH fortemente alcalino, o ferro se corrói com redução de  $\text{H}^+$ . Se o pH compreendido entre aproximadamente 9,5 e aproximadamente 12,5 o ferro tende a se transformar em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com desprendimento de hidrogênio;

- A presença de oxigênio dentro da solução tem por efeito elevar o potencial do ferro a valores baixos de pH, a elevação do potencial será insuficiente para provocar a passivação do ferro; para valores de pH superior 8, o oxigênio provoca a passivação do ferro, com formação de um filme de óxido que será geralmente protetor em soluções isentas de  $\text{Cl}^-$ ,

- No caso da proteção por passivação, proteção anódica, o metal será recoberto por um filme de óxido estável ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , segundo as circunstâncias de potencial ou de pH); a proteção será perfeita ou imperfeita, dependendo do filme de óxido que pode isolar perfeitamente ou imperfeitamente o metal do meio. No caso de proteção imperfeita, a corrosão ocorrerá nos pontos fracos do filme passivante e haverá então um ataque localizado. A proteção por passivação pode ser

extremamente perigosa em meios contendo íons agressivos como  $\text{Cl}^-$ , pois a corrosão localizada tem controle e diagnósticos mais difíceis do que a corrosão generalizada.

- Pourbaix (1974) ainda cita que água pura isenta de oxigênio é corrosiva em relação ao ferro. A corrosão progride até que a solução apresente um pH de 8,3 e um teor de ferro dissolvido de 0,2 mg/L, o que corresponde sensivelmente às condições de equilíbrio entre o Fe e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

O diagrama de Pourbaix é normalmente simplificado conforme mostra a Figura 6, representando as regiões de corrosão, imunidade e passividade. Este diagrama simplificado mostra de forma sumária o comportamento previsto para um metal imerso em água pura.

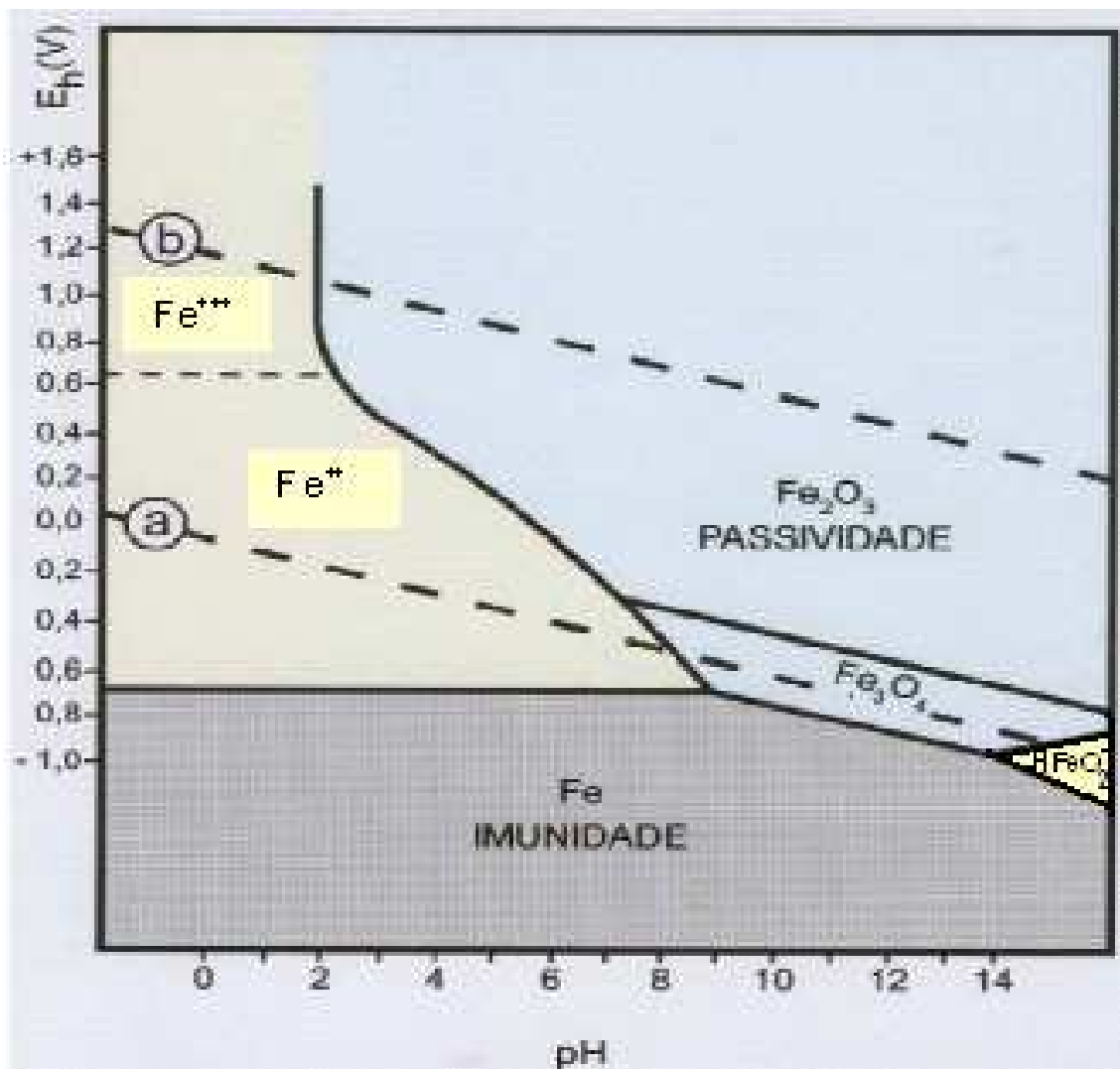


Figura 8: Diagrama simplificado de potencial e pH para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O (Modificado de: Gentil, 2003).

Os diagramas de equilíbrios eletroquímicos potencial e pH são extremamente úteis no estudo da corrosão e da proteção contra corrosão dos metais em meio aquoso. Entretanto, por si só não são suficientes para explicar todos os fenômenos químicos e eletroquímicos ocorrendo na interface metal-meio. É necessário também que se faça um estudo científico das reações ocorrendo na superfície do eletrodo, assim como análises dos produtos de corrosão e observações da superfície corroída (Gentil, 2003).

## 2.5 Influência da temperatura e do oxigênio dissolvido na taxa de corrosão

Um dos principais contaminantes relacionados a processo corrosivo em sistemas de injeção de água, principalmente em linhas em aço carbono, é o oxigênio (Dunlop, 1987). Oldfield & Todd (1979) revelam que a presença deste gás aumenta significativamente a corrosividade da água e é um dos pontos mais críticos relacionados à corrosão, pois, além de possibilitar aumentos de dez vezes na taxa de corrosão do aço em meio desaerado, gera sólidos insolúveis que levam à formação de células de aeração diferencial. As Figuras 9 e 10 mostram o efeito do aumento da concentração de oxigênio dissolvido (em níveis de parte por bilhão, ppb), da temperatura e da velocidade de fluxo sobre a taxa de corrosão do aço carbono em salmouras. A corrosão pelo  $O_2$  é, ainda, acelerada em meios ácidos e com altas concentrações de  $CO_2$  livre (Srinivasan & Cook, 1999).

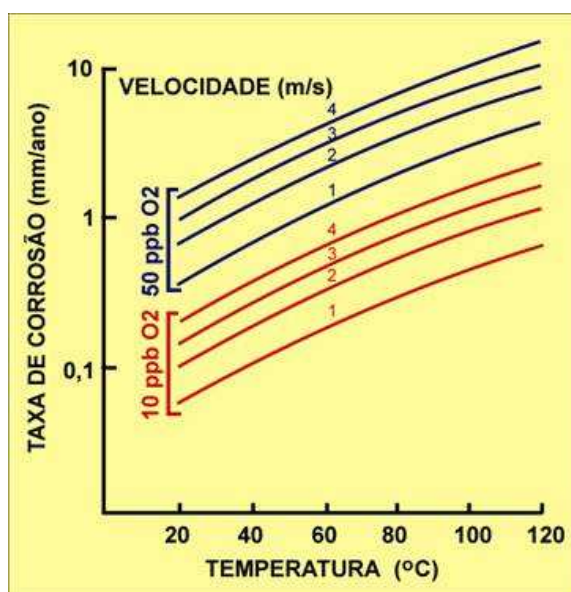


Figura 9: Efeito de diferentes velocidades de fluxo e teores de oxigênio na taxa de corrosão do aço em salmoura, 3% NaCl (Srinivasan & Cook, 1999).

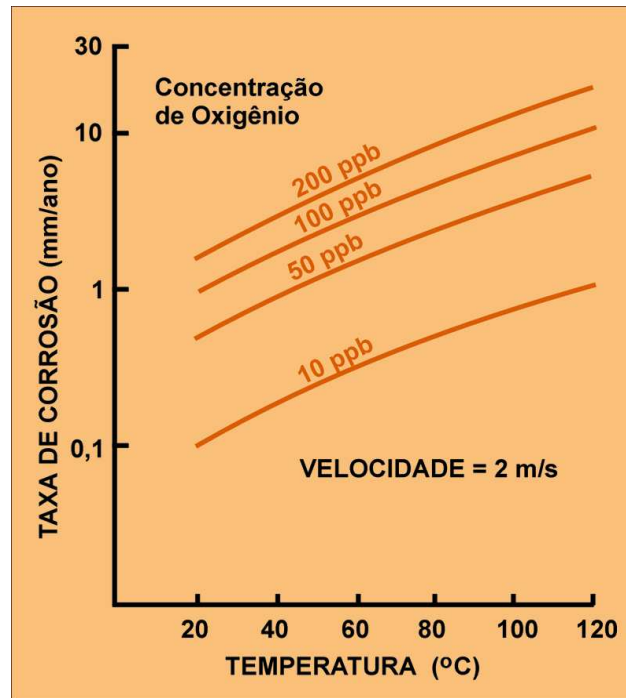


Figura 10: Efeito da concentração de oxigênio e da temperatura na taxa de corrosão do aço (Srinivasan & Cook, 1999).

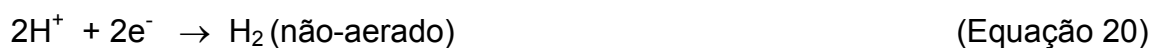
De acordo com Gentil (2003) os produtos de corrosão (óxidos de ferro) formados quando o processo corrosivo é influenciado, exclusivamente, pela presença de oxigênio no fluido aquoso, dependem do teor de  $O_2$  do meio, das condições de pH, pressão, temperatura e velocidade. Considerando-se uma tubulação de aço carbono onde a parede da tubulação está em contato direto com a água, as possíveis reações eletroquímicas que ocorrem são:

REAÇÕES ANÓDICAS (tubulação)

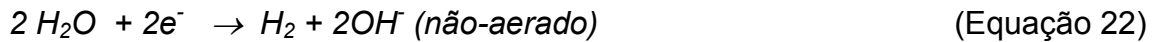
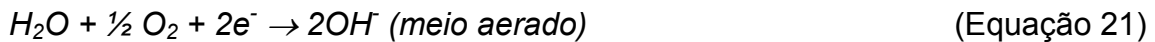


REAÇÕES CATÓDICAS (fluido transportado)

1) MEIO ÁCIDO



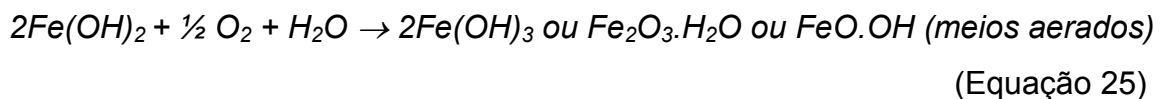
## 2) MEIO NEUTRO OU BÁSICO



Os íons metálicos  $Fe^{+2}$  migram em direção ao catodo, os íons hidroxilas  $OH^-$  em direção ao anodo e, numa região intermediária esses íons se encontram formando  $Fe(OH)_2$



O  $Fe(OH)_2$  formado sofre transformações (de  $Fe^{+2}$  para  $Fe^{+3}$ ) e, de acordo com o teor de oxigênio presente, pode se ter:



O  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ , que é um óxido hidratado, existe sob duas formas,  $\alpha$ - $FeO \cdot OH$  (goethita) não-magnético, e o  $\gamma$ - $FeO \cdot OH$  (lepidocrocita), magnético. A  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  (hematita) e a  $\beta$ - $FeO \cdot OH$  (akaganeita) são óxidos não hidratados. Estes óxidos, considerados não-protetores, quando presentes nos produtos de corrosão podem ser indicativo de contaminação dos fluidos produzidos por  $O_2$ , ou oxidação da amostra. Já a magnetita, de cor verde, se hidratada, ou preta, se anidra, geralmente está relacionada à formação de filmes protetores (Pourbaix, 1987).

A goethita é mais estável termodinamicamente que a lepidocrocita. Em microscópico eletrônico de varredura, MEV, a primeira forma camadas em forma de estalactites, enquanto a segunda em forma de esponja. Já a akaganeita está associada com a expansão do volume do filme formado causando quebra e esfoliação das camadas de corrosão formadas (Zise *et al.*, 2007).

Em todos compostos acima o ferro está na forma férrica ( $Fe^{+3}$ ), já a magnetita ( $Fe_3O_4$ ) tem um  $Fe^{+2}$  e dois  $Fe^{+3}$  em cada molécula (Sarin *et al.*, 2001).

## 2.6 Efeito da presença de cloreto na corrosão por O<sub>2</sub> em aço carbono

A presença de sais de cloreto na água do mar se dá principalmente na forma de cloreto de sódio. Em média, a salinidade da água do mar é 3,5% ou 35.000 ppm.

O aumento da concentração de NaCl tem dois efeitos no que se refere à taxa de corrosão. Concentrações elevadas podem ocasionar aumento da viscosidade da solução favorecendo a redução da taxa de reação. E, em contra partida, pode causar o aumento da dissolução anódica do ferro devido à influência do cloreto na formação de pites, pois ele penetra na superfície de filmes protetores, desestabilizando-os e aumentando a corrosão localizada nas áreas descobertas. É, no entanto, este último mecanismo que predomina, e o aumento da taxa de corrosão em aço carbono é observado neste caso (Cáceres *et al.*, 2007).

Já Gentil (2003), cita que o principal efeito do cloreto do sódio é o fato deste sal ser um eletrólito forte ocasionando aumento de condutividade, que é fundamental no mecanismo eletroquímico de corrosão. Em água aerada, em temperatura ambiente, observa-se que a taxa de corrosão inicialmente cresce com a concentração de cloreto de sódio e depois decresce, o máximo sendo a 3% de NaCl. Em salinidades maiores aumenta o efeito da redução da solubilidade do oxigênio (e, por conseqüência, do potencial de corrosão) com o aumento da salinidade.

Ainda, segundo Gentil (2003), em água destilada, logo de baixa condutividade, anodos e catodos devem estar relativamente próximos e, conseqüentemente, os íons OH<sup>-</sup> formados nos catodos devem estar relativamente próximos dos íons Fe<sup>+2</sup> formados nos anodos, ocasionando a formação de Fe(OH)<sub>2</sub> adjacente à superfície metálica. Esse precipitado funciona como uma barreira à difusão. Em soluções de NaCl, a condutividade é grande, daí anodos e catodos poderem estar mais distantes e, neste caso, os íons OH<sup>-</sup> não reagem imediatamente com os íons Fe<sup>+2</sup> se difundindo na solução até reagirem para formar o Fe(OH)<sub>2</sub>, fora da superfície metálica, e, evidentemente não exercendo ação protetora.

## 2.7 Influência do pH na corrosão por O<sub>2</sub> em aço carbono

Conforme ilustra a Figura 11, existe pouca diferença na taxa de corrosão de aços em água aerada com valores de pH entre 4,3 e 10 em temperatura ambiente.

Nesta faixa de pH, para efeitos de mitigação da corrosão, o controle dos teores de oxigênio é o mais adequado. Para pH's até 4,3, a velocidade de corrosão é bastante alta, com o ferro sofrendo dissolução em meio ácido. Para pH's maiores que 10, a taxa de corrosão diminui devido à passivação do ferro, até um valor mínimo de 12. A partir deste ponto, a taxa sobe com o aumento do pH, devido ao ferro reagir com soluções fortemente cáusticas, liberando hidrogênio e formando o íon ferroato,  $\text{FeO}_4^{2-}$  (Jambo e Fófano, 2008; Pourbaix, 1974).

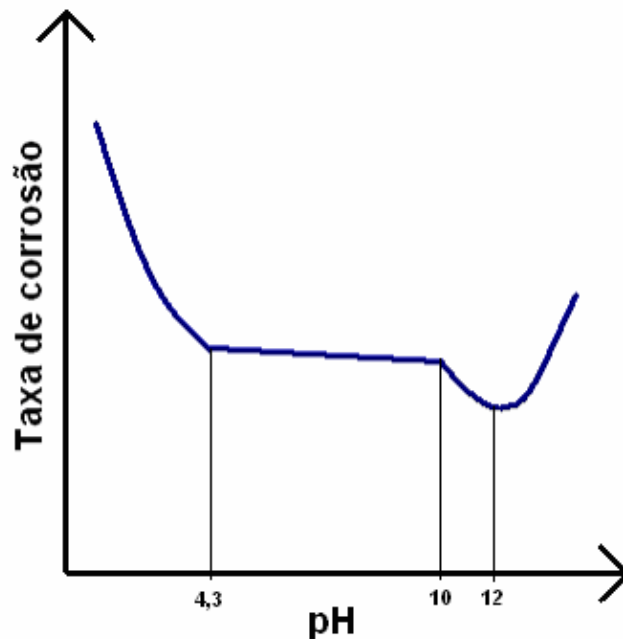


Figura 11: Efeito do pH na taxa de corrosão do ferro em água aerada e em temperatura ambiente, esquemático (Jambo e Fófano, 2008).

## 2.8 Corrosão em sistemas de água e sua influência nos reservatórios de petróleo.

### 2.8.1 Monitoração da corrosão em sistemas de água.

Segundo Sander *et al.* (1997) o estudo de produtos de corrosão em sistemas de escoamento de água é importante em sistemas de distribuição como parâmetro para monitoramento da qualidade da água para consumo. De acordo com o autor a distinção entre problemas inerentes à origem da água e aos produtos de corrosão é necessária na investigação de problemas relacionados à qualidade da água para consumo. Por exemplo, quanto maior o pH da solução, em função da presença de

carbonato de cálcio, maior a tendência da formação de filmes protetores e estáveis nas paredes internas da tubulação, em função da formação da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) estável, denso e protetor.

Lin *et al.* (2001) realizou estudo em material acumulado no interior de duto de aço de transporte de água para consumo com mais de 40 anos de operação em North Melbourne (Austrália). O duto possui  $\frac{3}{4}$  de polegada de diâmetro interno e o trecho amostrado estava completamente obstruído com resíduo denso laranja escuro. O pH da solução estava em torno de 7,5, o teor de oxigênio medido foi em torno de 6 ppm (ou 6000 ppb) e a temperatura do sistema operava em torno de 15°C. Para essas condições de pH quase neutro e meio aerado foi detectado que mais de 79% do resíduo era produto de corrosão, sendo que em torno de 90% eram compostos de  $\text{Fe}^{+3}$ , os 10% restante eram  $\text{Fe}^{+2}$  e ferro livre + amorfo. Os resultados também mostraram que o material predominante do produto de corrosão era composto por goetita ( $\alpha\text{-FeO.OH}$  -75,6%), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  -21,5%) e lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeO.OH}$  -2,9%).

As amostras do trabalho de Lin *et al.* (2001) foram analisadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração por Raios X (DRX), a fim de avaliar suas microestruturas, composições elementar da superfície interna da tubulação, composição elementar do resíduo amostrado e composição da fase cristalina da amostra respectivamente.

Já Sarin *et al.* (2001) fizeram estudo da composição ao longo de camadas de corrosão formadas, da mais interna para a mais externa (em contato com o fluido), em dutos antigos de distribuição de Illinois e Boston-USA, com mais de 70 anos de operação. Alguns dutos continham diâmetros de 8 polegadas e os outros 1,25 polegadas. Os valores de pH variaram de 7 a 9 e os meios eram aerados com teores de oxigênio de 1 a 8,5 ppm.

Sarin *et al.* (2001) perceberam que na camada mais externa havia altas concentrações de lepidocrocita e magnetita, enquanto nas camadas mais internas predominava magnetita. Além disso, percebeu que íons ferrosos ( $\text{Fe}^{+2}$ ) diminuía na medida em que se aproximava das camadas mais externas.

A justificativa para o aumento da concentração de magnetita nas camadas mais internas é a diminuição dos teores de oxigênio no interior das camadas formadas, o que justifica o aumento da quantidade de  $\text{Fe}^{+2}$  nas camadas mais internas, já que  $\text{Fe}^{+2}$  também está presente na magnetita.



Ainda segundo Sarin *et al.* (2001) a liberação do ferro referente ao transporte de íons da incrustação de produtos de corrosão ou da superfície metálica para o interior da solução se dá na forma solúvel ou material particulado. E esta liberação se dá através ou da corrosão do metal, ou da ação hidráulica do fluxo de água sob os produtos de corrosão aderidos à superfície metálica, ou ainda da dissolução de componentes das incrustações formadas.

Tang *et al.* (2006), a partir de células de corrosão com corpos de prova inseridos, fizeram estudo piloto de 1 ano de duração onde foram propostos modelos estatísticos relacionando parâmetros da água com a perda de massa dos corpos de prova. Os modelos revelaram, por exemplo, que o aumento dos teores de cloreto na água ocasionava um aumento na perda de massa dos corpos de prova.

Estes trabalhos revelam a importância do conhecimento da composição da água e dos produtos de corrosão no estudo do processo corrosivo de um sistema de escoamento de água. Revelam ainda uma dependência direta das camadas de produtos de corrosão formadas ao longo da superfície com a presença de oxigênio, além de ressaltarem o efeito do cloreto no aumento da corrosão.

### **2.8.2 Caracterização da água para injeção, parâmetros de controle e seus efeitos no reservatório.**

O termo qualidade da água tem muitos significados, a maioria dos quais são definidos pela finalidade da água em questão. Em sistemas de injeção em campos petrolíferos, a qualidade da água é usualmente definida em termos da tendência de plugueamento da água. Logo, a qualidade da água deve ser tal que não haja plugueamento no reservatório e, portanto, evite perda de injetividade durante o período de produção do campo (Patton, 1988).

Segundo Barkman & Davidson (1972) os principais responsáveis pela perda de injetividade em sistemas de injeção de água são os sólidos suspensos originados de depósitos sedimentares, argila, incrustações, óleo e bactérias, que atuam na perda de injetividade segundo os seguintes mecanismos ilustrados na Figura 12:

1. Os sólidos formam reboco externo na região dos canhoneados;
2. Os sólidos invadem a formação e formam um reboco interno;
3. Os sólidos depositam por gravidade e acumulam no fundo do poço;

4. Os sólidos formam plugues dificultando o fluxo.

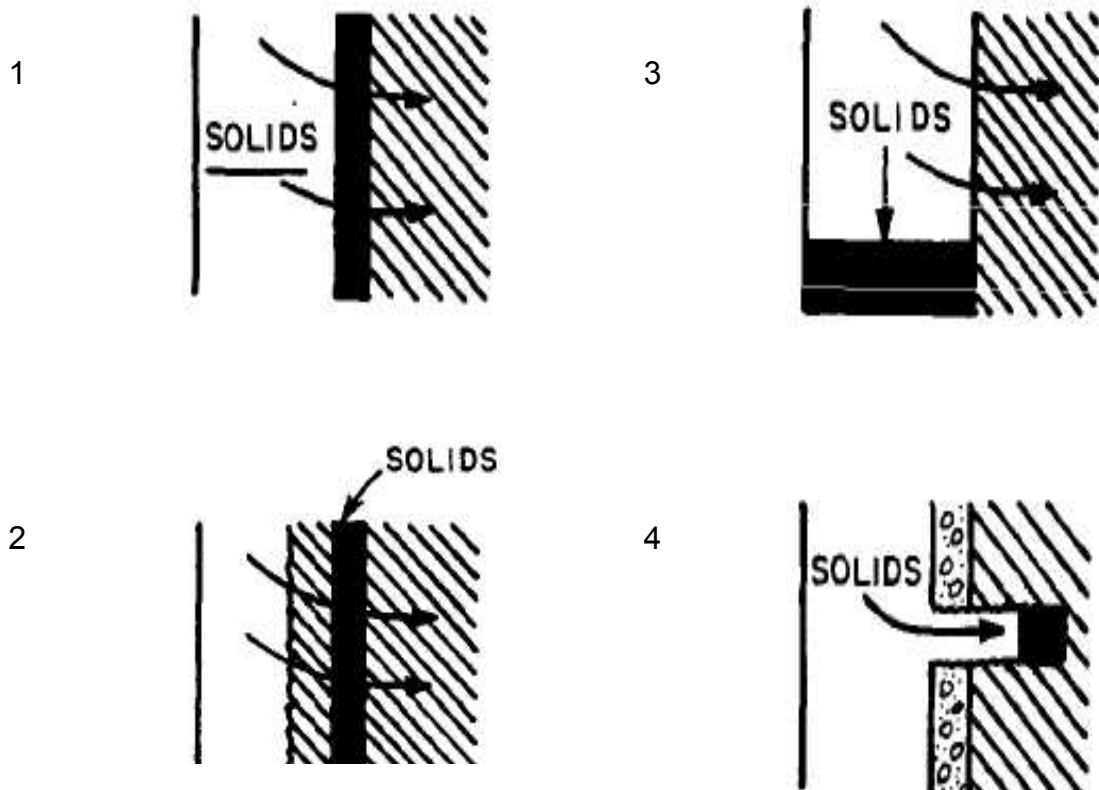


Figura 12: Tipos de mecanismos de perda de injetividade causados por sólidos suspensos (Barkman & Davidson, 1972).

Bedrikovetsky *et al.* (2005) citam modelo no qual sugerem quatro estágios de perda de injetividade. No primeiro estágio há a filtração profunda de partículas em suspensão, no segundo estágio formação de reboco externo, onde a perda de injetividade é mais pronunciada, no terceiro estágio há a erosão deste reboco e no quarto estágio deposição no fundo do poço de injeção.

Segundo Patton (1988) em sistemas de injeção de água, o monitoramento do fluido é extremamente importante e deve começar imediatamente após o início da injeção. O objetivo é detectar qualquer deterioração na qualidade da água rapidamente para que correções possam ser feitas antes que danos sérios comprometam o sistema. Dessa forma, os seguintes dados devem ser monitorados:

- Composição química da água: medidas de pH, teores de carbonatos, oxigênio dissolvido e gás sulfídrico ( $H_2S$ ) dissolvido, que podem ser realizados na mesma amostragem;

- Sólidos suspensos: concentração e composição;
- Corrosividade da água: monitorada através de cupons de corrosão, provadores de corrosão como de resistência elétrica e polarização linear que são comumente usados para monitorar taxas de corrosão;
- População bacteriana: Determinação de culturas bacterianas através de técnicas individuais como exame microscópico, ou em combinação a fim de monitorar atividade bacteriana. A presença de H<sub>2</sub>S pode ser um indicador. Se oxigênio dissolvido estiver presente, o crescimento de bactérias aeróbicas é possível.
- Teor de óleo;
- Parâmetros operacionais: temperatura, pressão e vazão.

Além disso, o sistema deve ser inspecionado a fim de identificar produtos de corrosão, incrustações e depósitos. Amostras de qualquer depósito devem ser analisadas em laboratório.

Moghadasi *et al.* (2004) a partir de testes laboratoriais concluíram que a queda permeabilidade de um reservatório petrolífero pode variar de em torno de 30% a mais de que 90% da permeabilidade inicial, a depender da composição da água, temperatura, vazão, permeabilidade inicial e períodos de injeção. Em seus ensaios foram utilizadas diâmetros de partículas de vidro de 285 a 480 µm a fim de avaliar perda de permeabilidade nos testemunhos utilizados em laboratório.

Modelos analíticos desenvolvidos na avaliação e redução de danos à formação evidenciam a importância do monitoramento de parâmetros da água como sólidos suspensos. O modelo desenvolvido por Altoé *et al.* (2006) para filtração profunda, por exemplo, é dependente, além de outros parâmetros, da concentração de partículas suspensas.

Santos *et al.* (2008) a partir de testes laboratoriais utilizando membrana porosa e soluções analíticas, propuseram modelo *micro* analítico que incorpora a distribuição de tamanho de poros e partículas em suspensão. O modelo assume que a captura da partícula no meio poroso em função do diâmetro da partícula (*size exclusion*) é mecanismo dominante para bloqueio dos poros e redução da permeabilidade.

Assim fica evidenciada a importância do monitoramento e caracterização da água de injeção, como sólidos suspensos e outros parâmetros relacionados, de forma a avaliar danos à formação e poder evitar perda de injetividade.

### **2.8.3 Perda de injetividade pela contaminação da água com partículas de ferro**

De acordo com Byars & Gallop (1979) a contaminação da água de injeção com oxigênio é o principal responsável pela geração de partículas de ferro. Estes contaminantes originam incrustações, depósitos e plugueamento do reservatório.

Segundo Al-Bazzaz & Gupta (2005) quatro áreas de investigação são necessárias para um completo entendimento da perda de injetividade originada por partículas de ferro na água de injeção. A primeira inclui um estudo detalhado das propriedades petrofísicas da rocha. A segunda área sugere um estudo da química da água identificando inclusive contaminação com ferro. A terceira área visa medir o dano de formação devido às partículas de ferro. E a investigação final envolve o cálculo da velocidade crítica do fluido de injeção contaminado para se obter um dano de formação.

Apesar das plantas de injeção em geral possuírem torres de desaeração e facilidades para injeção de seqüestrantes de oxigênio, a fim de que os teores fiquem abaixo de 10 ppb, condições indesejadas de processo, como paradas operacionais não programadas (*shut-downs*) podem fazer com que os valores fiquem acima do desejado, aumentando os riscos de dano à formação. A taxa de corrosão em aço carbono em sistemas com água de injeção aerada (maior que 10 ppb) aumenta com a temperatura e concentração de oxigênio e diminui com o tempo. A concentração de partículas também aumenta com o aumento da concentração de oxigênio (Chen *et al.*, 2008).

## **2.9 Metodologia aplicada na avaliação da corrosão em sistemas de injeção de água**

### **2.9.1 Análise de oxigênio dissolvido**

Segundo Byars e Gallop (1979), a monitoração direta do teor de oxigênio em água é uma das formas de monitoramento da qualidade de injeção. Alguns pontos importantes devem ser checados em análises de oxigênio dissolvido: calibração do instrumento e influência da temperatura, quanto mais baixa a temperatura maior o teor de oxigênio dissolvido.

Um dos métodos para a determinação da concentração de oxigênio dissolvido em águas é o método eletrométrico. Neste método, empregam-se aparelhos chamados de oxímetros ou medidores de oxigênio dissolvido, em que a sonda do eletrodo possui uma membrana que adsorve seletivamente o oxigênio, tendo por base o seu raio de difusão molecular (Piveli, 2000).

Nestes aparelhos, dois eletrodos metálicos são mergulhados em um eletrólito contido em uma membrana seletiva. A membrana impede a passagem de água e de sólidos dissolvidos, sendo que o oxigênio e outros gases se difundem através dela. Sob a ação de uma diferença de potencial entre os eletrodos e na presença de oxigênio no eletrólito, a reação anódica é descrita pela Equação química 6, e a reação catódica pela Equação 15. Desta forma a reação global fica:



A intensidade da corrente elétrica gerada é proporcional à concentração de oxigênio dissolvido dentro da membrana (influenciada pela temperatura) que, por sua vez, é proporcional ao oxigênio dissolvido da amostra onde o sensor encontra-se mergulhado (Piveli, 2000).

A monitoração direta do teor de oxigênio em água é uma das formas de monitoramento da qualidade de injeção. Alguns pontos importantes devem ser checados em análises de oxigênio dissolvido: calibração do instrumento, e medidores de oxigênio são sensíveis a temperatura e correções devem ser feitas quando a temperatura varia (Byars & Gallop, 1979).

No caso de testes em laboratório e da injeção de uma vazão conhecida de oxigênio a solubilidade no líquido será proporcional à pressão parcial do gás acima do líquido. Este é o enunciado da lei de Henry, que pode ser escrita:

$$[C] = K \cdot P \quad (\text{Equação 27})$$

Onde:

[C] = fração molar de equilíbrio do gás em solução (sua solubilidade);

P = pressão parcial na fase gasosa;

K = constante de proporcionalidade, ou constante da lei de Henry.

*Tabela 4: Valores da constante da lei de Henry na água ( $K \times 10^5 \text{ atm}^{-1}$ )*

Gás	0°C	20°C	40°C	60°C
H <sub>2</sub>	1,72	1,46	1,31	1,21
N <sub>2</sub>	1,86	1,32	1,00	0,874
O <sub>2</sub>	3,98	2,58	1,84	1,57

A lei de Henry aplica-se somente quando a concentração do soluto e a sua pressão parcial são baixas, isto é, quando o gás e sua solução são essencialmente ideais, e quando o soluto não interage fortemente de nenhuma maneira com o solvente.

### 2.9.2 Análise do potencial de hidrogênio (pH)

O termo pH é definido como logaritmo (base 10) da concentração de íon hidrogênio expressa em molaridade, ou seja  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$  (Shugar e Dean, 1989).

Os métodos disponíveis para determinação do pH são fundamentalmente colorimétricos e eletrométricos. Apesar de estes últimos serem utilizados quase que exclusivamente hoje em dia, os métodos colorimétricos foram favorecidos por muitos anos devido à falta de conhecimentos técnicos que pudessem fazer dos métodos eletro métricos algo rotineiro (Gama e Afonso, 2007).

O princípio dos medidores de pH atuais é a determinação da força eletromotriz (F.E.M) de uma célula eletroquímica constituída por uma solução cujo pH se deseja medir e dois eletrodos. Um deles é o eletrodo de referência, cujo potencial independe do pH da solução. O outro é o eletrodo indicador, o qual adquire um potencial dependente do pH da solução sob exame. O eletrodo de vidro é o modelo mais usado para as medidas de pH (Gama e Afonso, 2007).

A medição da F.E.M. de uma célula pode ser expressa por:

$$F.E.M \text{ (Volts)} = [ E_{\text{vidro}}(\text{Volts}) - E_{\text{referência}}(\text{Volts}) ] \quad (\text{Equação 28})$$

Entre pH 2 e 11, faixa ótima de operação, a dependência do potencial do eletrodo de vidro com o pH pode ser expressa segundo a Expressão 29.

$$E_{\text{vidro}} = E_{\text{vidro}}^{\circ} - 0,059 * \text{pH} \quad (\text{Equação 29})$$

Onde  $E_{\text{vidro}}^{\circ}$  é o potencial padrão do eletrodo de vidro. Esse valor varia para cada instrumento, dependendo também da conservação e do uso do eletrodo.

### 2.9.3 Utilização da técnica de perda de massa ou massa de referência na avaliação da corrosividade da água

Segundo Jambo e Fófano 2005, esta é uma boa técnica avaliação e estudos de processos corrosivos, pois além de expressar a perda de massa, permite também obter informações a respeito da morfologia do processo corrosivo e a natureza dos depósitos.

Esta técnica consiste em preparar um corpo de prova (amostra do metal ou liga) que é pesado e exposto ao meio que se deseja acompanhar a corrosividade. Após um intervalo de tempo razoável, o cupom é retirado, limpo até ficar isento de todo o produto de corrosão e novamente pesado. A perda de massa é convertida em perda de espessura total, ou taxa de corrosão generalizada.

De acordo com o valor, o processo corrosivo pode ser classificado como baixo, moderado, alto ou severo conforme mostra a Tabela 5.

*Tabela 5: Classificação qualitativa da corrosividade de um fluido ao aço carbono baseado na taxa de corrosão (NACE RP - 0775, 2005).*

*\* perda de espessura em mm/ano*

<b>TAXA DE CORROSÃO UNIFORME</b>	<b>CLASSIFICAÇÃO</b>
mm/ano *	QUALITATIVA
< 0,025	BAIXA
0,025 – 0,12	MODERADA
0,13 a 0,25	ALTA
>0,25	SEVERA

Para obter a taxa de corrosão por perda de massa, deve-se determinar a variação (perda) de massa do cupom e dividi-la pelo produto da densidade do metal, pela área total exposta e tempo de exposição. As fórmulas de cálculos, bem como preparo da superfície e limpeza são especificados pela norma NACE RP-0775

(2005). A taxa de corrosão pode ser obtida por milímetros de penetração por ano (mm/ano) da seguinte maneira:

$$TC = \frac{365 * 1000 * \Delta M}{S * t * \rho} \quad (\text{Equação 30})$$

Onde  $\Delta M$ , a diferença de massa antes e após a exposição ao meio corrosivo, é dada em grama (g);  $S$  é a área exposta do corpo de prova, dada em milímetros quadrados ( $\text{mm}^2$ ),  $t$  é o tempo de exposição em dias e  $\rho$ , a massa específica do material do corpo de prova em  $\text{g.cm}^{-3}$  que no caso do aço carbono este valor é **7,86  $\text{g/cm}^3$** .

O tempo de exposição em campo deve ser definido em função do grau de corrosividade do meio.

A NACE RP-0775 orienta para corrosão uniforme ou generalizada de 15 a 45 dias, na prática industrial para avaliações de longo prazo este tempo varia de 45 dias a 6 meses.

Gentil (2003) sugere que em ensaios laboratoriais quando a composição do meio corrosivo é fixada com maior exatidão, podem-se manter constantes as condições do ensaio e reduzir a duração dos experimentos, para se obter resultados mais rápidos.

De acordo com Jambo e Fofano 2005, podemos calcular o tempo do ensaio se a priori soubermos que a taxa seja de moderada para baixa pela equação 31, descrita abaixo:

$$t(\text{dias}) = \frac{2,5}{TC} \quad (\text{Equação 31})$$

Sendo  $t$  o tempo em dias e  $TC$  a taxa de corrosão estimada.

#### **2.9.4 Utilização da técnica de resistência elétrica para monitoração de sistemas de água**

Segundo Nunes (2007), a técnica de resistência elétrica (ER) é uma das técnicas mais empregadas para medir taxa de corrosão depois da técnica de perda



de massa. As sondas ER podem ser consideradas como sondas de perda de massa automáticas, fornecendo dados de perda de metal continuamente.

A medição da taxa de corrosão é realizada a partir da variação da área provocada pela corrosão da seção transversal do elemento sensor exposto ao meio e que ocasiona variação na resistência elétrica deste sensor.

O desgaste da área exposta reduz a seção transversal do sensor, logo a perda de seção faz com que a resistência elétrica do metal varie. Este método está fundamentado na equação a seguir (Jambo & Fofano, 2008):

$$R = \rho * \frac{\ell}{a} \quad \text{(Equação 32)}$$

Onde,

$R$  = Resistência (ohm)

$\rho$  = Resistividade do material (ohm.cm)

$\ell$  = Comprimento (cm)

$a$  = Área da seção transversal (cm<sup>2</sup>)

Ainda, segundo Nunes (2007), no método de resistência elétrica, o provador é colocado no meio corrosivo e a evolução da corrosão é realizada por um circuito baseado na ponte de Kelvin. O elemento resistor é o sensor, que tem a variação da resistência medida contra um resistor de referência que também está imerso no meio corrosivo, no entanto, encapsulado. O fato de o elemento de referência estar à mesma temperatura do elemento sensor elimina o efeito de variação de temperatura.

As variações da resistência elétrica são, então, medidas cumulativamente ao longo do tempo, tendo-se como base a medida de resistência inicial do sensor (Jambo e Fófano, 2008).

O uso de sensores de resistência elétrica complementa os resultados obtidos com cupons. Esta técnica permite um acompanhamento bem mais preciso de alguma anormalidade na taxa de corrosão correlacionando com algum evento operacional (vazão, temperatura, pressão, aumento da concentração de agentes corrosivos, etc.). Os sensores de resistência elétrica são programados por meio de um equipamento específico que armazena as medidas, sendo depois transferidas on-line ou manualmente (Nóbrega *et al.*, 2002).

Uma das limitações das sondas ER é o fato de depósitos condutores poderem recobrir o sensor, reduzindo a leitura de resistência e, conseqüentemente, a leitura de perda de massa, ou até mesmo apresentando um aumento aparente de massa (Jambo e Fófano, 2008). Os óxidos de ferro hematita e magnetita, por exemplo, são considerados materiais condutivos, sendo que a magnetita tem maior condutividade (Hearst e Nelson, 1985).

A Figura 14 exemplifica o gráfico ER. A curva vermelha refere-se à perda de espessura do elemento sensor, integrando os valores desta curva obtém a taxa de corrosão média ao longo do período de exposição do sensor ao meio. A variação desta com o tempo resulta na taxa de corrosão instantânea representada pela curva azul. As retas representam os limites de corrosividade, abaixo da linha verde taxa baixa (0 a 0.024 mm/ano), entre a linha verde e a laranja taxa moderada (0.025 a 0.12 mm/ano), entre a linha laranja e linha vermelha taxa alta (0.13 a 0.25 mm/ano) e acima da linha vermelha taxa severa (> 0.25 mm/ano).

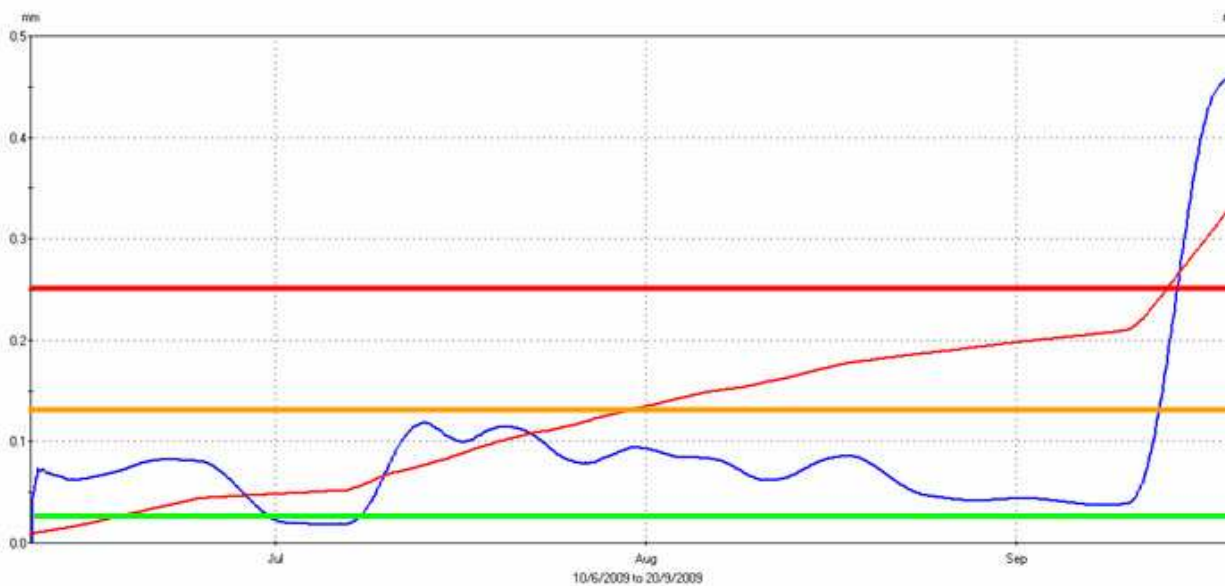


Figura 13: Exemplo de gráficos de sensor ER, obtido do software Multitrend

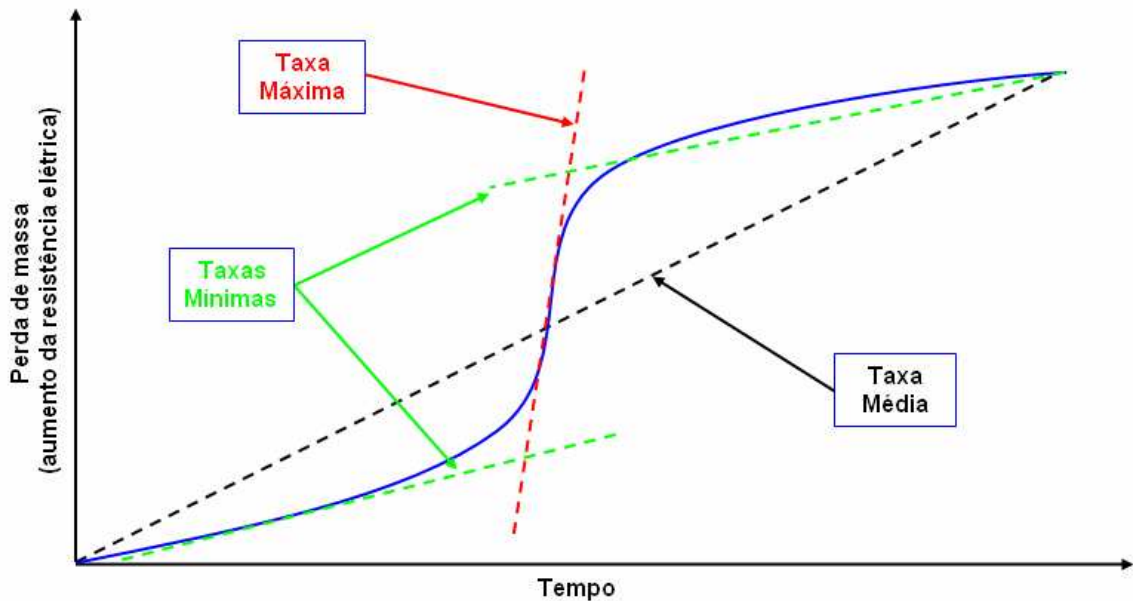


Figura 14: Modelo de representação de resultado adaptado de Jambo e Fofano, 2008.

### 2.9.5 Monitoramento da presença de oxigênio na água por sensores galvânicos ou amperímetro de resistência nula (ZRA)

Em meados da década de 1780, o anatomista Luigi Galvani em Bolonha, Itália, foi estudar os efeitos dos relâmpagos. Um dia, em seu jardim, prendeu ganchos de bronze entre a medula espinhal de uma rã dissecada e uma grade de ferro. Para seu espanto as pernas do sapo tremeram violentamente, não só quando aconteciam os relâmpagos, mas também quando o céu estava calmo. Galvani interpretou erradamente os seus resultados em termos de eletricidade animal e proclamou que o músculo manteve um "Nervo elétrico". Apesar da pesquisa não ter chegado a conclusões seguras, houve um grande debate entre os cientistas na Europa aprofundando o estudo, e a mais significativa consequência desta descoberta de Galvani foi o conceito de Galvanismo, que se refere à produção de corrente elétrica a partir do contato de dois metais em um ambiente úmido. Na verdade, as pernas de rã dentro do eletrólito era uma via para permitir a passagem corrente galvânica entre o bronze e o ferro. Quando dois metais diferentes são imersos em uma solução condutora, desenvolve entre eles uma diferença de potencial, esta diferença é a força motriz para a corrente galvânica. O mais propenso

a corrosão dos dois libera elétrons e o metal menos propenso prepara uma situação favorável para as reações catódicas, onde os elétrons são consumidos.

Reações catódicas incluem a redução de oxigênio e desprendimento de hidrogênio, nenhum dos quais consomem metal. Um eletrodo, que está corroendo e consumindo metal é chamado o ânodo. A série galvânica é uma classificação relativa de cerca de três dezenas de metais e ligas metálicas em água do mar (Fontana, 1986). Amperímetros como pode ser verificado na Figura 15, indicam corrente medindo a tensão através de uma resistência conhecida e, em seguida, converte a leitura da tensão em corrente pela Lei de Ohm. No entanto, este método pode interferir com o fenômeno a ser medido através da redução da força motriz global em potencial. Um amperímetro de resistência zero ou nula (ZRA) vai alterando a atual tensão, usando um loop de retroalimentação para trazer a queda de tensão entre os terminais de entrada a “zero” e conseqüentemente contornar esta limitação (Klassen R. D., e Roberge P. R., 2008).

Em termos de teoria de potencial misto de acordo com a expressão 32, a diferença entre os potenciais de equilíbrio em regiões anódicas e catódicas é a soma das seguintes componentes: (a) sobre potencial anódico, (b) queda de IR entre as regiões anódicas e catódicas; (c) sobre potencial catódico, concentração e (d) sobre potencial catódico. As regiões podem estar num mesmo eletrodo ou em eletrodos diferentes. A corrente galvânica ocorre quando as regiões aparecem em diferentes metais. A queda do IR é devido à condução iônica de carga entre as regiões anódicas e catódicas. O somatório dos termos relevantes em potencial é:

$$E_{eq,c} - E_{eq,a} = iR_s + \beta_a \log (i / I_{o,a}) + \beta_c \log (i / I_{o,c}) + \eta_{conc} \quad (\text{Equação 32})$$

Onde:

$E_{eq,c}$  - Potencial de equilíbrio da região catódica em (V).

$E_{eq,a}$  - Potencial de equilíbrio da região anódica em (V).

$i$  - Corrente galvânica em (A).

$I_{o,a}$  - Corrente de troca da região anódica em (A).

$I_{o,c}$  - Corrente de troca da região catódica em (A).

$\beta_a$  - Inclinação da curva de Tafel região anódica em (V / década).

$\beta_c$  - Inclinação da curva de Tafel região catódica em (V / década).

$R_s$  - Resistência da solução.

$\eta_{conc}$  - Sobre potencial da concentração catódica.

A substituição atual é o produto da troca de densidade de corrente ( $A/cm^2$ ) e a área da região apropriada ( $cm^2$ ). O tempo do sobre potencial da concentração catódica no caso de difusão de oxigênio o limitante é:

$$\eta_{conc} = (2,303 RT) / \eta F \log_{10} [1 - (i / i_L)] \quad (\text{Equação 33})$$

Onde:

T - Temperatura.

$\eta$  - Número de elétrons envolvidos na reação.

F - Constante de faraday.

$i_L$  - Corrente em que a difusão do oxigênio controla a taxa de corrosão.

De acordo com a equação 33, a magnitude da corrente galvânica depende principalmente da magnitude da diferença de potencial dos eletrodos em um eletrólito comum e das cinéticas anódicas e catódicas. No entanto, é também afetado pela resistência da solução e se há disponibilidade de oxigênio para a reação catódica que é pelo processo de redução de oxigênio. Ambos os fatores podem reduzir a corrente galvânica para zero (Klassen e Roberge, 2008). Outra consideração é a probabilidade de uma diferença na resistência da solução entre os eletrodos do que em cima de cada eletrodo.

Quando a resistência da solução entre eletrodos é muito maior do que entre as regiões anódicas e catódicas em cada eletrodo, a união atual permanece dentro de cada eletrodo criando uma ponte, ou seja, um circuito ZRA. Neste caso, o anodo que corroeu é detectado eletronicamente. Um esquema de um circuito de medição da corrente entre dois eletrodos um ZRA é mostrado na figura 15.

A corrente eletrônica medida é equilibrada pela corrente iônica entre os eletrodos através do eletrólito. A Tensão no eletrólito entre os eletrodos segue equação de Laplace 34:

$$\nabla^2 V = 0 \quad (\text{Equação 34})$$

O padrão de gradiente de voltagem dependente da geometria entre os eletrodos com a magnitude dos gradientes de tensão em função da magnitude

da diferença de tensão global. A densidade de corrente, em qualquer ponto, depende da resistividade do eletrólito ( $\rho$ ), e gradiente de tensão,

$$i = \frac{1}{\rho} \nabla V \quad (\text{Equação 35})$$

Provavelmente o mais simples circuito ZRA já foi descrito por Baboian e Prew (1993). Além de uma fonte de alimentação e voltímetro, os dois únicos componentes eletrônicos são um amperímetro e um resistor. Um desenho esquemático do circuito é mostrado na figura 15. Os terminais de entrada são mantidos em zero, a diferença de potencial e a corrente necessária para fazer isso é proporcional à tensão entre as saídas. Com um resistor de 1 k $\Omega$ , 1 mA de corrente galvânica corresponderá 1 V entre os terminais de saída.

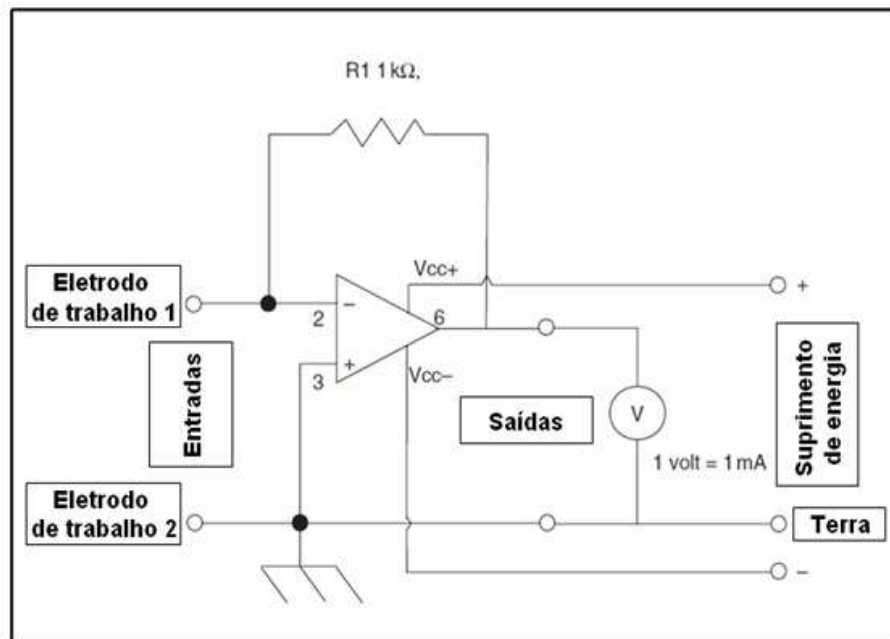


Figura 15: Desenho esquemático de montagem de um amperímetro de resistência nula ZRA (Klassen R. D., e Roberge P. R., 2008).

Segundo Moore e Byars (1990), a técnica de correntes galvânicas tem sido amplamente aplicada em sistemas de injeção de água onde a concentração de oxigênio dissolvido é uma preocupação fundamental. As leituras de uma sonda galvânica mostrarão um valor baixo e estável das correntes galvânicas enquanto o

nível de oxigênio dissolvido no produto que está fluindo for baixo. Esta corrente galvânica é dada em mA. O ingresso de oxigênio no sistema será indicado como um forte aumento na corrente galvânica, e no gráfico será mostrado como um pico nas leituras, até que o nível de oxigênio caia novamente. Assim, as sondas galvânicas monitoram qualitativamente a entrada de oxigênio no sistema (Silva *et al.*, 2007). A Figura 16 mostra um exemplo de gráfico de sonda de correntes galvânicas.

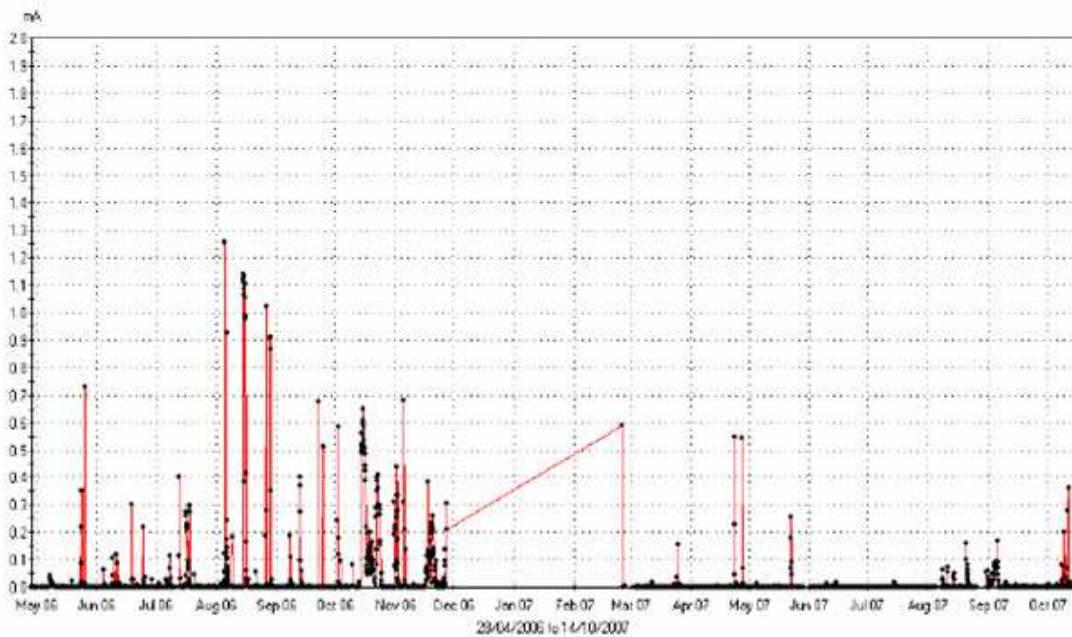


Figura 16: Exemplo de gráfico de sonda de correntes galvânicas em sistema de injeção de água do mar. No período de 27/12/2006 a 27/03/2007, a sonda esteve desligada, durante manutenção nas desaeradoras do sistema de injeção. Gráfico obtido do software Multitrend (Silva *et al.*, 2008).

### 2.9.6 Monitoramento da corrosão pelo método de resistência a polarização linear (LPR)

Jambo e Fosfano 2008, descreve que o método da resistência de polarização linear (LPR) se baseia nas reações de eletrodo durante pequenos intervalos de polarização e se presta à medição de taxas de corrosão em tempo real. É sabido que a densidade de corrente associada a uma pequena polarização do eletrodo é diretamente proporcional a taxa de corrosão deste eletrodo. Para um pequeno desvio do repouso ( $E_{corr}$ ), ou seja, a polarização de um eletrodo entre  $\pm 5$  a  $\pm 20$  mV, a densidade de corrente é definida como:

$$J_{CORR} = B / R_p \quad (\text{Equação 36})$$

Obs.: Como se pode verificar, o valor de B só pode ser obtido experimentalmente, ou seja, possui diferentes valores para sistemas eletroquimicamente diferentes.

Onde:  $J_{CORR}$  = corrente de corrosão; B = combinação dos coeficientes de Tafel anódico e catódico ( $b_a$ ,  $b_c$ ) e  $R_p$  = resistência de polarização ( $\text{ohm.cm}^2$ ), definida pela analogia à lei de Ohm, ou seja,  $R_p = \Delta E / \Delta I$  ou  $R_p = E_p / J_l$

$$B = (b_a * b_c) / [2,303(b_a * b_c)] \quad (\text{Equação 37})$$

O valor de  $R_p$  depende do valor da sobretensão,  $E_p$ , aplicada ao potencial de corrosão do metal. A densidade de corrente,  $J_L$ , é lida após esta polarização. Assim, temos a seguinte relação:

$$R_p = E_p / J_L \quad (\text{Equação 38})$$

A figura 17 representa o circuito equivalente da técnica de polarização linear. O valor da capacitância determina o tempo de carregamento em que a densidade de corrente alcança um valor constante,  $j$ , quando uma pequena diferença de potencial é aplicada entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar (contra-eletrodo). Na prática, este tempo pode variar de segundos a horas. É importante a determinação do valor da resistência da solução,  $R_s$ , quando esta se aproxima do valor de  $R_p$ . A determinação do valor da resistividade de solução aquosa pode ser comparada com a norma ASTM D -1125.



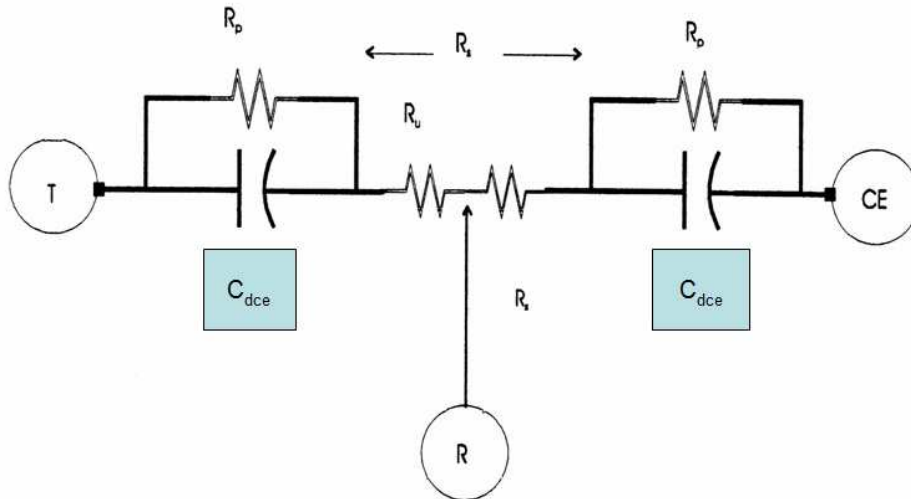


Figura 17: Circuito equivalente para o sensor de resistência de polarização linear.

Onde:

$R_p$  = Resistência de polarização;

$C_{dce}$  = Capacitância da dupla camada elétrica;

$R_s$  = Resistência da solução;

$R_u$  = Resistência não compensada entre os eletrodos de trabalho T e o de referência

R;

CE = Contra eletrodo.

Sensores compostos por dois eletrodos têm seus eletrodos de referência equidistantes uns dos outros e necessitam de circuitos eletrônicos especiais para a compensação da  $R_s$ . Em um meio com condutividade de moderada a alta, o efeito da  $R_s$ , contudo, não é significativo.

Existem sensores compostos de três eletrodos, que compensam  $R_s$  através da variação da distância entre os eletrodos de trabalho e de referência. Com esta aproximação, o efeito de  $R_s$  pode ser diminuído em até dez vezes, aumentando-se assim, os limites de utilização do sensor.

Sensores com dois eletrodos, munidos de circuitos para leituras de impedância eletroquímica com alta frequência de curtos-circuitos sobre a dce, também podem estimar a  $R_s$ , aumentando a sensibilidade dos sensores. De qualquer forma, existe um limite de compensação da  $R_s$ , acima do qual, em meios

de alta resistividade, o método de LPR não pode ser usado. A figura 18 mostra o limite de utilização deste tipo de sensor relacionando a taxa de corrosão com a condutividade do meio (Jambo e Fosfano 2008).

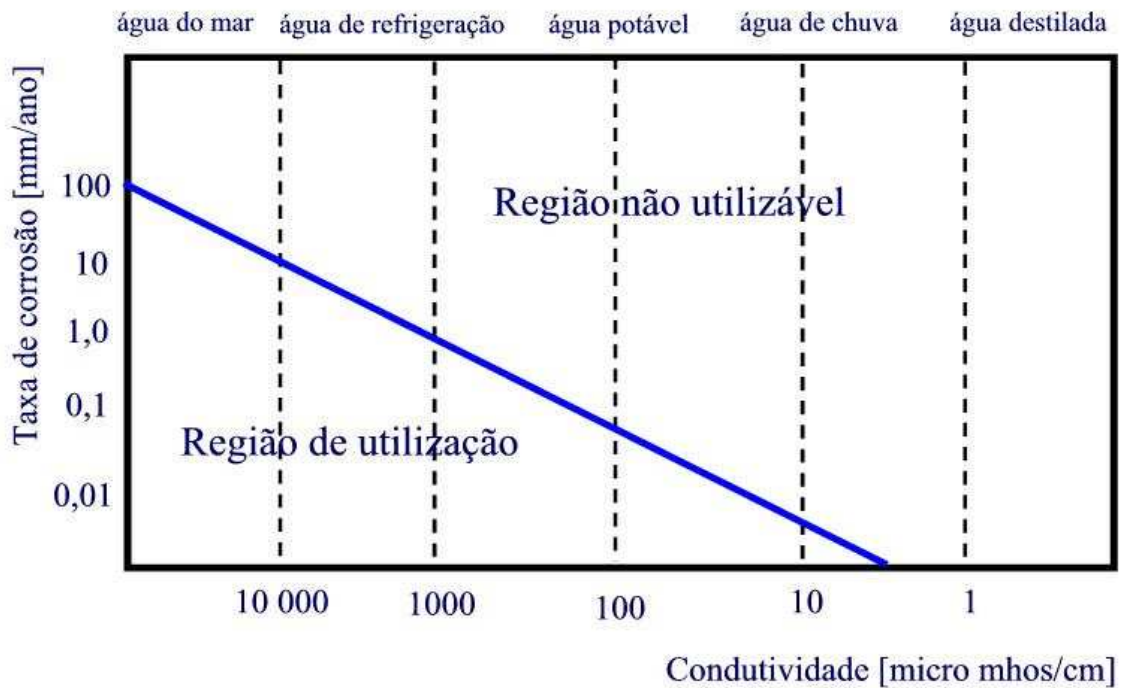


Figura 18: Limite de utilização do sensor LPR, levando em consideração o meio, a taxa de corrosão e a condutividade.

## 2.10 Instalações de sensores de corrosão em plantas de injeção de água

Como visto nesta dissertação, os sistemas que utilizam o aço carbono como material de construção podem se constituir em fonte de geração de sólidos em suspensão na água a ser injetada e, conseqüentemente, de deterioração de sua qualidade. Especificamente em sistemas de injeção de água, o programa de monitoração realizado em sistemas de injeção de água consta da medição periódica de parâmetros da água (pH,  $O_2$  dissolvido e residual de cloro), e na utilização de sensores para determinação da taxa de corrosão, podendo-se utilizar as técnicas de resistência à polarização linear (LPR), de resistência elétrica (ER) e cupom de perda de massa, ou na determinação on-line da corrente galvânica.

Estes sensores são instalados em tomadas de monitoramento conforme ilustra a Figura 19. Os mesmos são introduzidos nas tubulações em operação por meio de equipamentos especiais denominados “conjunto recuperador e válvula” (Simor e Novais, 2002).



Figura 19: Ilustração esquemática da monitoração de corrosão em sistema de injeção de água (Silva et al, 2007).

## 2.11 Análises de ferro solúvel e ferro total

Uma das formas de se determinar ferro em água é através da espectroscopia de absorção atômica. Este método permite não só a identificação de ferro total como ferro dissolvido e íons ferrosos solúveis,  $Fe^{+2}$  (ASTM, 2005).

A absorção atômica ocorre quando um átomo absorve energia na forma de radiação eletromagnética em um comprimento de onda específico e é elevado a um estado excitado. O espectro de absorção atômica de um elemento consiste de uma série de linhas de ressonância, iniciando com o estado estável e terminando em vários estados excitados. Usualmente a transição entre o estado estacionário e o primeiro estado excitado é a linha com a mais forte absorvidade, e é a linha usualmente usada (Shugar e Dean, 1989).

Transições entre o estado estável e os estados excitados ocorrem somente quando a radiação incidente da fonte é exatamente igual à frequência específica de

transição. Parte da energia da radiação incidente  $P_0$  é absorvida. A radiação transmitida  $P$  é dada por:

$$P = P_0 * e^{-(k\nu*b)} \quad \text{(Equação 39)}$$

Onde  $k\nu$  é o coeficiente de absorção do elemento analítico e  $b$  é o comprimento padrão horizontal da radiação emitida através da chama. A absorção atômica é determinada pela diferença na potência da linha ressonante na presença e ausência de átomos na chama.

A quantidade de energia absorvida de um feixe de radiação no comprimento de onda de uma linha ressonante aumentará tanto quanto o número de átomos do elemento selecionado no padrão de luz aumenta. A relação entre a quantidade de luz absorvida e a concentração da amostra presente na amostra pode ser determinada. Concentrações desconhecidas nas amostras são determinadas pela comparação da quantidade de radiação que eles absorvem pela radiação absorvida conforme padrões. A leitura do instrumento pode ser calibrada para que o visor mostre as concentrações das amostras diretamente (Shugar e Dean, 1989).

A análise do teor de ferro em água é dificultada pelas várias combinações das formas químicas e físicas nas quais o ferro pode existir: ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ), férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ou ambos; em suspensão, coloidal ou precipitado. Sob condições redutoras, o ferro existe no estado ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Na ausência de complexantes (Wollynec, 2003), o íon férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) não é significativamente solúvel a não ser que o pH seja muito baixo. Caso seja exposto ao ar ou a substâncias oxidantes, o íon ferroso é prontamente oxidado ao estado férrico, podendo hidrolisar-se para formar o composto insolúvel óxido de ferro hidratado. Por causa desta instabilidade as amostras devem ser preservadas em ácido nítrico com pH 2 ou menos, logo após a coleta. No caso da determinação de ferro solúvel a amostra deve ser filtrada através de membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  antes da acidificação (ASTM - *American Society for Testing and Materials*, 2005).

## 2.12 Técnicas de análise de superfície para entendimento do fenômeno e mecanismos da corrosão - DRX

As amostras de resíduos depositados nos filtros foram submetidas à difração de raios X (DRX) para identificação dos compostos formados a partir da oxidação de metais em contato com a água, compostos orgânicos provenientes do óleo e compostos inorgânicos provenientes da precipitação (sendo mais comumente encontrados (carbonato de cálcio e de sódio, sulfato de bário e de estrôncio, sulfeto de ferro e de silício e óxidos de ferro). Para a realização desta análise, utilizou-se o difratômetro de raios X do laboratório de Materiais do LAMAV/CCT/UENF (Figura, 20), equipamento XRD700 modelo da SHIMADZU, com radiação Cu-K $\alpha$ , com 40 kV e 110 mA. A varredura  $2\theta$  variando entre os ângulos de 20° a 100°. As amostras foram analisadas e os resultados cujos difratogramas foram comparados com valores tabelados pelo JCPDS (Joint Comitee of Powder Diffraction Standards).

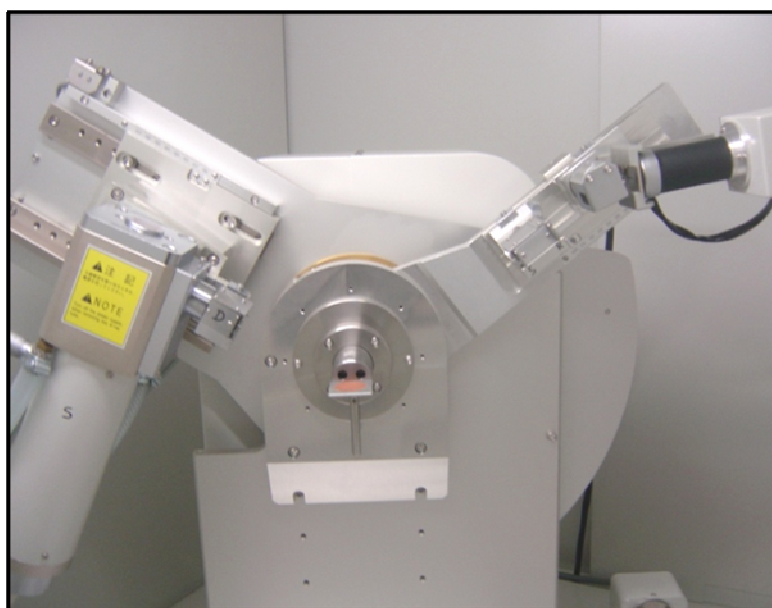


Figura 20: DRX – equipamento SHIMADZU, modelo XRD700

Segundo Brundle *et al* (1992) a técnica de difração por raios X permite o estudo de estruturas cristalinas, permitindo o entendimento referente aos arranjos atômico e molecular em sólidos. A difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos regularmente espaçados, que são capazes de espalhar a onda, e têm espaçamentos que são comparáveis em magnitude ao comprimento de onda. Além disso, difração é uma consequência de correlações físicas específicas que são

estabelecidas entre 2 ou mais ondas que foram espalhadas pelos obstáculos. Um exemplo de manifestação de difração é mostrado na Figura 9.

Uma técnica comum de difração emprega uma amostra em pó ou policristalina consistindo de muitas partículas finas e randomicamente orientadas que são expostas à radiação-X monocromática. Cada partícula do pó é um cristal, e a existência de um grande número deles com orientações randômicas assegura que algumas partículas estão apropriadamente orientadas de tal maneira que todo conjunto de planos cristalográficos possíveis estarão disponíveis para difração.

O difratômetro é um aparelho usado para determinar os ângulos nos quais a difração ocorre para amostras em pó. Suas características estão representadas esquematicamente na Figura 21. A amostra S na forma de uma placa plana é suportada de maneira que rotação ao redor do eixo denominado  $\theta$  seja possível. Este eixo é perpendicular ao plano da página. O feixe de raios-X monocromático é gerado no ponto T e as intensidades dos feixes difratados são detectadas com um contador denominado C na Figura 22. A amostra, a fonte dos raios-X, e o contador são todos co-planares (Callister Jr., 2003).

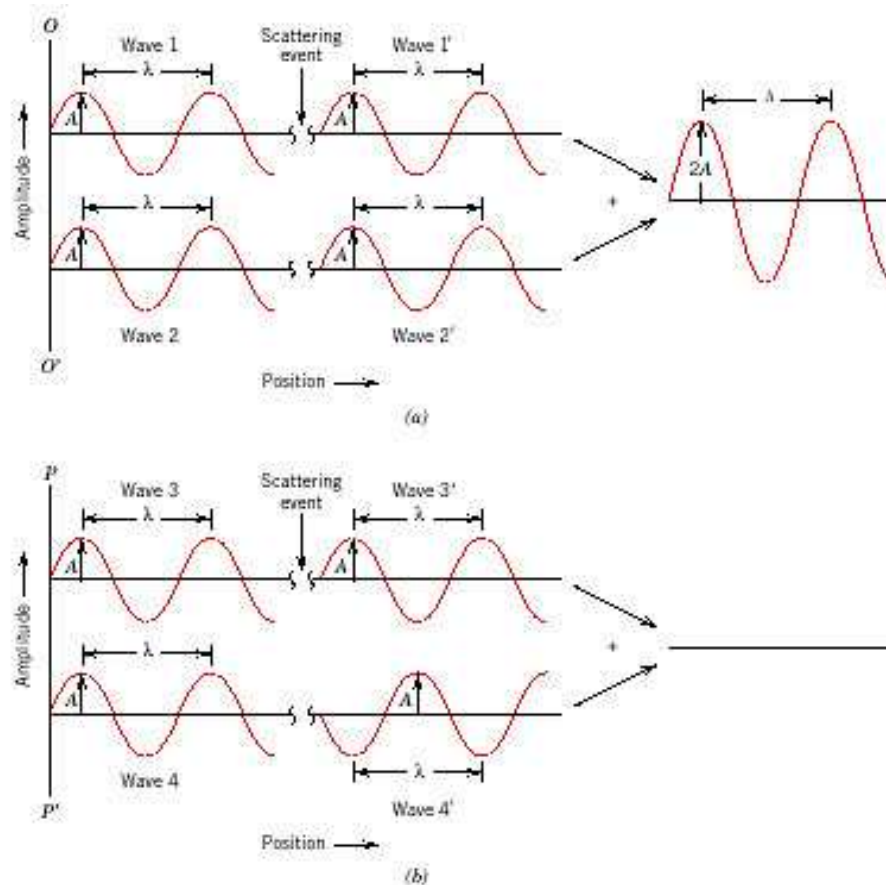


Figura 21: (a) Demonstração de como 2 ondas (denominadas 1 e 2) que têm o

mesmo comprimento de onda e que remanescem em fase após o espalhamento (ondas 1' e 2') se interferem de modo mutuamente construtivo. As amplitudes das ondas espalhadas se somam na onda resultante. (b) Demonstração de como 2 ondas (denominadas 3 e 4) que tem o mesmo comprimento de onda e que se tornam fora de fase após o evento de espalhamento (ondas 3' e 4') se interferem mutuamente de modo destrutivo. As amplitudes das 2 ondas espalhadas se cancelam mutuamente (Callister Jr., 2003).

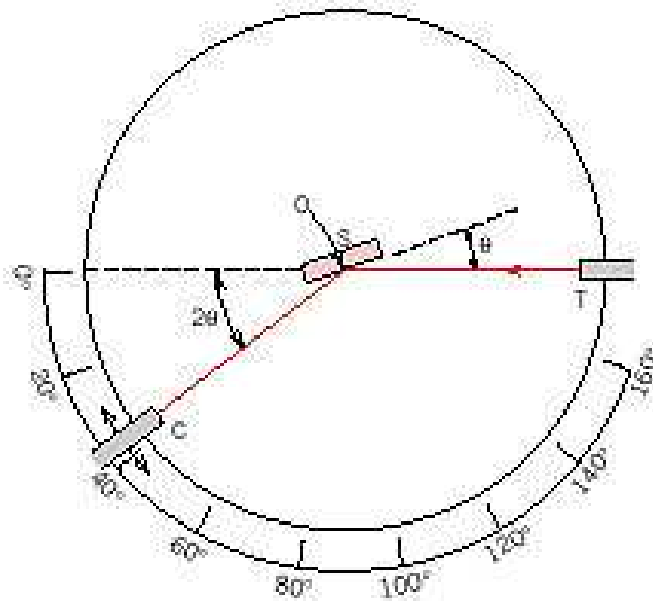


Figura 22: Diagrama esquemático de um difratômetro de raios-X, T = fonte de raios-X, S = amostra, C = detetor, e O = o eixo ao redor do qual a amostra e o detetor fazem a rotação (Callister Jr., 2003).

O contador é montado num carro móvel que pode também ser girado ao redor do eixo O. Sua posição angular em termos de  $2\Theta$  é marcada numa escala graduada. O carro e a amostra estão mecanicamente casados de tal maneira que uma rotação da amostra através  $\Theta$  é acompanhada por uma rotação  $2\Theta$  do contador; isto assegura que os ângulos de incidência e de reflexão sejam mantidos iguais entre si. Colimadores estão incorporados dentro do caminho do feixe a fim de produzir um feixe bem definido e focado. Utilização de um filtro fornece um feixe praticamente monocromático (Callister Jr., 2003). Um exemplo de padrão de difratograma de produtos de corrosão em interior de duto de distribuição de água é mostrado Figura 23.

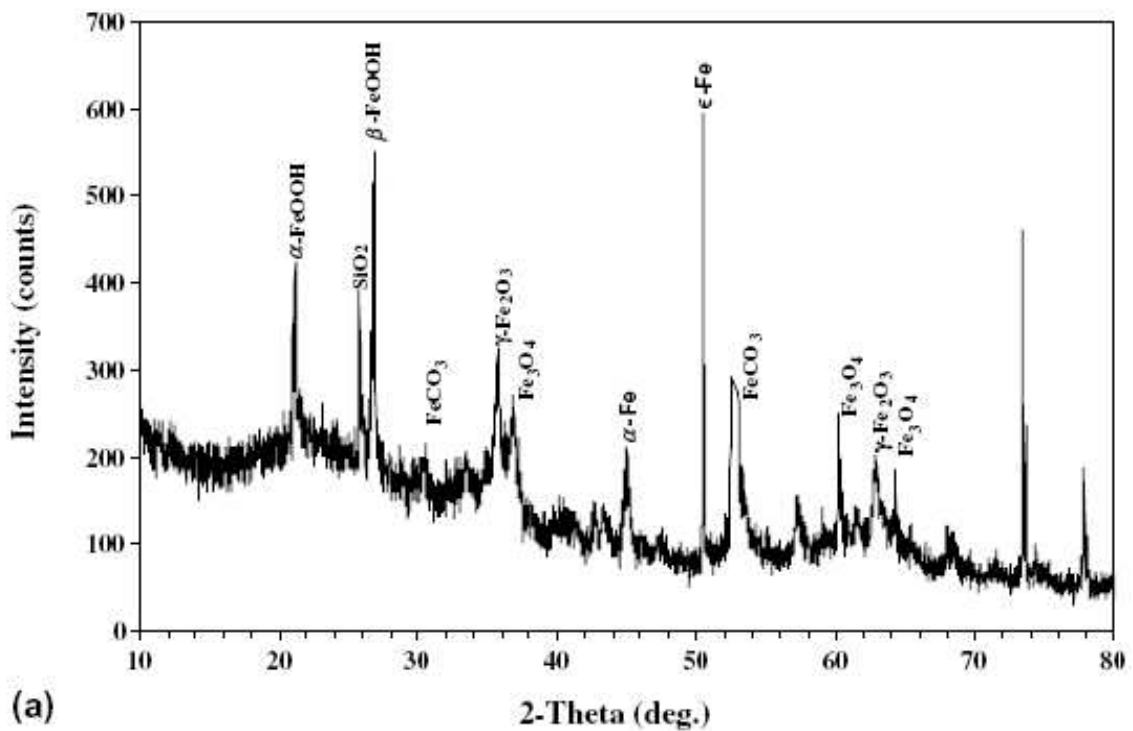


Figura 23: Padrão de difração de produtos de corrosão em interior de duto de distribuição de água (Tang et al., 2006).

### 2.13 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para a obtenção da análise morfológica das amostras e também para ratificar a identificação de elementos químicos apresentados nas mesmas. O equipamento utilizado foi SSX555O (Figura: 24), modelo Shimadzu, acoplado com um sistema de análise espectroscópica de energia dispersiva (EDS).

As amostras foram analisadas 02 amostras de cada tipo de água, uma coletada antes do início do experimento e outra ao final do experimento, obtida da mesma forma que as utilizadas para difração de raios-X. Antes de serem colocadas na porta-amostra, elas foram secas em estufa, a uma temperatura de aproximadamente 70° C para secagem. Após esse procedimento, as amostras foram colocadas em um porta-amostra recoberto com fita de carbono, em seguida, o porta-amostra e as amostras foram metalizados com ouro e guardados em um dessecador até serem analisadas.



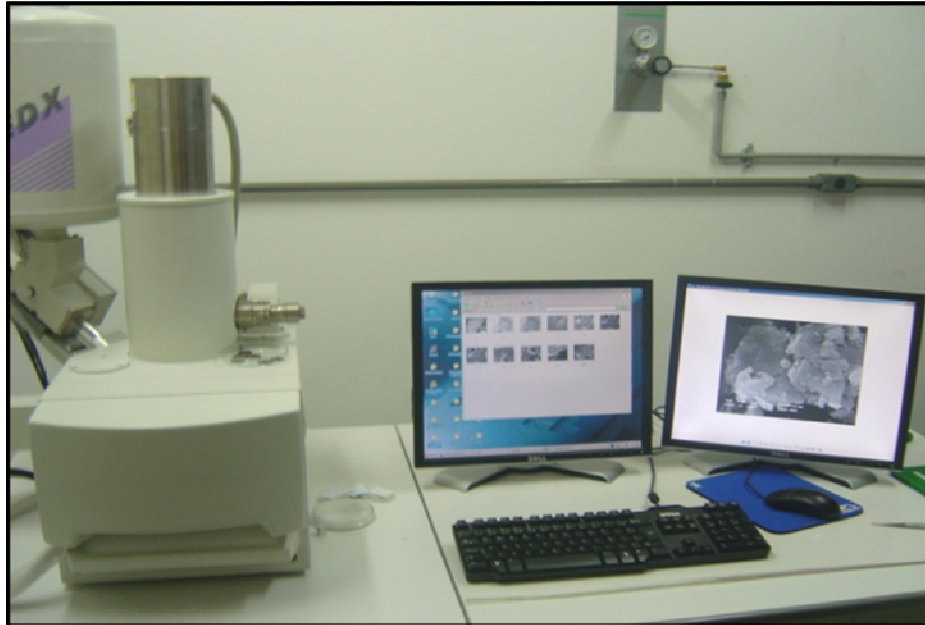


Foto 24: MEV equipamento Shimadzu, modelo SSX550

### CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

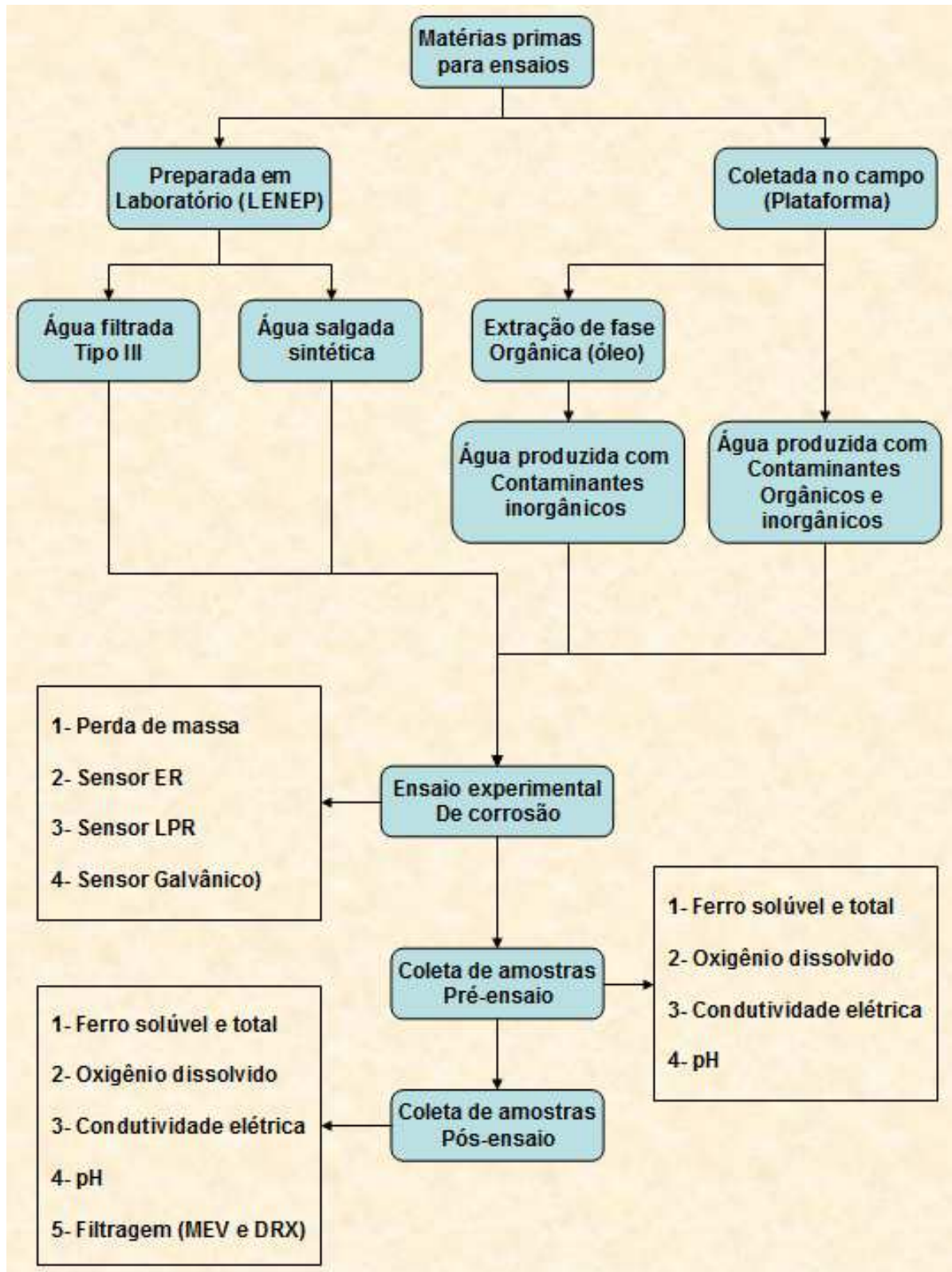


Figura 25: Fluxograma das etapas experimentais

### 3.1 Sistema de filtração da água

Os meios utilizados nesta dissertação foram preparados a partir de água destilada deionizada (água tipo III) obtida no sistema de filtração Millipore Direct Q ilustrado na Figura 26 e localizado no Laboratório de Fluidos do LENEP. No caso da água salina foi adicionado sal na mesma concentração de uma água produzida típica (35 g/L de NaCl) para isso foi pesado previamente em balança analítica. A água produzida foi coletada no campo e um inventário passou pelo processo de extração da fase orgânica por solvente, a água tipo III é adequada para a maior parte do trabalho laboratorial de química úmida e de preparação de soluções reagentes (ISO – *International Organization for Standardization*, 1987). No Millipore é obtida por destilação simples seguida pela passagem da água por resinas trocadoras.



Figura 26: Fotografia do sistema de filtração da água – Millipore Direct-Q, para preparação de água filtrada tipo III.

### 3.2 Célula de corrosão

As Figuras 27 e 28 mostram a célula de corrosão, localizada no Laboratório de Fluidos do LENEP, com os principais componentes operacionais. A célula é dotada de bomba centrífuga, controladores de vazão e temperatura, e locais para instalação dos sensores e cupons de corrosão. A capacidade é de 7,6 litros e

temperatura máxima de operação de 80°C. A mesma foi adaptada para os ensaios utilizando água como fluido principal, operando em circuito fechado. Periodicamente foi realizada limpeza em todo sistema a fim de evitar acúmulo de produtos de corrosão. A célula de corrosão também é dotada de ponto de amostragem onde foram coletadas amostras para medidas de pH, oxigênio, contagem de partículas e análises de ferro total e solúvel.

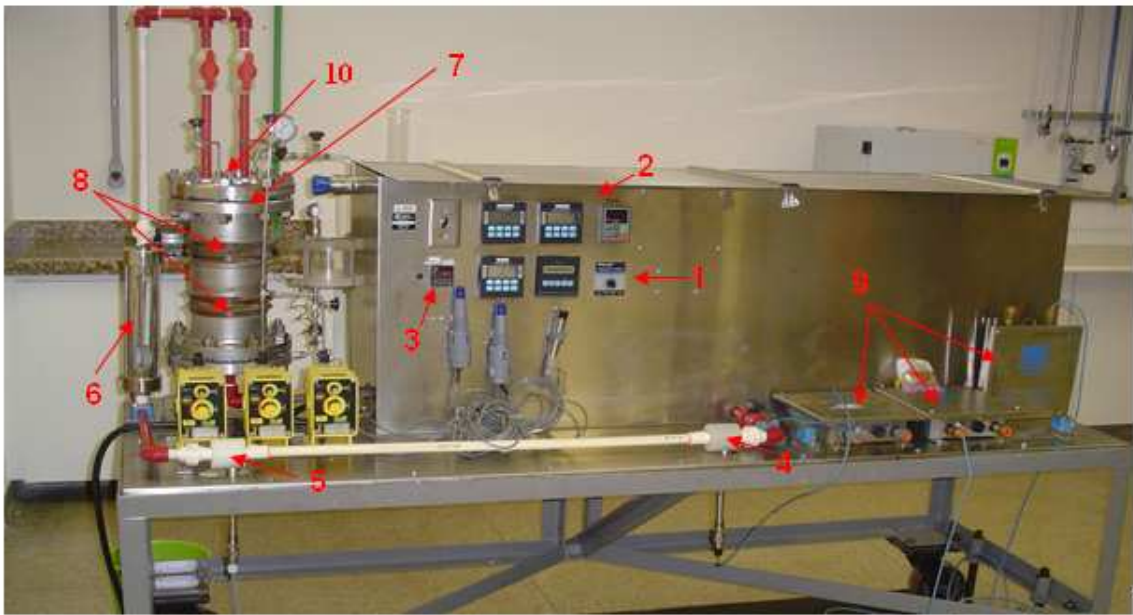


Figura 27: Célula de corrosão, visão frontal mostrando vaso reservatório, pontos para instalação de cupons, sensores e controladores de vazão e temperatura.

Principais componentes operacionais:

1. Controlador de rotação da bomba centrífuga (rpm)
2. Indicador de velocidade (m/s)
3. Controlador/ indicador de temperatura
4. Sensor LPR (Resistência a polarização linear)
5. Sensor de resistência elétrica
6. Alojador dos corpos de prova
7. Reservatório da célula de corrosão
8. Aquecedores
9. Armazenadores de dados das sondas de corrosão
10. Sensor Galvânica

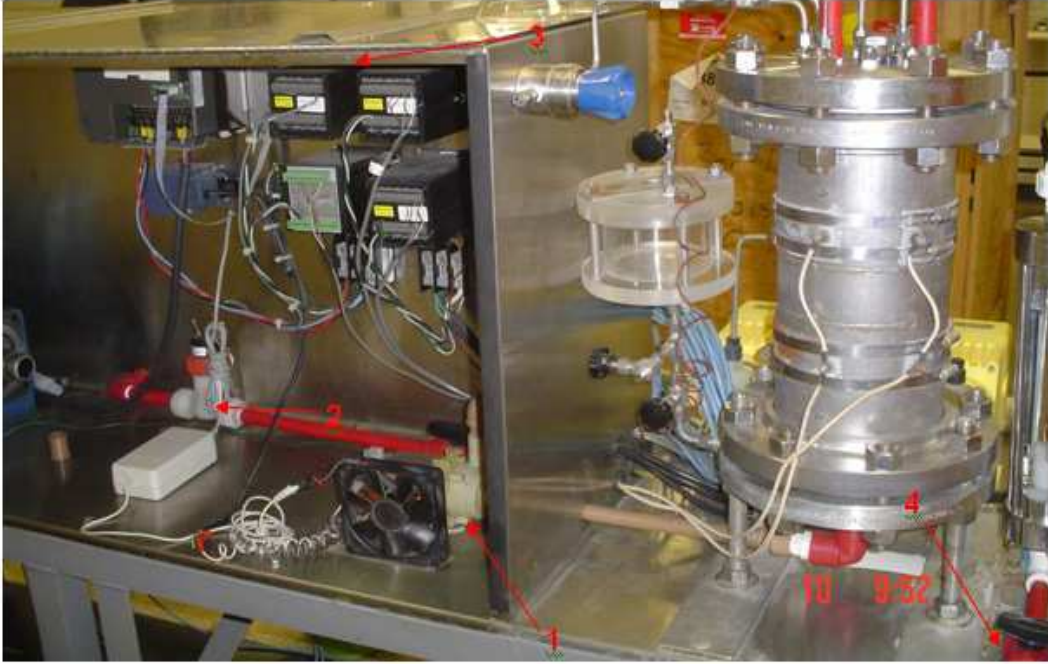


Figura 28: Célula de corrosão, visão da parte traseira mostrando bomba centrífuga e parte elétrica dos controladores / medidores.

Principais componentes periféricos:

- 1- Bomba centrífuga (adaptada de lava louça)
- 2- Medidor de velocidade de fluxo
- 3- Componentes dos indicadores / controladores
- 4- Ponto de amostragem.

### 3.3 Cupons de corrosão

A Figura 29 mostra o tipo de cupom usado na célula de corrosão. A cada ensaio foram instalados três cupons, conforme ilustra a Figura 30. Os mesmos foram pesados em uma balança de precisão com 4 casas decimais e identificados antes da exposição.

1



2



3



Figura 29: Fotos dos tipos de corpos de prova utilizado na célula de corrosão durante ensaios, antes da exposição ao fluido (1), com produtos de corrosão aderido (2) e corroído após decação química para retirada dos resíduos de corrosão (3).



Figura 30: Foto dos corpos de prova antes de instalados na célula de corrosão.

Cada corpo de prova tem 160 mm de altura, 22 mm de largura, 3 mm de espessura e um furo de 12 mm de diâmetro centralizado em relação à largura e com

o centro distante 13,5 mm da extremidade mais próxima. Em função da instalação na célula de corrosão, os cupons laterais ficam com 7834 mm<sup>2</sup> de área total exposta, enquanto o cupom central com 7406 mm<sup>2</sup>, totalizando uma área média de 7691 mm<sup>2</sup> por corpo de prova.

Ao final de cada ensaio, depois de retirados e fotografados, os cupons eram imediatamente colocados em embalagens VCI (*Volatile Corrosion Inhibitors*) a fim de cessar processo corrosivo após a exposição ao meio. Estas embalagens estão ilustradas na Figura 31.

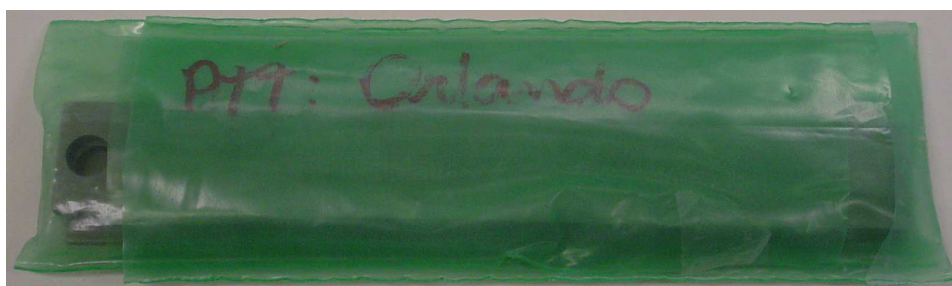


Figura 31: Fotos dos cupons em embalagens com VCI.

Uma balança analítica, com precisão de quatro casas decimais, fornece o peso do cupom após os ensaios e limpeza dos resíduos aderidos, já que os mesmos são pesados previamente, esta diferença de massa (inicial e final) resultará na taxa de corrosão.

A limpeza dos resíduos foi feita através de um processo de decapagem química, onde os cupons são imersos em uma solução de Clarke (1 Litro de ácido clorídrico, 20 gramas de trióxido de antimônio e 50 gramas de cloreto estanhoso) até a remoção dos resíduos aderidos. Ao mesmo tempo é inserido um cupom testemunha, com as mesmas dimensões do cupom exposto durante a decapagem, para medir a perda de massa provocada pela solução decapante. Esta perda de massa deve ser adicionada à massa final do cupom exposto (ASTM, 1999).

### 3.4 Ferro solúvel e ferro total

As análises de ferro total e solúvel foram realizadas no Laboratório de Fluidos da Bacia de Campos. A caracterização foi pelo método de teste padrão para elementos na água por espectroscopia de absorção atômica, de acordo com a

Norma ASTM D1068 (2005). As amostras para análises de ferro foram coletadas inicialmente antes de abastecer a célula e outra ao final do experimento.

### 3.5 Sensores de corrosão

Na célula de corrosão foram instalados 03 sensores, um de resistência elétrica, que mede a taxa de corrosão, um de polarização linear que também mede a taxa de corrosão, porém de forma indireta e outro galvânico, que indica a entrada de substâncias potencialisadoras do eletrólito que em nosso caso seria o oxigênio dissolvido. Os três modelos de sensores estão ilustrados na Figura 32.

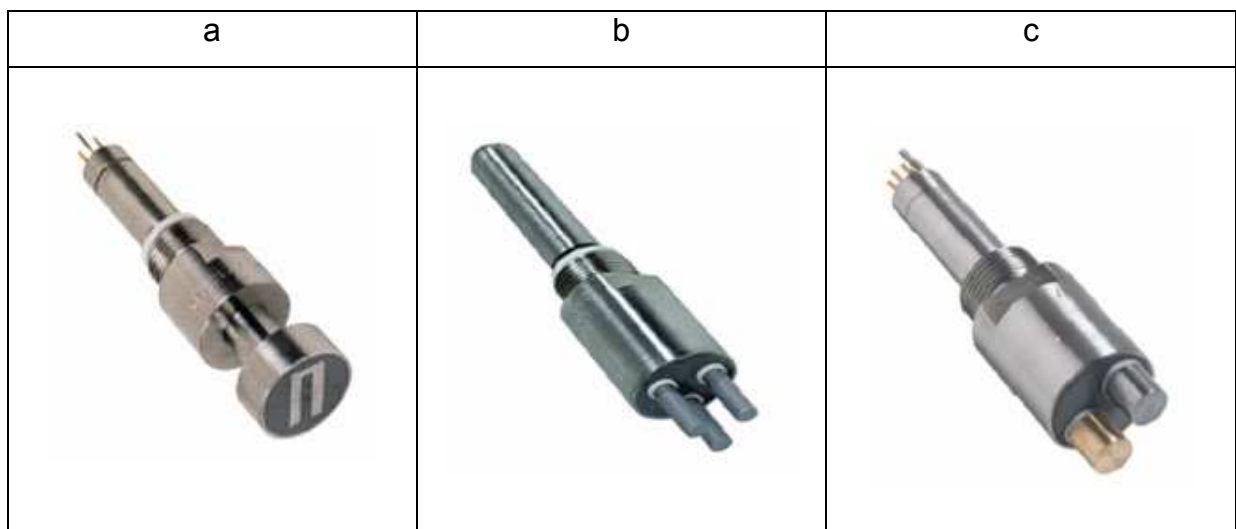


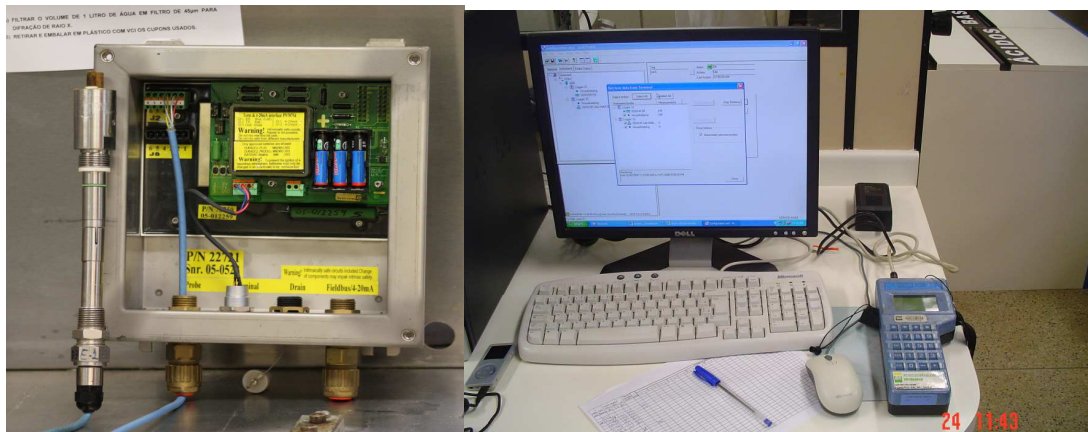
Figura 32: Sensores de corrosão, a) Sensor de resistência elétrica (ER), b) Sensor de resistência a polarização linear (LPR) e c) Sensor Galvânico ou amperímetro de resistência nula.

As informações dos sensores são enviadas para um armazenador de dados, Corrlog com capacidade para armazenar até 1500 dados, podendo estas serem realizadas até de 1 em 1 minuto, posteriormente estes dados são descarregados em um coletor e deste para transferido para um microcomputador onde está instalado o software para tratamento dos dados. As Figuras 33, 34 ilustram estes passos.





Figura 33: Coletor de dados



(a)

(b)

Figura 34: (a) Armazenador de dados dos sensores de corrosão e (b) transferência das informações do coletor de dados para software de tratamento dos dados dos sensores de corrosão.

Em todos os ensaios as leituras da perda de espessura do elemento sensor serão obtidas a cada 05 minutos totalizando uma média de 576 por experimento.

A taxa de corrosão instantânea será calculada levando em consideração 12 leituras, ou seja, intervalo de 1 hora.

### 3.6 Meios utilizados

A etapa de preparação dos meios será realizada no Laboratório de Reservatório e Química Inorgânica do LENEP, conforme ilustrado no fluxograma das etapas experimentais, Figura 25.

### **3.6.1 Água destilada tipo III**

As etapas para execução do ensaio foram:

1. Obter a partir do destilador quantidade de água suficiente para realização dos ensaios (20 Litros);
2. Calibrar o analisador de oxigênio, o condutivímetro e pHmetro;
3. Coletar uma amostra de 2 litros de água depois do inventário pronto para as seguintes análises iniciais: 02 frascos de 0,1L para análise de ferro solúvel e ferro total e 01 frasco de 0,5L para análises de oxigênio dissolvido, pH e condutividade;
4. Abastecer a célula de corrosão com a água preparada;
5. Ligar célula de corrosão e registrar às seguintes variáveis: temperatura, vazão e nível por 48 horas ininterruptas.
6. Coletar a cada 04 horas 01 frasco de 0,5L para análise de oxigênio dissolvido, condutividade e pH;
7. Coletar ao final do ensaio uma amostra de 2 litros de água para as seguintes análises finais: 1 litro para filtragem em (filtro 45  $\mu$ m) para análise de MEV e DRX, 02 frascos de 0,1L para análise de ferro solúvel e ferro total, 01 frasco de 0,5L para análises de oxigênio dissolvido, pH e condutividade.

### **3.6.2 Água salgada sintética preparada em laboratório**

As etapas para execução do ensaio foram:

1. Obter a partir do destilador quantidade de água suficiente para realização dos ensaios (20 litros);
2. Preparar 20 Litros de água do mar sintética adicionando cloreto de sódio considerando uma salinidade de 35. Isto significa que para cada litro de água deverão ser adicionados 35 gramas de cloreto de sódio;
3. Calibrar o analisador de oxigênio, o condutivímetro e pHmetro;
4. Coletar uma amostra de 2 litros de água depois do inventário pronto para as seguintes análises iniciais: 02 frascos de 0,1L para análise de ferro solúvel e ferro total e 01 frasco de 0,5L para análises de oxigênio dissolvido, pH e condutividade;
5. Abastecer a célula de corrosão com a água preparada;

6. Ligar célula de corrosão e registrar às seguintes variáveis: temperatura, vazão e nível por 48 horas ininterruptas.
7. Coletar a cada 04 horas 01 frasco de 0,5L para análise de oxigênio dissolvido, condutividade e pH;
8. Coletar ao final do ensaio uma amostra de 2 litros de água para as seguintes análises finais: 1 litro para filtragem em (filtro 45  $\mu\text{m}$ ) para análise de MEV e DRX, 02 frascos de 0,1L para análise de ferro solúvel e ferro total, 01 frasco de 0,5L para análises de oxigênio dissolvido, pH e condutividade.

### **3.6.3 Água produzida de campo petrolífero com contaminantes inorgânicos**

As etapas para execução do ensaio foram:

1. Obter do campo de petróleo off shore quantidade suficiente de água para realização dos ensaios (20 litros);
2. Utilizar recipientes plásticos para não haver contaminação da água por óxido de ferro após coleta;
3. Fazer a extração da fase orgânica com solvente;
4. Calibrar o analisador de oxigênio, o condutivímetro e pHmetro;
5. Coletar uma amostra de 2 litros de água depois do inventário pronto para as seguintes análises iniciais: 02 frascos de 0,1L para análise de ferro solúvel e ferro total e 01 frasco de 0,5L para análises de oxigênio dissolvido, pH e condutividade;
6. Abastecer a célula de corrosão com a água preparada;
7. Ligar célula de corrosão e registrar às seguintes variáveis: temperatura, vazão e nível por 48 horas ininterruptas.
8. Coletar a cada 04 horas 01 frasco de 0,5L para análise de oxigênio dissolvido, condutividade e pH;
9. Coletar ao final do ensaio uma amostra de 2 litros de água para as seguintes análises finais: 1 litro para filtragem em (filtro 45  $\mu\text{m}$ ) para análise de MEV e DRX, 02 frascos de 0,1L para análise de ferro solúvel e ferro total, 01 frasco de 0,5L para análises de oxigênio dissolvido, pH e condutividade.

### **3.6.4 Água salgada de campo petrolífero com contaminantes orgânicos e inorgânicos**

As etapas para execução do ensaio foram:

1. Obter do campo de petróleo off shore quantidade suficiente de água para realização dos ensaios (20 litros);
2. Utilizar recipientes plásticos para não haver contaminação da água por óxido de ferro após coleta;
3. Calibrar o analisador de oxigênio, o condutivímetro e pHmetro;
4. Coletar uma amostra de 2 litros de água depois do inventário pronto para as seguintes análises iniciais: 02 frascos de 0,1L para análise de ferro solúvel e ferro total e 01 frasco de 0,5L para análises de oxigênio dissolvido, pH e condutividade;
5. Abastecer a célula de corrosão com a água preparada;
6. Ligar célula de corrosão e registrar às seguintes variáveis: temperatura, vazão e nível por 48 horas ininterruptas.
7. Coletar a cada 04 horas 01 frasco de 0,5L para análise de oxigênio dissolvido, condutividade e pH;
8. Coletar ao final do ensaio uma amostra de 2 litros de água para as seguintes análises finais: 1 litro para filtragem em (filtro 45  $\mu$ m) para análise de MEV e DRX, 02 frascos de 0,1L para análise de ferro solúvel e ferro total, 01 frasco de 0,5L para análises de oxigênio dissolvido, pH e condutividade.

### **3.7 Ensaio laboratoriais**

Esta etapa e as demais subseqüentes estão ilustradas na Figura 25.

### **3.8 Análises preliminares**

Esta etapa também será realizada no Laboratório de fluídos do LENEP, Antes do início dos testes na célula de corrosão deverá ser executadas as seguintes atividades:

1. Pesar previamente os 03 corpos de prova em balança de precisão com no mínimo 4 casas decimais, registrar em planilha o número e a massa inicial;
2. Medir os teores de oxigênio dissolvido;
3. Medir o pH;
4. Medir a condutividade elétrica da água;
5. Instalar as sondas de resistência elétrica, resistência a polarização linear e corrente galvânica;

### 3.9 Simulação utilizando a célula de corrosão

Abaixo segue tabela 7 que compara os dados operacionais da célula de corrosão e um sistema de re-injeção de água típico de uma plataforma. A duração de cada ensaio será de 48 horas.

*Tabela 6: Dados operacionais da célula de corrosão e de sistema de reinjeção de água produzida típico do campo analisado.*

	Célula de corrosão	Sistema de injeção de água produzida típico
Local	LENEP	Bacia de Campos
Temperatura (°C)	25	40
Velocidade (m/s)	0,3	3,1
Pressão (kgf/cm <sup>2</sup> )	3 a 5	100
Tempo de operação	48 horas	03 anos

### 3.10 Acompanhamento dos parâmetros

As taxas de corrosão da sonda de resistência elétrica, de resistência a polarização linear e os resultados da sonda de corrente galvânica são gerados automaticamente a cada 5 minutos para fins de comparação com a condutividade elétrica medida e a taxa de corrosão final dos corpos de prova.

Os teores de oxigênio dissolvido e pH são monitorados 6 vezes ao dia, já que os meios não sofrem alterações significativas destas variáveis.

### **3.11 Análise de ferro**

Durante o ensaio será retirada 02 amostras para envio ao Laboratório de Fluídos da Bacia de Campos, para análise de ferro solúvel e ferro total. As amostras devem ser encaminhadas imediatamente após o ensaio.

### **3.12 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Antes e após cada ensaio, será filtrado o volume de 01 litro do tipo de água experimentado, o filtro passa pela análise de MEV a fim de qualificar e quantificar os elementos sólidos impregnados.

### **3.13 Análise por difração de raio X (DRX)**

Antes e após cada ensaio, é filtrado o volume de 01 litro do tipo de água experimentado, o filtro passa pela análise de (DRX) a fim de identificar quais os tipos de composto.

## CAPÍTULO 4: RESULTADOS

A seguir são apresentados e comentados os resultados da presente dissertação seqüenciado conforme fluxograma da figura 35.

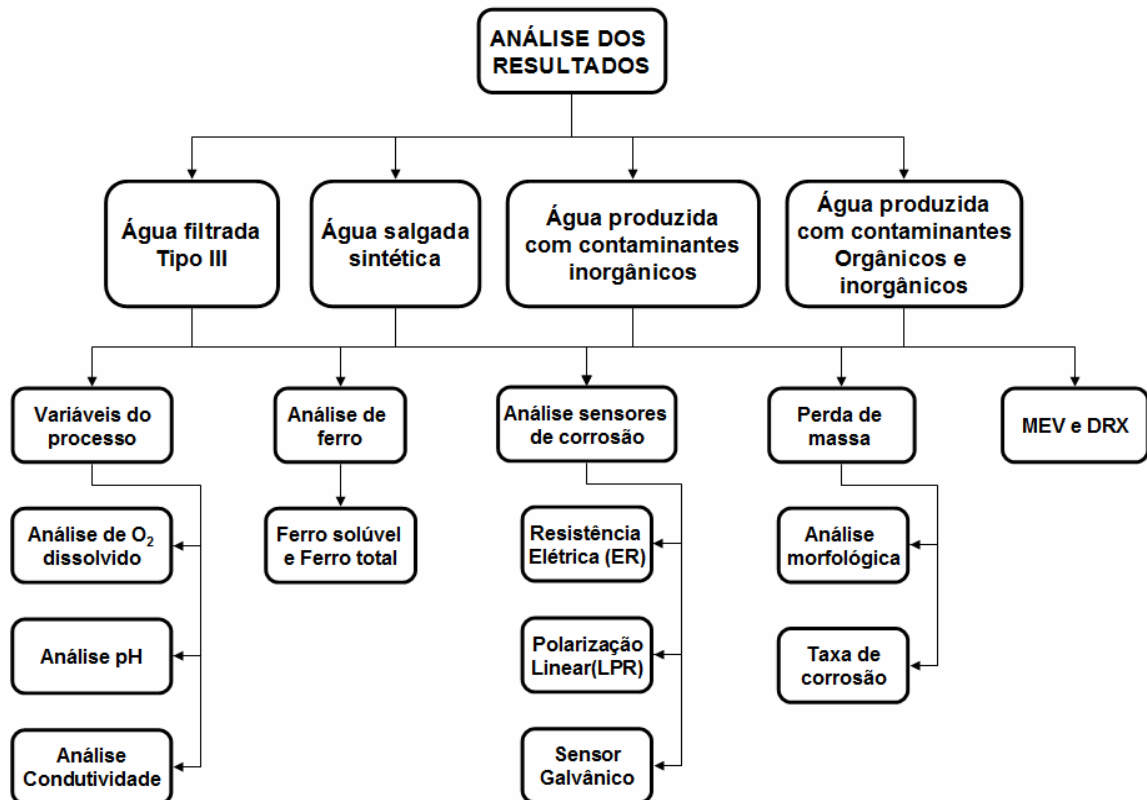


Figura 35: Fluxograma da etapa analítica

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o ensaio experimental em célula de corrosão adaptada e instalada no laboratório de fluidos e de química inorgânica do (LENEP) da Universidade Estadual do Norte Fluminense em Macaé, as análises de ferro solúvel e ferro total foram realizadas no laboratório de fluidos também em Macaé.

As análises dos corpos de prova ou cupons de corrosão (corrosion coupons) foram realizadas no LENEP de acordo com a norma NACE RP 0775 de 2005.

As amostragens de resíduos sólidos para caracterização foram realizadas antes e após os experimentos, por meio de filtragem a vácuo e posterior secagem em estufa a temperatura controlada de 75° C.

As análises por MEV e DRX foram realizadas no laboratório de materiais avançados (LMAV) da Universidade Estadual do Norte Fluminense em Campos.

#### 4.1 Análise e discussão dos resultados utilizando água destilada tipo III

O volume de fluido utilizado foi de 7,7 Litros, a temperatura do fluido medida durante o experimento variou entre 23,1 e 24,1 °C, vazão calculada aproximada de 0,8 m<sup>3</sup>/hora e a pressão considerada como atmosférica já que não havia instrumento preciso o suficiente para medir pressões tão baixas, além disso, a influência seria desprezível nos resultados.

##### 4.1.1 Influência das variáveis do processo na taxa de corrosão

Para efeito de comparação com os dados dos sensores de corrosão (ER, LPR e Galvânico), foram realizadas 12 análises com periodicidade de 04 horas, os resultados estão registrados no gráfico da figura 36.

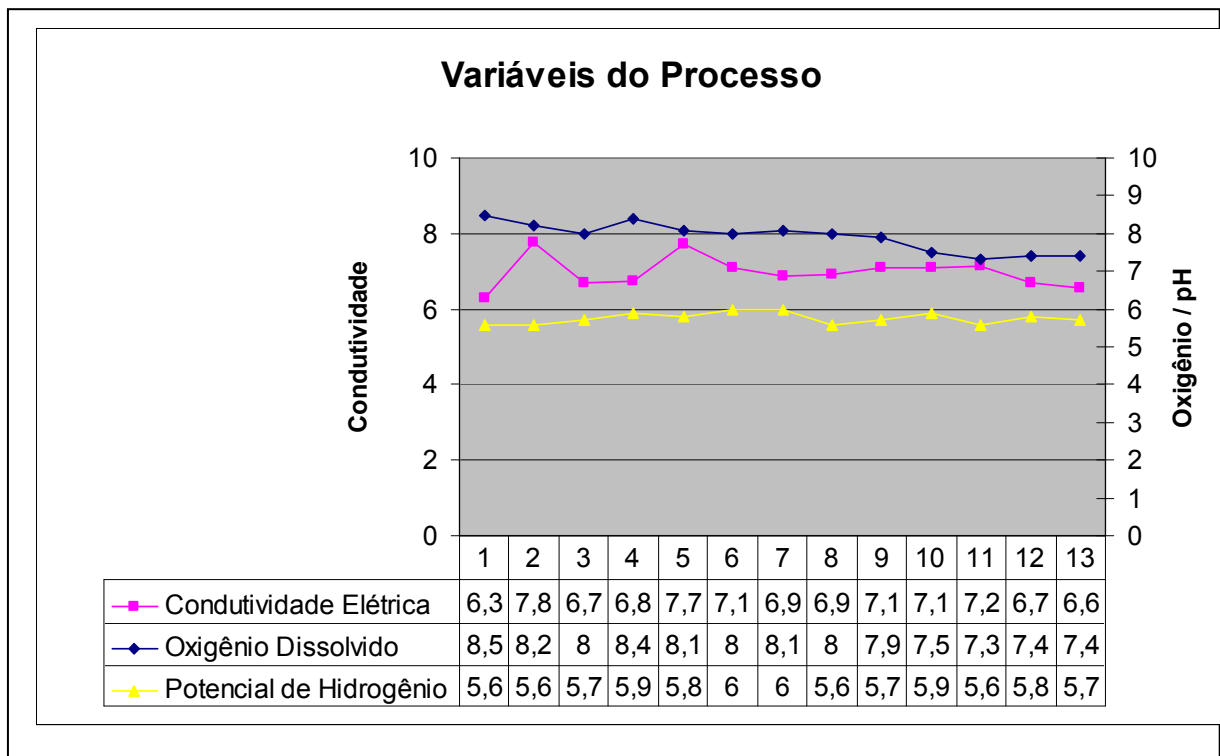


Figura 36: Gráficos das variáveis de processo influentes na taxa de corrosão



A análise dos parâmetros físico-químicos apresentou resultados coerentes, Cerqueira *at al.* 2010, durante testes de condutividade a 20°C para vários tipos de água mediu em laboratório um valor de 7,87  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para água destilada. De acordo com gráfico da figura 36: a condutividade elétrica obteve uma média de 6,9  $\mu\text{S}/\text{cm}$  demonstrando baixa condutividade o que era esperado, por se tratar de uma água destilada e teoricamente pura.

Porém nota-se na análise de ferro tabela 7, que ainda havia um residual de ferro insolúvel de 0,1 mg/L e na análise por MEV presença de silício, podemos afirmar que apesar da filtragem fina ainda temos algum resíduo sólido presente na água.

O oxigênio dissolvido foi o principal elemento corrosivo, apresentando valores entre 7,3 e 8,5 mg/L que influenciou as taxas de corrosão por perda de massa e também dos sensores. A evidência da presença do oxigênio foi demonstrada pelos resultados das análises manuais com o oxímetro e registrados na figura 36: e também no mapeamento realizado por MEV.

Pelo método galvânico figura 37: não apresentou resultado significativo, pois o manual do fabricante estabelece que nesta análise qualitativa, os picos que devem ser considerados são aqueles que ultrapassam a 10 vezes o valor mínimo medido, durante o ensaio não foi notado nenhum com esta intensidade. Observa-se que esta técnica em águas com condutividade muito baixa não tem sensibilidade suficiente para detectar o oxigênio dissolvido.

O potencial de hidrogênio medido médio foi de 5,76 enquanto a literatura estabelece que a água destilada teoricamente pura tenha um pH = 7, porém o gráfico da figura 11 mostra que em água aerada com pH entre 4,3 e 10 a temperatura ambiente (muito próxima da temperatura de testes que foi de 23,1 a 24,1 °C) a taxa de corrosão seria muito estável, existem publicações mais antigas inclusive que considerava como constante em pH entre 4 e 10.

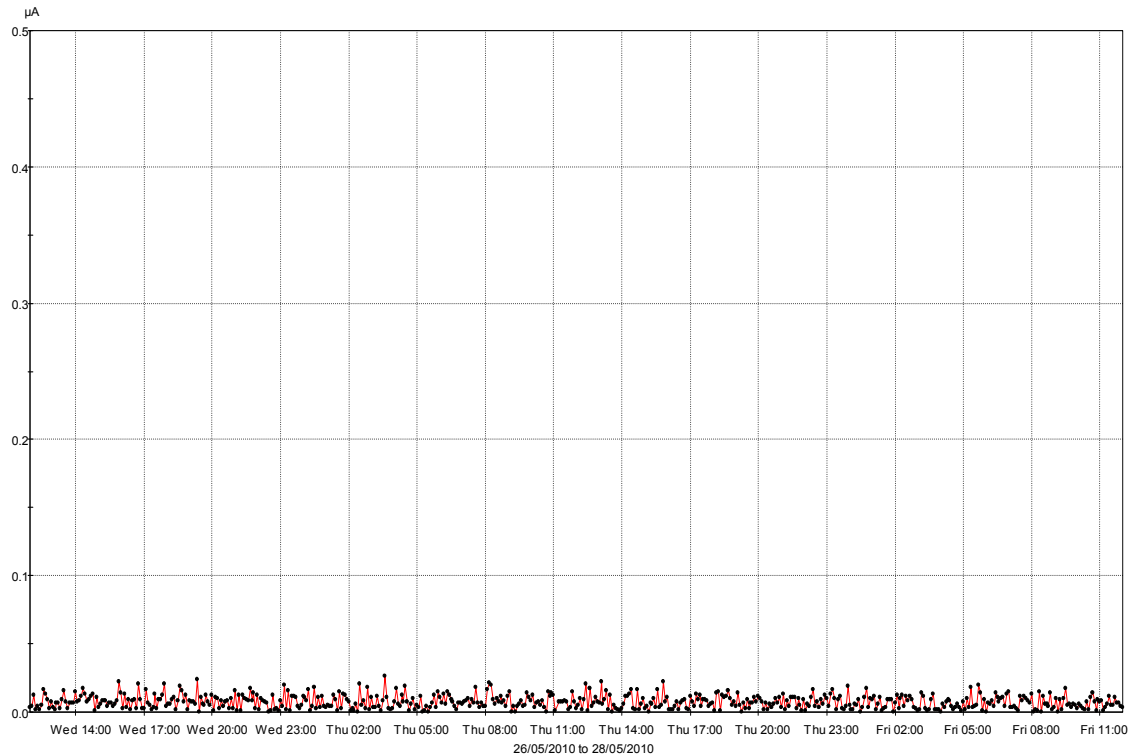


Figura 37: Análise de oxigênio dissolvido pelo método galvânico

#### 4.1.2 A geração de ferro durante o experimento e a influência no eletrólito experimentado

Os resultados indicam pequeno crescimento tanto do ferro solúvel como do insolúvel, apresentando um teor inicial de 0,18 mg/L no início do experimento e de 1,34 mg/L no final, a quantidade de ferro na forma precipitada iniciou com 0,10 mg/L e ao término 0,24 mg/L, de acordo com registros da Tabela 7. Apesar dos corpos de prova apresentarem uma taxa severa e os compostos ferrosos predominantes (FeO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) apresentarem baixa aderência houve pouco desprendimento dos óxidos para a água provavelmente devido a baixa velocidade de fluxo (0,09 m/s).

Tabela 7: Resultados das análises de ferro escoando água Tipo III

Ferro Solúvel (mg/L)	Ferro Total (mg/L)	Ferro insolúvel (mg/L)
0,18	0,28	0,10
INICIAL		
1,34	1,58	0,24
FINAL		

## Análise das taxas de corrosão por Resistência elétrica e polarização linear

A figura 38 apresenta os resultados referentes à taxa de corrosão do sensor ER (curva vermelha) e sensor LPR (curva azul).

A taxa do sensor ER no período do experimento manteve-se a maior parte do tempo dentro da faixa moderada no intervalo compreendido entre a reta verde e laranja, por dois períodos passou à alta, porém por um curto período de tempo. Em nenhum momento a taxa chegou a ser severa como na técnica de perda de massa (média de 0,28 mm/ano). Esta diferença pode ser explicada pela diferença de área entre os sensores, enquanto os corpos de prova possuem uma área total exposta de 7691 mm<sup>2</sup>, a área exposta do sensor ER é de 105 mm<sup>2</sup>.

A taxa do sensor LPR manteve-se muito baixa durante todo o experimento, em momento algum ultrapassou a reta verde, de acordo com o capítulo 2.9.6, podemos verificar que em eletrólito com baixa condutividade esta técnica fica limitada. Isto explica a discrepância entre os valores de taxa ER (moderada e em alguns momentos isolados alta) e LPR (baixa).

O gráfico da figura 18 mostra os limites de utilização da técnica LPR, a água destilada pura estaria fora, porém este teste foi uma forma de validar a técnica e de saber se após a contaminação com ferro haveria alguma mudança significativa no potencial de eletrólito.

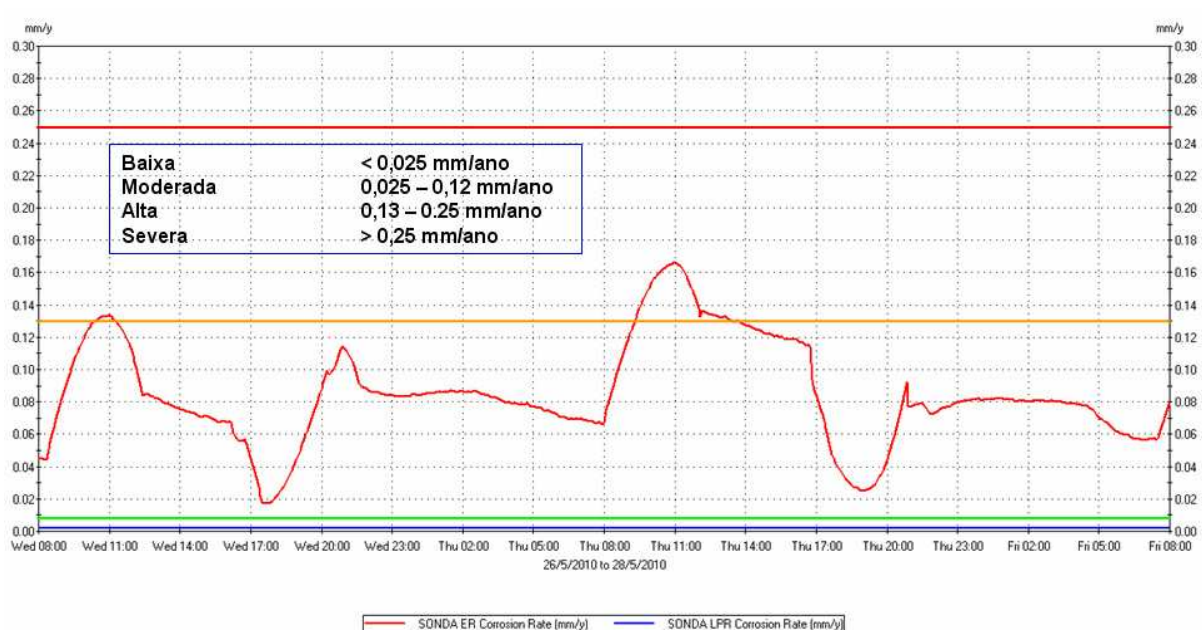


Figura 38: Gráficos das taxas de corrosão por ER e LPR

#### 4.1.4 Resultados da técnica de perda de massa

A técnica de perda de massa (Jambo e Fofano, 2008 e NACE RP – 0775, 2005) foi utilizada para efeitos de comparação com as demais técnicas utilizadas neste experimento, assim como para visualizar a morfologia e aspecto dos processos corrosivos.

Os corpos de prova apresentaram uma corrosão uniforme bem distribuída em suas superfícies, com coloração em tom laranja bem característica de wustita ( $\text{FeO}$ ) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) que pode ser observado na figura 39, estes compostos ferrosos tem por características a formação de filmes de baixa aderência ao metal que não contribuem para a diminuição da taxa de corrosão. Após a exposição do metal ao meio e havendo um elemento oxidante sempre presente vai ocorrer um processo contínuo de oxidação, desprendimento do óxido, meio exposto, nova oxidação etc.

O tipo de água objeto desta análise possuía baixos teores de elementos influentes nos processos corrosivos tais como: Cloreto de sódio, gás carbônico, carbonatos e sulfatos. O único contaminante presente e comprovado pelas análises do resíduo e pelo próprio aspecto visual do corpo de prova foi o oxigênio dissolvido. Fazendo uma analogia com a figura 10, pode-se verificar que mesmo em teores muito baixos de oxigênio dissolvido (200 ppb) com velocidade de fluxo de 2 m/s a taxa de corrosão passaria de 1 mm/ano, de acordo com o gráfico da figura : o teor de oxigênio chegou a 8,5 ppm.

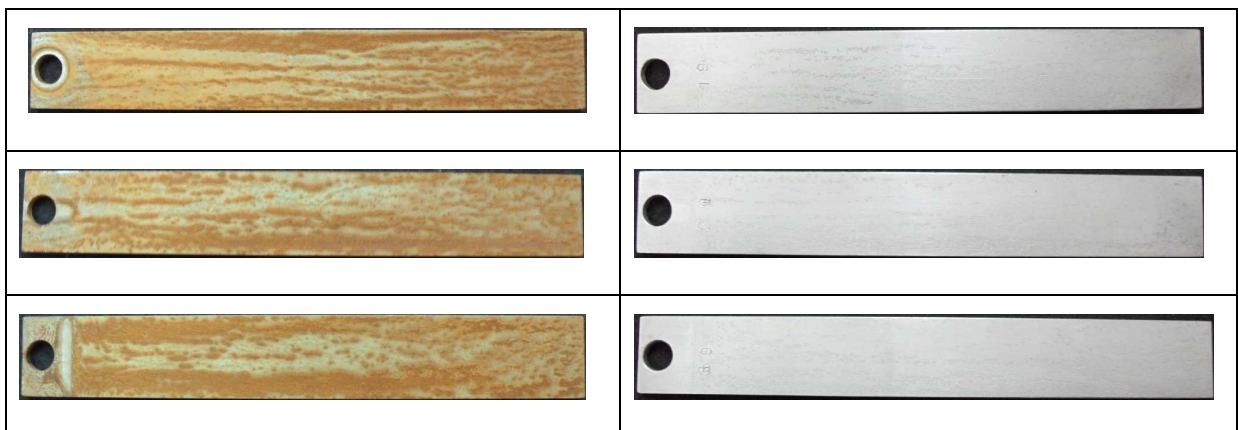


Figura 39: Corpos de prova 19, 20 e 39.

A tabela 8 mostra os resultados das taxas de corrosão, a média calculada pelo método de perda de massa foi de 0.2836 mm/ano se posicionando dentro da faixa de corrosão severa. A literatura estabelece uma faixa que varia de 0,15 a 2,5

mm/ano para este tipo de água aerada para velocidades de fluxo inferiores a 1 m/s, a velocidade teórica calculada para a região onde foram instalados os corpos de prova foi de 0,09 m/s.

*Tabela 8: Resultados do cálculo da Perda de massa*

<b>Corpo de Prova</b>	<b>Massa Inicial (g)</b>	<b>Massa Final (g)</b>	<b>Perda de Massa (g)</b>	<b>Área Exposta (mm<sup>2</sup>)</b>	<b>Taxa de Corrosão (mm/ano)</b>
19	88,0472	87,9464	0,1008	7691	0,3039
20	88,1292	88,0475	0,0817	7691	0,2463
39	87,9629	87,8632	0,0997	7691	0,3006
<b>Média</b>	<b>88,0464</b>	<b>879524</b>	<b>0,0941</b>	<b>7691</b>	<b>0,2836</b>

#### **4.1.5 Análise dos resíduos sólidos precipitados após filtragem por microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

O mapeamento mostrou os elementos esperados, exceto o silício por se tratar de uma água destilada. Porém a água que abastece o purificador mostrado na figura 24 vem do sistema de abastecimento público de Macaé, e sempre contém ferro e silício, este último em pequenas proporções.

O oxigênio e o ferro são os elementos mais representativos do ensaio, pois o oxigênio estava dissolvido na água, já que o sistema era aerado. O ferro é proveniente das reações de oxidação principalmente dos corpos de prova, devido à grande área exposta já explicado anteriormente. A combinação  $Fe^{2+/3+}$  e  $O_2$  dissolvido podem ser mais bem compreendidas na análise por difração de raio x.

O carbono está associado ao filtro que é produzido a base de celulose, a idéia inicial era de compactar o pó e utilizar um suporte amorfo, para melhorar a confiabilidade, porém não foi possível gerar volume suficiente de resíduo para este fim.

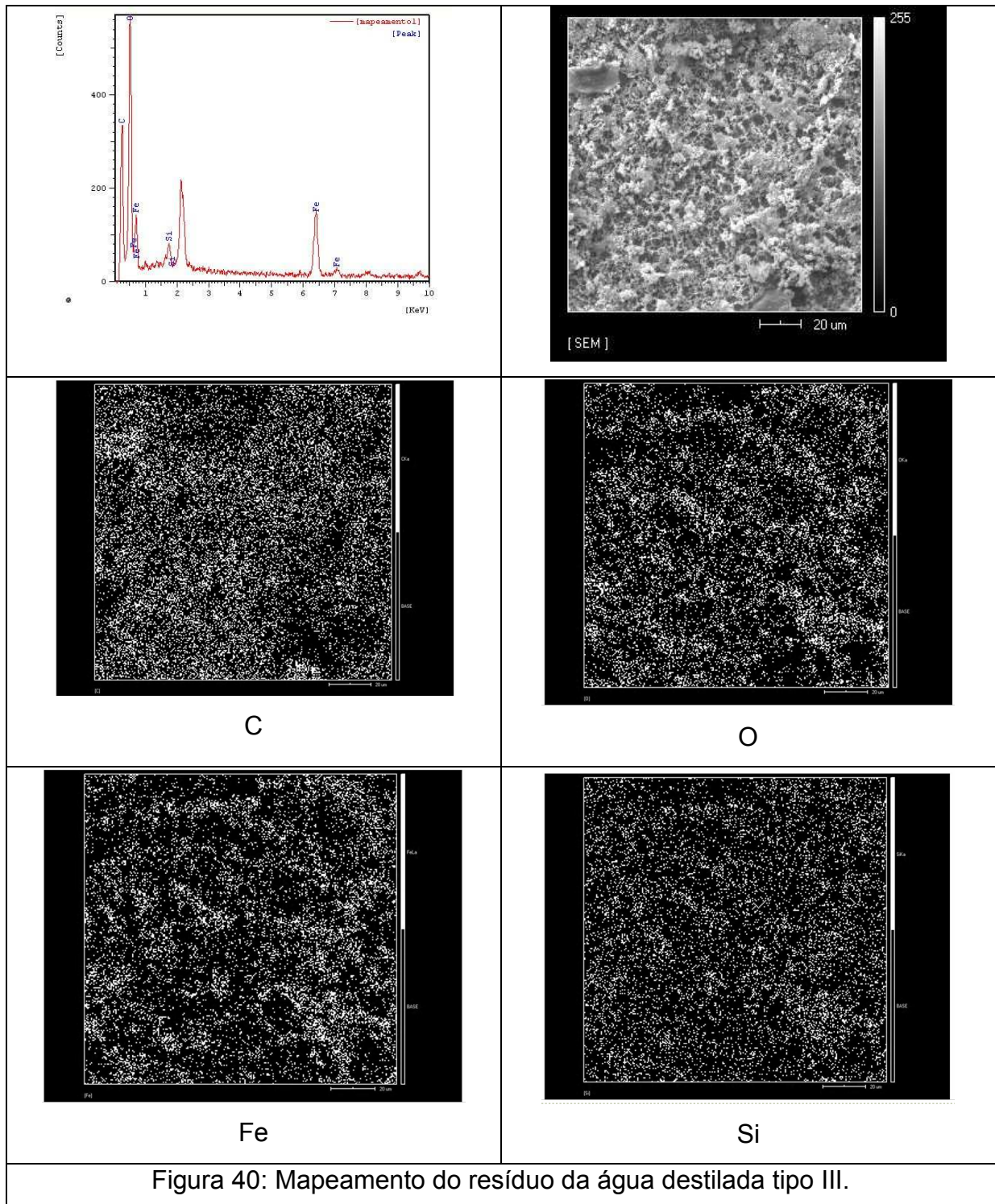


Figura 40: Mapeamento do resíduo da água destilada tipo III.

#### 4.1.6 Análise dos resíduos sólidos precipitados após filtragem por difração de raios-X (DRX)

As análises de DRX completam o entendimento do processo corrosivo predominante para este tipo de água, o ângulo de análise foi de 20 a 120°, onde apareceram os picos significativos.

No difratograma da figura 41, foi possível identificar os seguintes compostos: hematita, goethita e wuestita. A presença da hematita oxi-hidroxi ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ), ocorreu devido à umidade, já que a temperatura de secagem do filtro foi de  $70^\circ\text{C}$ , não podendo exceder este valor por ser à base de celulose.

Estes compostos insolúveis e instáveis (Gentil 2003) comprovam que o principal processo corrosivo deste tipo fluído é a oxidação do ferro pelo oxigênio dissolvido na água (equação 18) ou pela redução do oxigênio em hidróxido (equação 21).

O silício encontrado no MEV, não foi detectado na difração provavelmente pela quantidade muito pequena e disperso no filtro analisado.

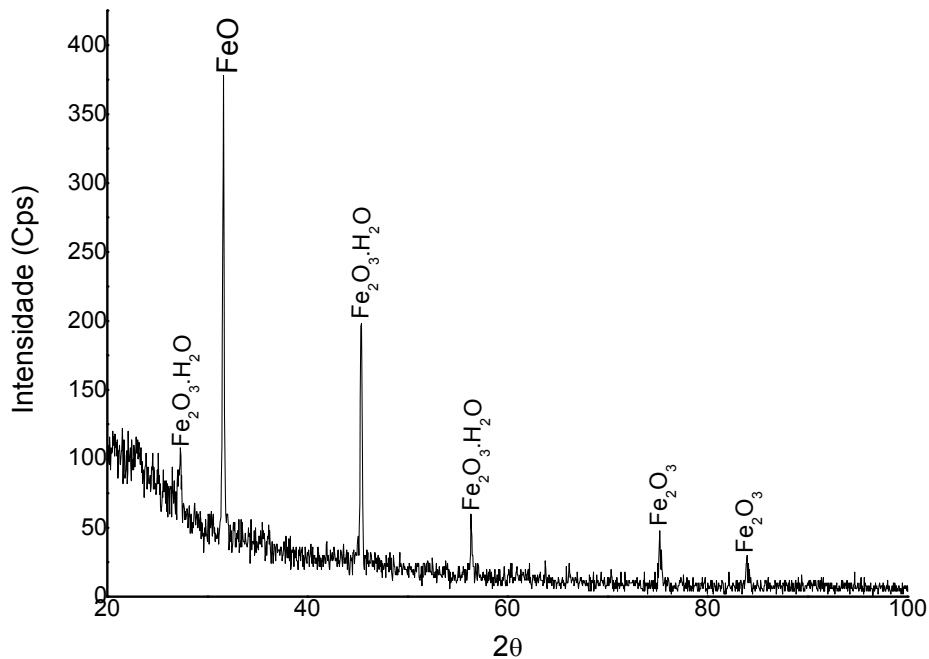


Figura 41: Difratograma da amostra final de água destilada tipo III.

## 4.2 Análise e discussão dos resultados utilizando água salgada sintética

O volume de fluido utilizado foi de 7,8 Litros, a temperatura do fluido medida durante o experimento variou entre 21 e 26 °C, vazão calculada aproximada de 0,8 m<sup>3</sup>/hora e a pressão considerada como atmosférica.

### 4.2.1 Influência das variáveis do processo na taxa de corrosão

Para efeito de comparação com os dados dos instrumentos de monitoração da corrosão, foram realizadas 12 análises com periodicidade de 04 horas.

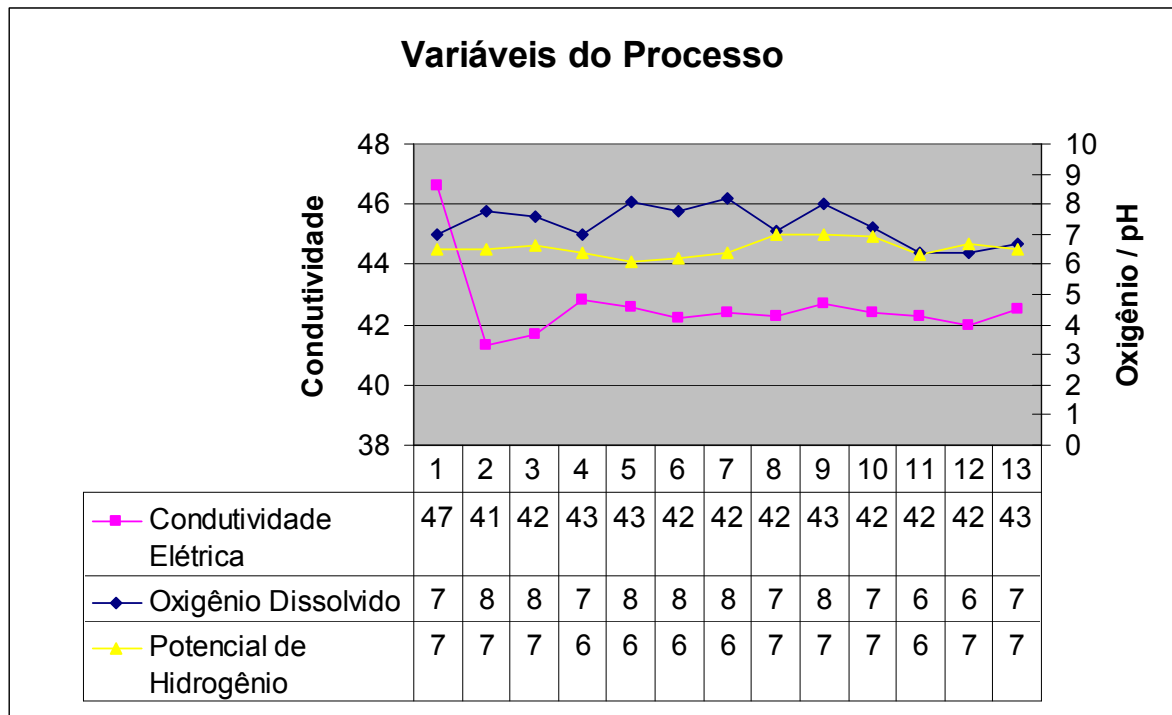


Figura 42: Gráficos das variáveis de processo influentes na taxa de corrosão

De acordo com gráfico da figura 42: a condutividade elétrica da água salgada sintética em comparação com a água destilada teve um aumento próximo de seis vezes, pois obteve uma média de 42,6  $\mu\text{S}/\text{cm}$  durante os testes na célula de corrosão.

Cerqueira *et al*/ publicou em 2010, resultados de condutividade para a água do mar com uma salinidade média de 35 g de NaCl / litro H<sub>2</sub>O de 47  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . A diferença



a maior para os resultados obtidos pelo presente estudo pode ter sido causada pelos demais íons presentes na água do mar natural conforme tabela 09.

A água salgada sintética objeto deste estudo foi destilada e em seguida acrescentado somente o cloreto de sódio, outros íons como já foi explicado no capítulo anterior como o Si, podem ser provenientes do próprio NaCl ou que passou pelo sistema de destilação.

Tabela 9: Concentração média dos íons principais de água do mar típica, adaptado de Cerqueira *at al*, 2010.

Componente	Concentração (mg/L)
Cl <sup>-</sup>	18 980
Br <sup>-</sup>	65
SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	2649
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	140
F <sup>-</sup>	1
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	26
Mg <sup>+</sup>	1272
Ca <sup>++</sup>	400
Sr <sup>++</sup>	13
K <sup>+</sup>	380
Na <sup>+</sup>	10 556

O oxigênio dissolvido ficou em média de 7,3 mg/L que associado as condições favoráveis de condutividade foram responsáveis pela taxa de corrosão alta. A evidência da presença do oxigênio foi demonstrada também pelos resultados do mapeamento por e quantificação realizado por MEV e também nas formações dos compostos principalmente ferrosos por DRX.

A análise de oxigênio pelo método galvânico figura 43: não apresentou resultado satisfatório, não registrando nenhum pico que ultrapassasse a 10 vezes o valor mínimo medido. Fica evidente que esta técnica em laboratório não seria mais recomendada, pois o eletrólito é potencialmente alto e deveria registrar a presença de oxigênio principalmente quando a curva azul do sensor LPR referente à taxa de corrosão apresenta tendência de alta, pois utiliza o mesmo princípio de funcionamento em relação ao eletrólito.

O potencial de hidrogênio medido médio foi de 6,5 levemente ácido, sendo um pouco inferior ao medido por Finamore *et al* 2007 durante experimento com água do mar natural obteve um valor de pH de 7,7 levemente alcalino.

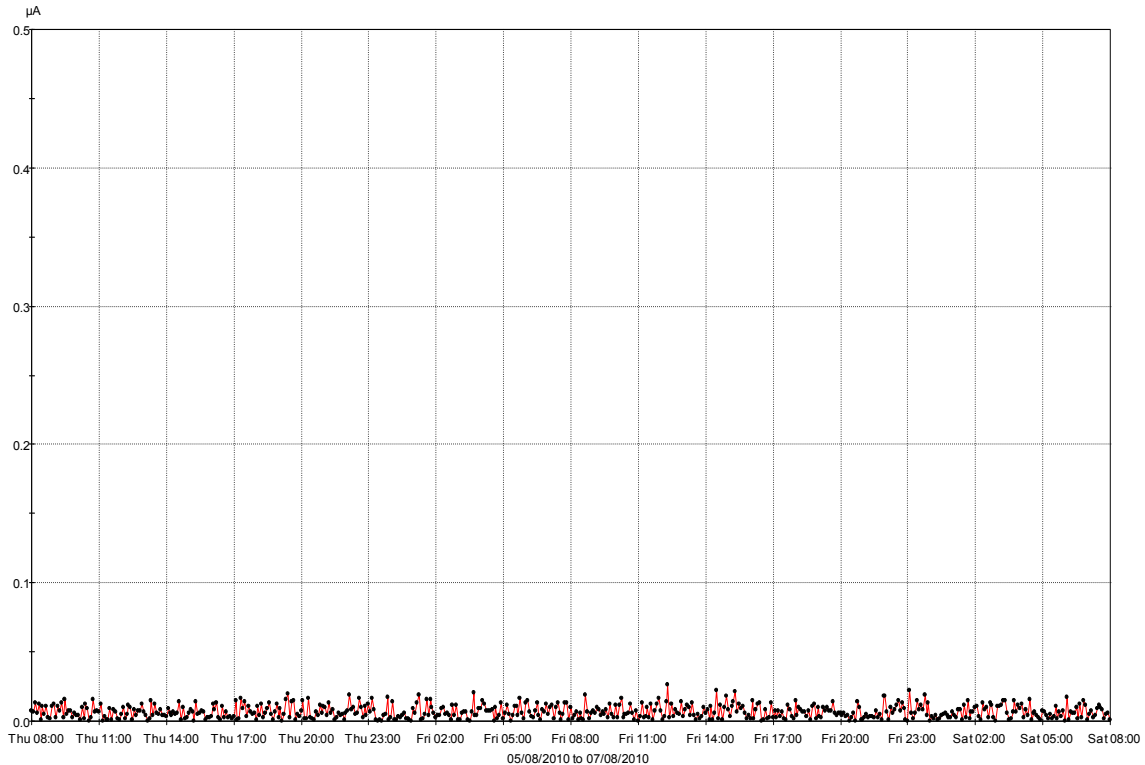


Figura 43: Análise de oxigênio dissolvido pelo método galvânico

#### 4.2.2 A geração de ferro durante o experimento e a influência no eletrólito experimentado

Os resultados indicam crescimento teor de ferro solúvel em 5 vezes, apresentando um teor inicial de 0,46 mg/L no início do experimento para 2,1 mg/L no final, a quantidade de ferro na forma precipitada iniciou com 0,38 mg/L e ao término 14,3 mg/L, de acordo com registros da Tabela 10. Este aumento exponencial de ferro insolúvel mostra que apesar da velocidade de fluxo ser a mesma do experimento anterior, houve muito mais desprendimento de compostos ferrosos para a água. Este crescimento também ajuda a entender as taxas de corrosão elevadas apresentadas pelos três métodos utilizados, principalmente por perda de massa.

Tabela 10: Análises de ferro total e solúvel na célula de corrosão escoando água Salgada sintética.

Ferro Solúvel (mg/L)	Ferro Total (mg/L)	Ferro insolúvel (mg/L)
0,46	2,84	0,38
INICIAL		
2,1	16,4	14,3
FINAL		

#### 4.2.3 Análise das taxas de corrosão por Resistência elétrica e polarização linear

A figura 44, apresenta os resultados referentes a taxa de corrosão do sensor ER (curva vermelha) e sensor LPR (curva azul).

A taxa do sensor ER teve uma tendência exponencial de alta ao iniciar o experimento atingindo uma taxa de 0,75 mm/ano, porém após 6 horas do início a taxa começou a cair em tendência simétrica inversa, se mantendo no patamar moderado entre as retas verde e laranja.

As 08h00min da manhã quando se coletou amostras e completou o nível da célula, nota-se uma tendência alta, as duas explicações mais prováveis são: a entrada de oxigênio do ar e a turbulência gerada pela entrada de ar facilitando a remoção de óxidos do elemento sensor. A taxa sobe e atinge também um valor severo de 0,49 mm/ano, ficando em média 36 % inferior ao valor atingido inicialmente.

A partir das 16h00min horas do segundo dia a taxa cai até o patamar moderado da mesma forma que ocorrera no primeiro dia.

Analisando os dados do sensor LPR podemos observar, que quando a taxa de corrosão é moderada os dois sensores (LPR e ER) possuem valores coerentes, dentro de uma mesma faixa. Nos períodos onde o ER apresentou taxa severa o LPR apresentou taxa alta, de acordo com o capítulo 2.4 sobre o diagrama de Pourbaix se as condições de interface dos eletrodos corresponderem a uma região de estabilidade de um óxido, por exemplo,  $Fe_2O_3$ , e se este for suficientemente aderente à superfície e compacto, formará na superfície do metal uma barreira

contra a ação corrosiva, ou seja, ocorre a passivação desta área reduzindo a taxa de corrosão.

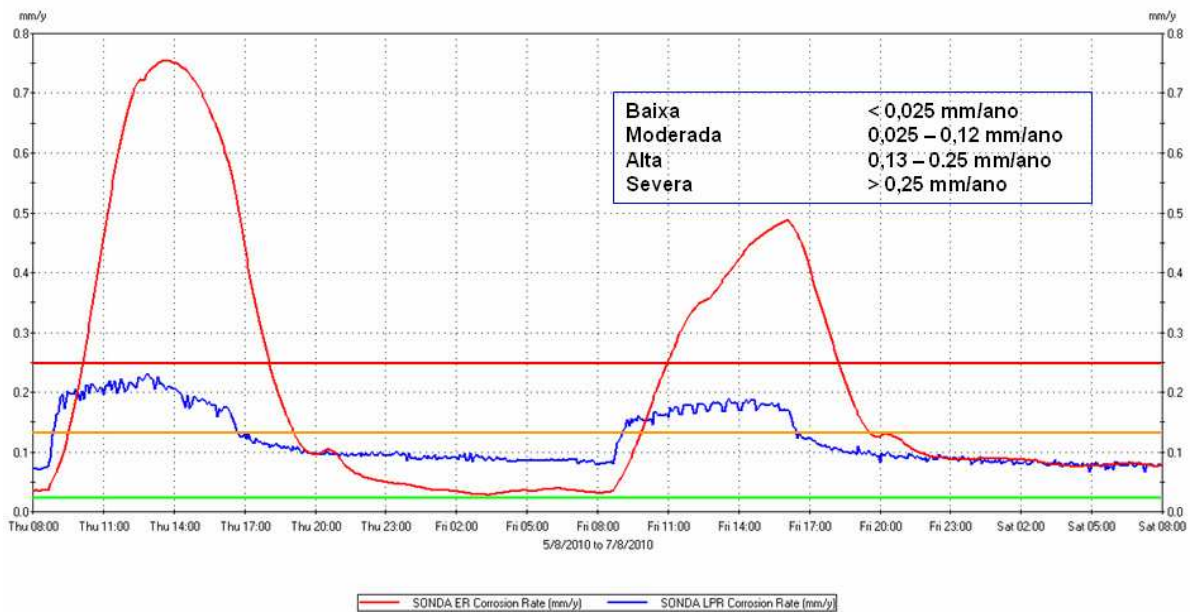


Figura 44: Gráficos das taxas de corrosão por ER e LPR

#### 4.2.4 Resultados da técnica de perda de massa

Os corpos de prova da figura 45: apresentaram um aspecto de perda de massa mais localizado e menos distribuído que o ensaio anterior. De acordo com teor de ferro insolúvel final da tabela 10, podemos afirmar que estes locais foram os que mais ficaram expostos, havendo um desprendimento de óxidos em regiões preferenciais.

Os compostos presentes na análise do resíduo foi predominante o cloreto de sódio (NaCl) e hematita ( $Fe_2O_3$ ).

A água salina sintética preparada com água destilada possui dois elementos com maior influência na taxa de corrosão que são: o cloreto de sódio (potencializa o eletrólito) e o oxigênio dissolvido (oxidante do ferro). O corpo de prova 54 apresentou uma taxa acima dos corpos de prova 49 e 50, como teoricamente são do mesmo material este pode ter sofrido uma maior incidência do fluxo de água.

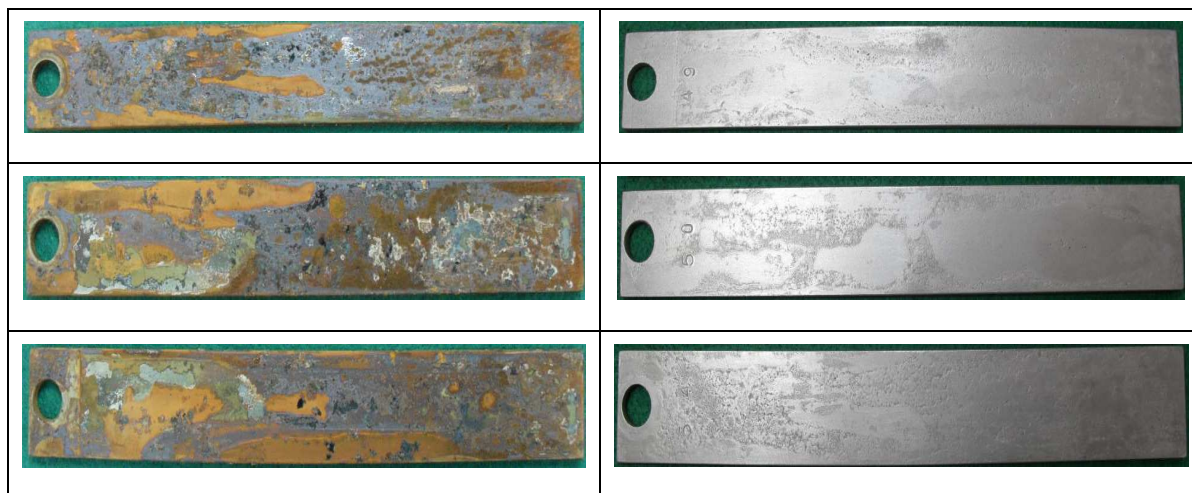


Figura 45: Corpos de prova 49, 50 e 54.

De acordo com a tabela 11 a taxa de corrosão média calculada pelo método de perda de massa foi de 4,11 mm/ano, altamente severa.

Em comparação com os demais métodos, a taxa por perda de massa foi aproximadamente 82% maior que a taxa do ER e 94% maior que do LPR, esta diferença só poderá ser proveniente da passivação, já que todas as demais condições físicas e químicas são idênticas.

Tabela 11: Resultados do cálculo da perda de massa

Corpo de Prova	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Perda de Massa (g)	Área Exposta (mm <sup>2</sup> )	Taxa de Corrosão (mm/ano)
49	87,9069	86,6353	1,2716	7691	3,8340
50	87,7489	86,5780	1,1709	7691	3,5304
54	87,9629	86,3158	1,6471	7691	4,9662
<b>Média</b>	87,8729	86,5097	1,3632	7691	4,1102

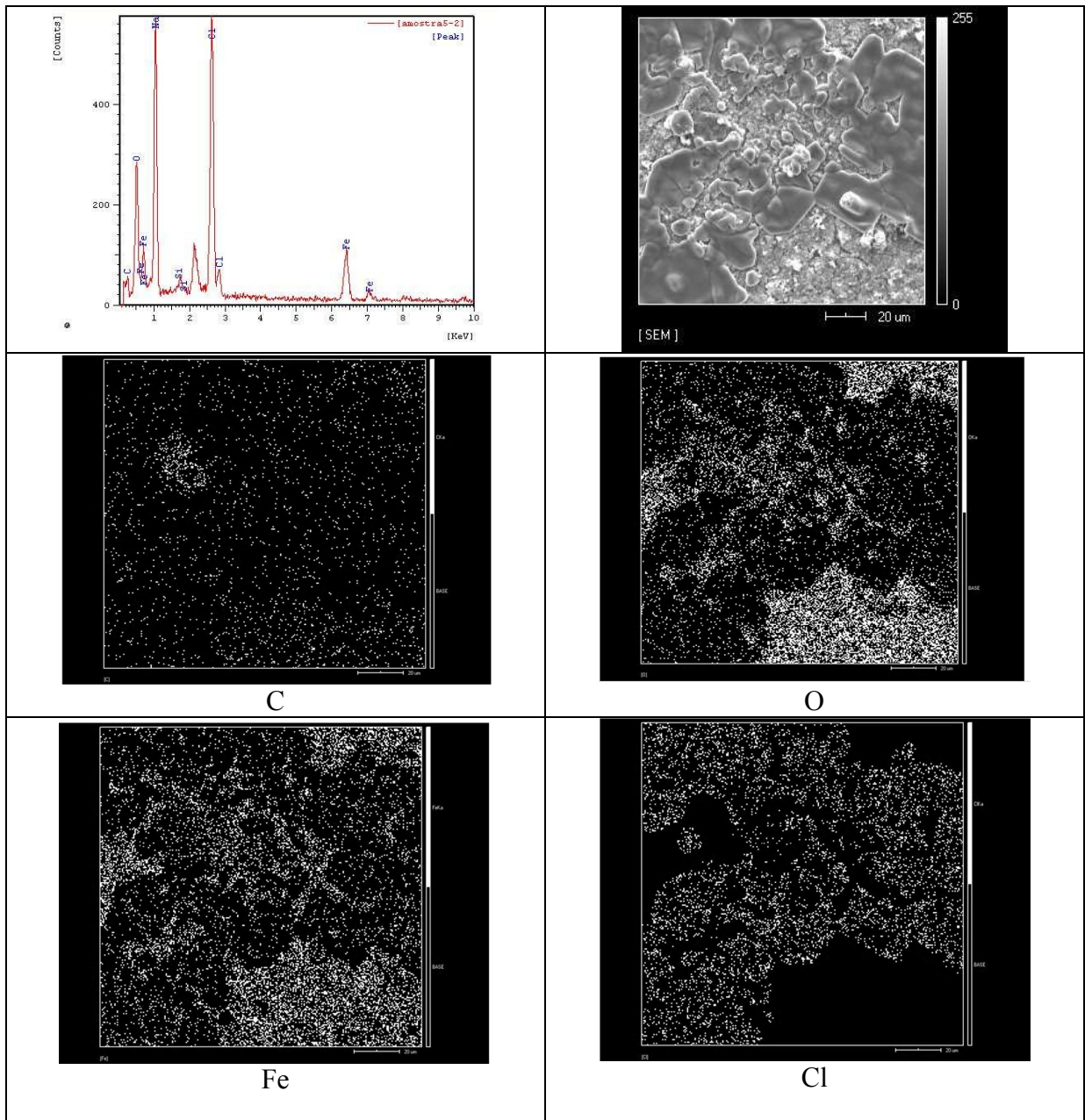
#### 4.2.5 Análise dos resíduos sólidos precipitados após filtragem por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

De acordo com o mapeamento os elementos identificados na matriz foram os que realmente estavam presentes na água destilada tipo III, ou que estavam presentes juntamente com o cloreto de sódio ao ser diluído.

Observando a matriz do ferro e do oxigênio, podemos ver que ocupam as mesmas regiões, indicando que realmente houve a combinação dos elementos, o mesmo fenômeno ocorreu entre o cloro e o sódio. Outra evidência da presença de grandes volumes de sal precipitado são as lâminas com formatos geométricos característicos dos cristais do NaCl.

A presença do ferro e oxigênio já foi explicada no capítulo anterior, o cloro e o sódio, são provenientes da dissolução de 3,5% de NaCl na água durante a preparação da água salgada sintética.

A presença de traços de carbono acredita-se que provém do filtro como explicado anteriormente.





#### 4.2.6 Análise dos resíduos sólidos precipitados após filtragem por difração de raios-X (DRX)

No difratograma da figura 47 do resíduo proveniente da filtragem da água salgada antes do ensaio de corrosão, a presença apenas de halita (NaCl), o que realmente era esperado, já que o fluido objeto deste ensaio foi preparado com água destilada tipo III, com adição de 35 g/L de NaCl.

Esta análise inicial foi executada para posterior comparação com a análise do resíduo após o ensaio de corrosão apresentado na figura 48.

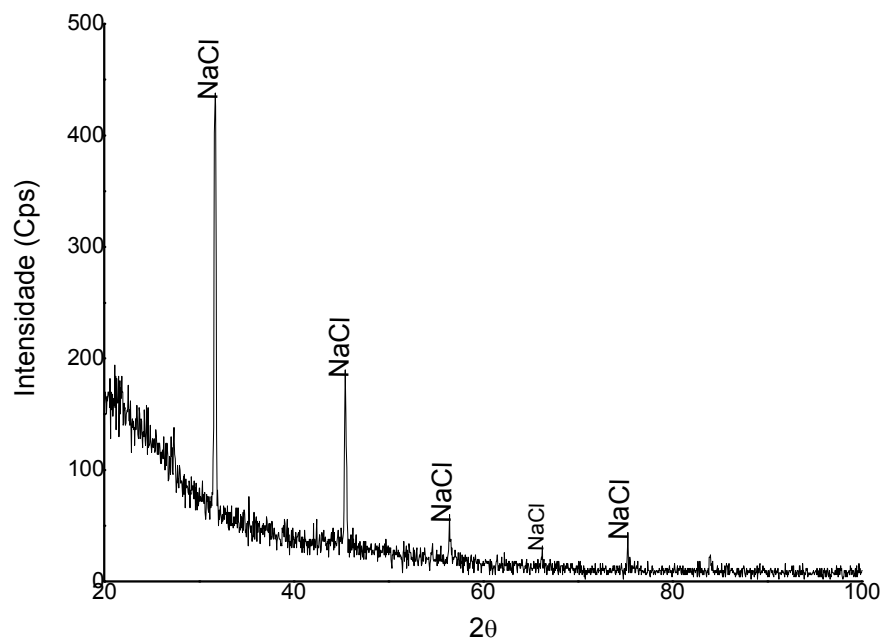


Figura 47: Difratograma do resíduo antes do ensaio de corrosão

Comparando o difratograma da figura 48, com a análise de MEV da figura 45 verifica-se uma predominância do NaCl, outro parâmetro que pode-se comparar é que a quantidade de ferro insolúvel da tabela 10 é de 14,3 mg/L, enquanto a de NaCl é 35 mg/L aproximadamente 59% superior.

Os compostos encontrados, além do NaCl, foram a hematita e a goethita em menores concentrações.

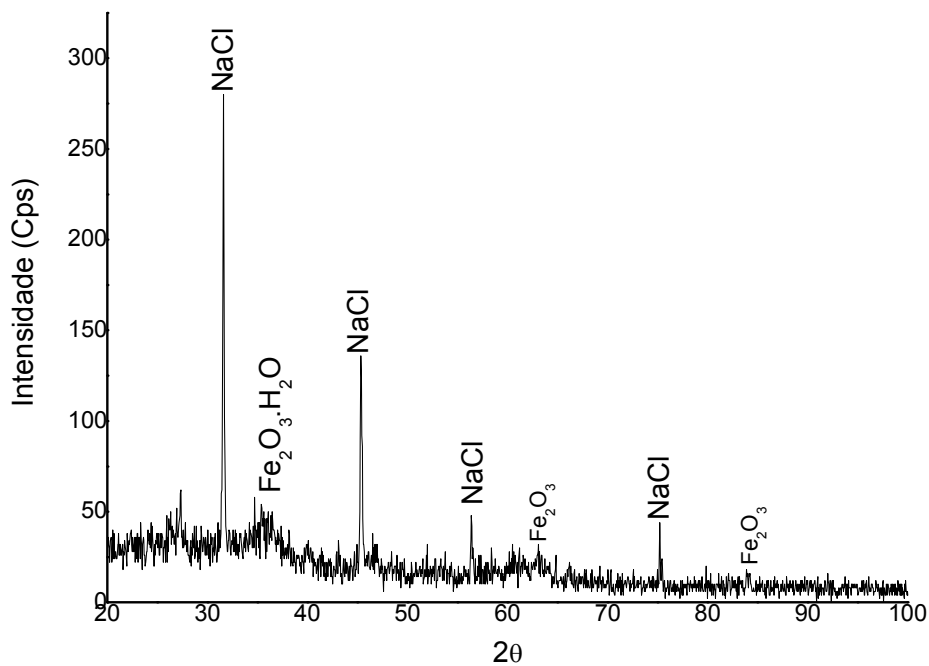


Figura 48: Difratograma do resíduo após ensaio de corrosão



### 4.3 Análise e discussão dos resultados usando água produzida com contaminantes inorgânicos

O volume de fluido utilizado foi de 7,8 Litros, a temperatura do fluido medida durante o experimento variou entre 21 e 26 °C, vazão calculada aproximada de 0,8 m<sup>3</sup>/hora.

#### 4.3.1 Influência das variáveis do processo na taxa de corrosão

Para efeito de comparação com os dados dos instrumentos de monitoração da corrosão, foram realizadas 12 análises com periodicidade de 04 horas.

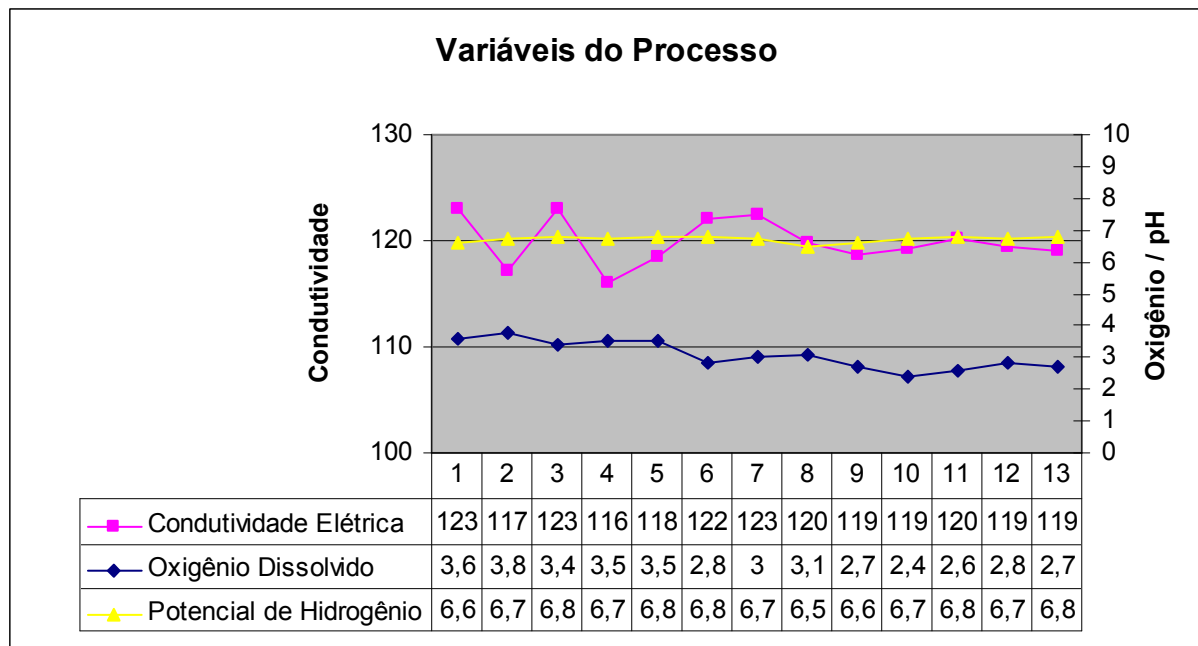


Figura 49: Gráficos das variáveis de processo influentes na taxa de corrosão

A água produzida analisada nesta dissertação possui uma salinidade comprovada pela análise química de 100.000 mg de NaCl / litro de água, em comparação com a tabela 2, onde estabelece uma faixa de cloreto de sódio para este tipo de água de 20.914 a 109.434 mg/L, o valor encontrado está muito próximo do máximo.

A condutividade elétrica média foi aproximadamente de 120  $\mu$ S/cm conforme mostra a figura 49, demonstrando um aumento significativo em relação aos experimentos anteriores, sendo 94% superior a condutividade da água destilada tipo

III e 64% acima da água salgada sintética, uma publicação de 2010 apresentou um valor de 123,4  $\mu\text{S}/\text{cm}$  durante experimentos com água produzida (Cerqueira *et al*, 2010).

O oxigênio dissolvido com este tipo de água obteve média de 3 mg/L, acredita-se que esta diminuição em relação aos ensaios anteriores provavelmente ocorreu devido a migração deste oxigênio para combinar na reação para formação dos compostos encontrados na difração de raio x: Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Wuestita ( $\text{FeO}$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Goethita ( $\text{FeO}_9\text{OH}$ ), Quatzo ( $\text{SiO}_2$ ), Halita ( $\text{NaCl}$ ), Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ).

Pelo método galvânico figura 50: apresentou apenas um pico significativo no início do experimento, mas logo retornou a condição dos demais experimentos, não havendo nenhuma mudança na tendência.

O potencial de hidrogênio medido médio foi de 6,7 havendo poucas variações durante o experimento. Para este tipo de água existe uma longa faixa de pH, podendo variar de 5 a 8, dependendo principalmente das concentrações de Ca, Mg e Ba que elevam o pH para a faixa alcalina e dos gases principais  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  que caso estejam dissolvidos na água reduzem a faixa ácida.

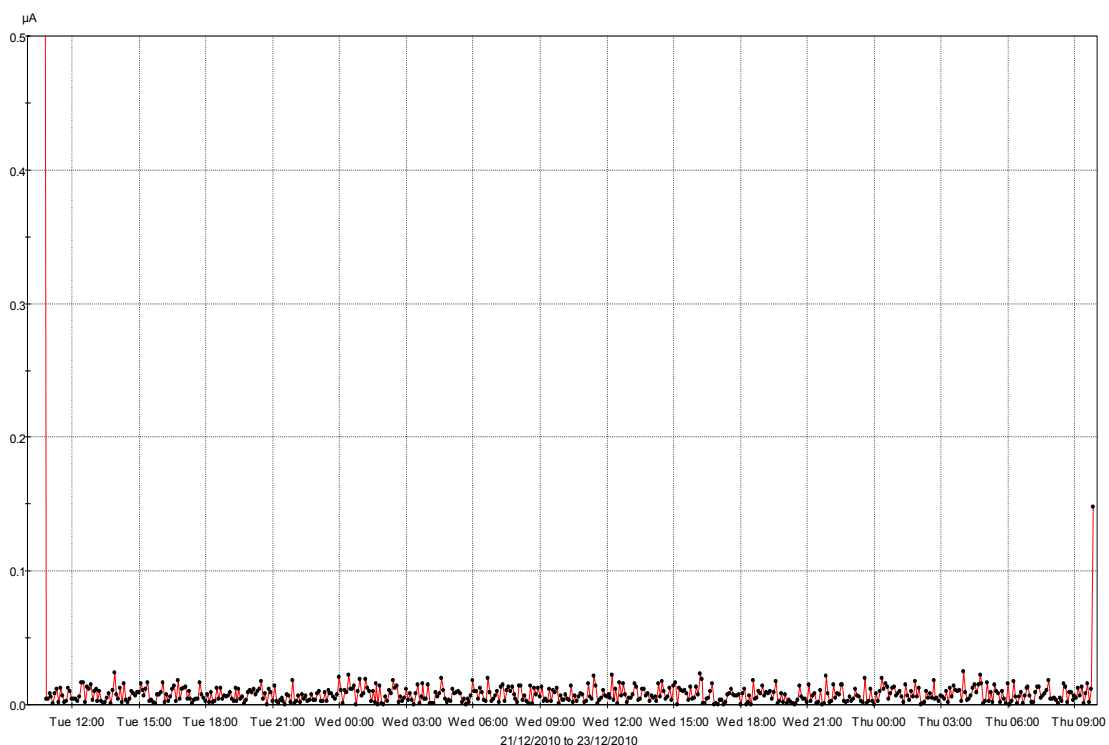


Figura 50: Análise de oxigênio dissolvido pelo método galvânico

### 4.3.2 A geração de ferro durante o experimento e a influência no eletrólito experimentado (água produzida com contaminantes inorgânicos)

O teor de ferro solúvel que foi de 2,2 mg/L no início do experimento subiu para 7,1 mg/L no final, a quantidade de ferro na forma precipitada iniciou com 1,6 mg/L e ao término 4,9 mg/L, como está registrado na tabela 12.

Tabela 12: Análises de ferro total e solúvel na célula de corrosão escoando água Produzida com contaminantes inorgânicos.

Ferro Solúvel (mg/L)	Ferro Total (mg/L)	Ferro insolúvel (mg/L)
2,2	3,8	1,6
INICIAL		
7,1	12	4,9
FINAL		

Esta amostra foi coletada no campo e passou por tubulações e equipamentos de aço carbono, antes mesmo do ensaio já havia um teor de ferro, porém até abaixo do que era esperado, antes de colocar esta água na célula o recipiente foi agitado para evitar que os sólidos que decantaram voltassem a homogeneizar no fluido.

O aumento do ferro insolúvel final em relação à água salgada sintética foi quase 70% menor, logo a taxa de corrosão foi menor (os corpos de prova perderam menos massa), esta evidência está comprovada na comparação da tabela 13 com a tabela 11 e da tabela 12 com a tabela 10.

### 4.3.3 Análise das taxas de corrosão por Resistência elétrica e polarização linear

A figura 51 apresenta os resultados referentes à taxa de corrosão do sensor ER (curva vermelha) e sensor LPR (curva azul).

O sensor ER apresentou um aumento e uma queda súbita às 12 horas do primeiro dia, saindo da faixa moderada e indo a severa (2,1 mm/ano), e logo retornou à faixa de corrosão baixa, abaixo da reta verde as 13h00min, logo volta subir atinge novamente a faixa severa (1,9 mm/ano), estabiliza por um tempo e cai

até atingir a curva de corrosão moderada laranja, que é a taxa esperada para este tipo de água.

Outro fenômeno que pode explicar o decréscimo da taxa de corrosão é que a solubilidade do oxigênio decresce em altas concentrações de NaCl (100.000 mg/L) (Gentil 2003) e dados de O<sub>2</sub> dissolvido medidos durante o experimento (figura 50).

O sensor LPR, assim como na água destilada, não apresenta resultados satisfatórios em água com presença de resíduos orgânicos, nota-se que os aumentos de taxa pelo sensor ER, não é sentido pelo sensor LPR.

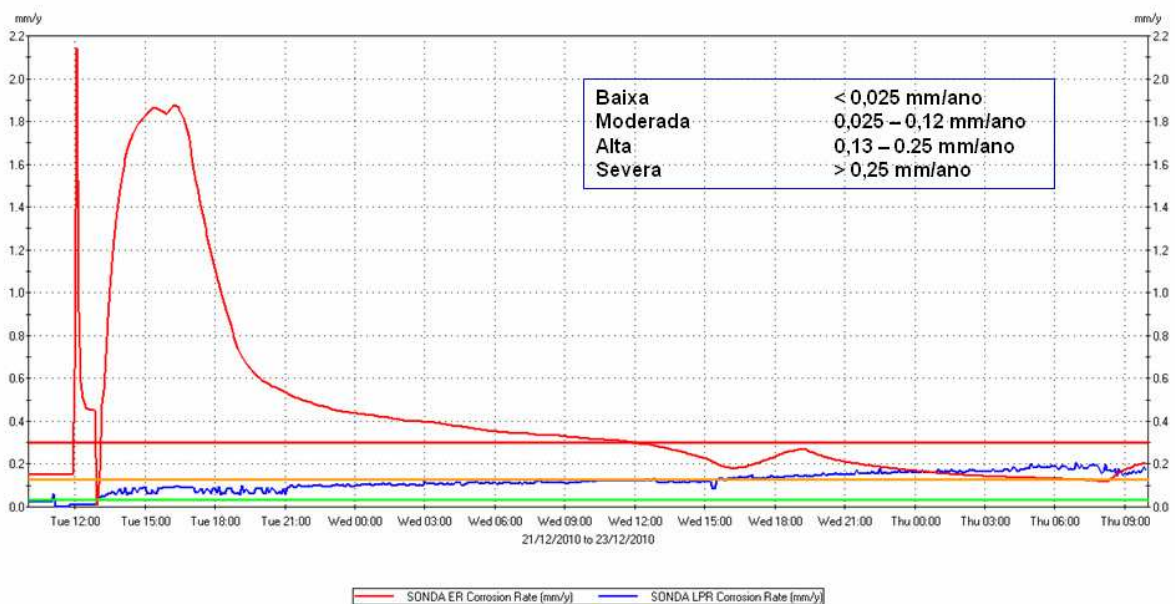


Figura 51: Gráficos das taxas de corrosão por ER e LPR

#### 4.3.4 Resultados da técnica de perda de massa

Os corpos de prova da figura 52 apresentaram aspectos corrosivos diferenciado, o cupom 37 foi corroído mais em algumas regiões, enquanto o 46 e o 65 tiveram uma corrosão mais uniforme, apesar da aparência de maior corrosão, a taxa de corrosão foi menor que dos demais.

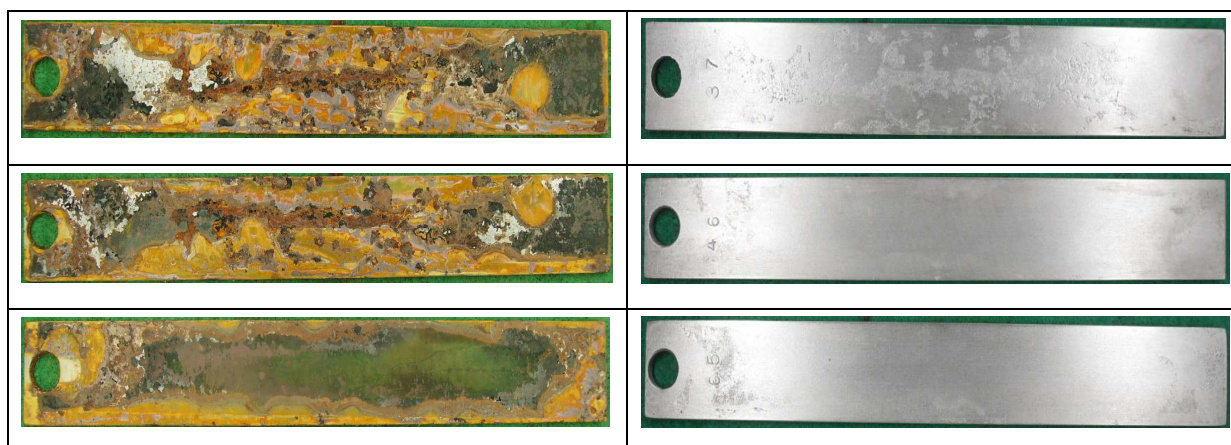


Figura 52: Corpos de prova 37, 46 e 65.

Fazendo uma comparação entre os métodos de ER e perda de massa, podemos verificar que a taxa máxima registrada pelo sensor ER é de 1,9 mm/ano e da perda de massa de 2,8 mm/ano. Estes resultados estão dentro da mesma faixa de corrosão severa acima da reta vermelha, porém como a área do sensor é muito menor pode ocorrer uma barreira física mais intensa dos compostos ferrosos (hematita e wuestita), além do carbonato de cálcio.

Tabela 13: Resultados do cálculo da perda de massa

Corpo de Prova	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Perda de Massa (g)	Área Exposta (mm <sup>2</sup> )	Taxa de Corrosão (mm/ano)
37	88,2112	87,3126	0,8986	7691	2,7094
46	88,1455	87,2021	0,9434	7691	2,8445
65	87,2937	86,3277	0,9660	7691	2,9126
<b>Média</b>	<b>87,8835</b>	<b>86,9475</b>	<b>0,9360</b>	<b>7691</b>	<b>2,8222</b>

#### 4.3.5 Análise dos resíduos sólidos precipitados após filtragem por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Diferentemente dos dois ensaios anteriores, esta água foi coletada do campo e passou apenas pela etapa de extração da fase orgânica.

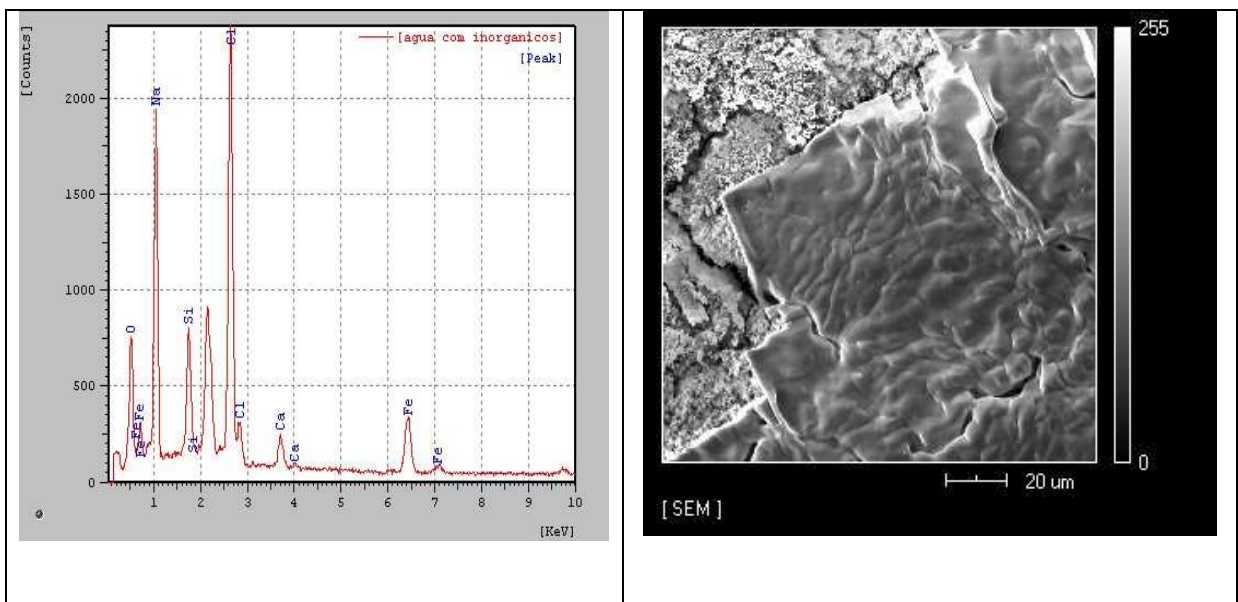
O resultado da análise por MEV apresentou os seguintes elementos: ferro, cálcio, oxigênio, sódio, silício e cloro. De acordo com a tabela 2, outros elementos

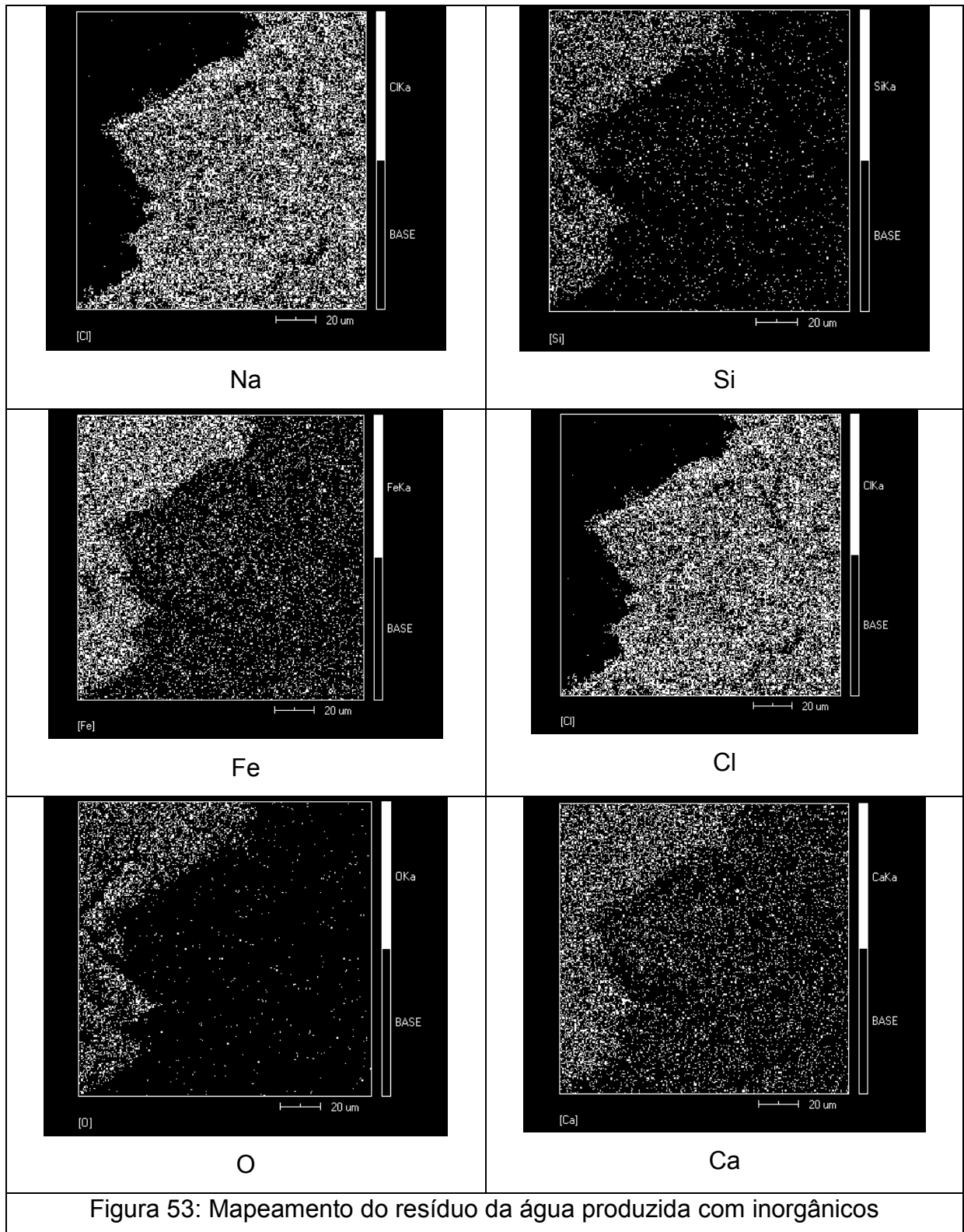
como bário, magnésio e potássio que apresentam menores teores não foram detectados, pode ser que os métodos analíticos usados não foram capazes de identificar, ou na fase de extração eles tenham sido removidos juntamente com o óleo.

A origem do silício encontrado neste tipo de água é do próprio reservatório, pois as rochas onde fica armazenado o petróleo como pode ser visto na figura 5, também há quartzo (areia) que acaba sendo produzida junto com o petróleo e como possui uma densidade alta vai para as regiões inferiores do separador (figura 3) e é carregada juntamente com a água.

Observando o mapeamento figura 53, fica clara a formação dos compostos exibidos pela difração, já que os elementos que se combinam ocupam as mesmas regiões no mapa.

A ausência de carbono é que a reação de formação da calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), que geralmente ocorre dentro do separador, tenha o consumido totalmente, outra explicação cabível é que as concentrações eram pequenas, já que praticamente todos os elementos de origem orgânicos foram extraídos deste tipo de água com solvente.





#### 4.3.6 Análise dos resíduos sólidos precipitados após filtragem por difração de raios-X (DRX)

Quando analisamos o difratograma da figura 54, verificamos que antes de ser realizado o ensaio, ela já possuía diversos compostos, provenientes das reações

químicas ocorridas ainda no reservatório e durante a produção, observamos um grande consumo de oxigênio em todos os compostos, exceto NaCl o que nos ajuda a entender os resultados baixos de oxigênio dissolvido apresentados na figura 50.

Os compostos encontrados foram: quartzo, halita, calcita, hematita, wustita. Na identificação houve registros coincidentes de dois compostos, a halita e a calcita com  $31,81^\circ$  e halita e wustita em  $37^\circ$  aproximadamente.

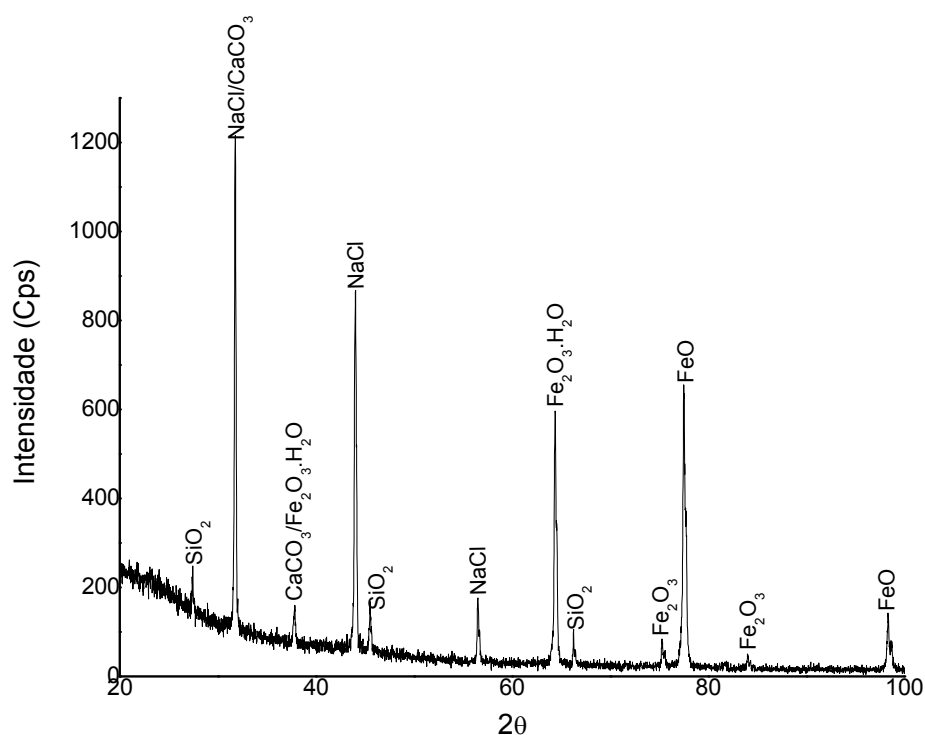


Figura 54: Difratograma do resíduo antes do ensaio de corrosão

Em comparação com o difratograma anterior, podemos verificar que o da figura 55, ao final do ensaio mostra os mesmos compostos, porém em menores intensidades, isto explica a queda da taxa de corrosão observada na figura 51, podemos chegar à conclusão que uma fração destes compostos ficou aderido aos sensores diminuindo a área exposta a corrosão. A corrosão severa apresentada pelos corpos de prova é proveniente de sua maior área, que demanda maior tempo para que fosse recoberto.



O aumento do teor de ferro insolúvel da tabela 12 confirma que realmente houve corrosão, porém quase não notamos diferença na intensidade entre os dois difratogramas.

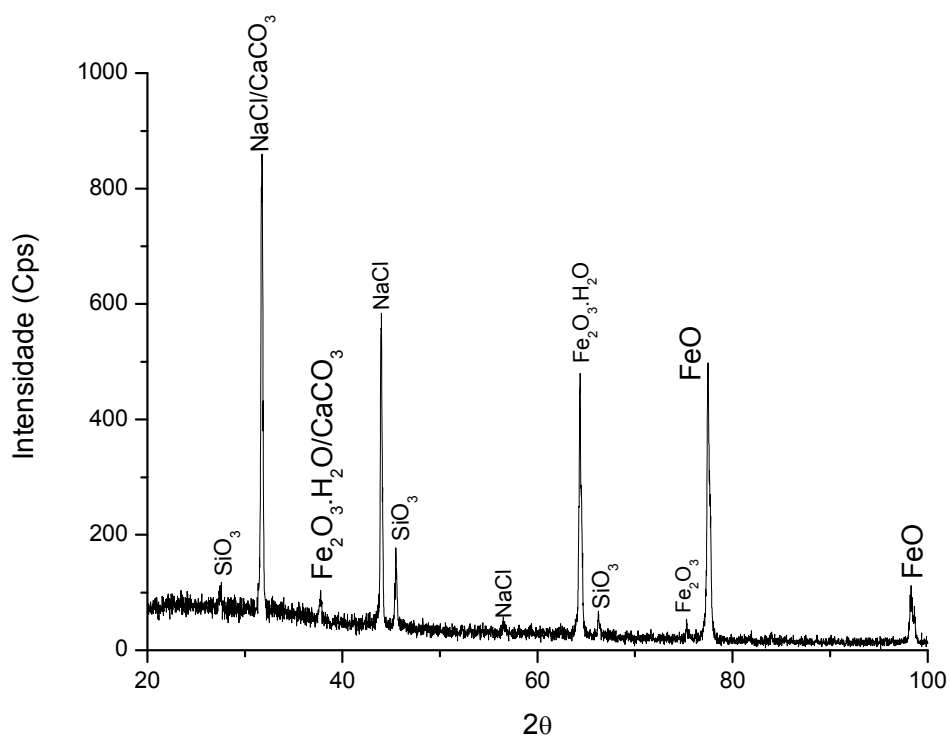


Figura 55: Difratograma do resíduo após o ensaio de corrosão

#### 4.4 Análise e discussão dos resultados usando produzida in natura com contaminantes orgânicos e inorgânicos

O volume de fluído utilizado foi de 7,6 Litros, a temperatura do fluído medida durante o experimento variou entre 22 e 23 °C, vazão calculada aproximada de 0,8 m<sup>3</sup>/hora e a pressão considerada como atmosférica já que não havia instrumento preciso o suficiente para medir pressões tão baixas, além disso, a influência seria desprezível nos resultados.

##### 4.4.1 Influência das variáveis do processo na taxa de corrosão

Para efeito de comparação com os dados dos instrumentos de monitoração da corrosão, foram realizadas 12 análises com periodicidade de 04 horas.

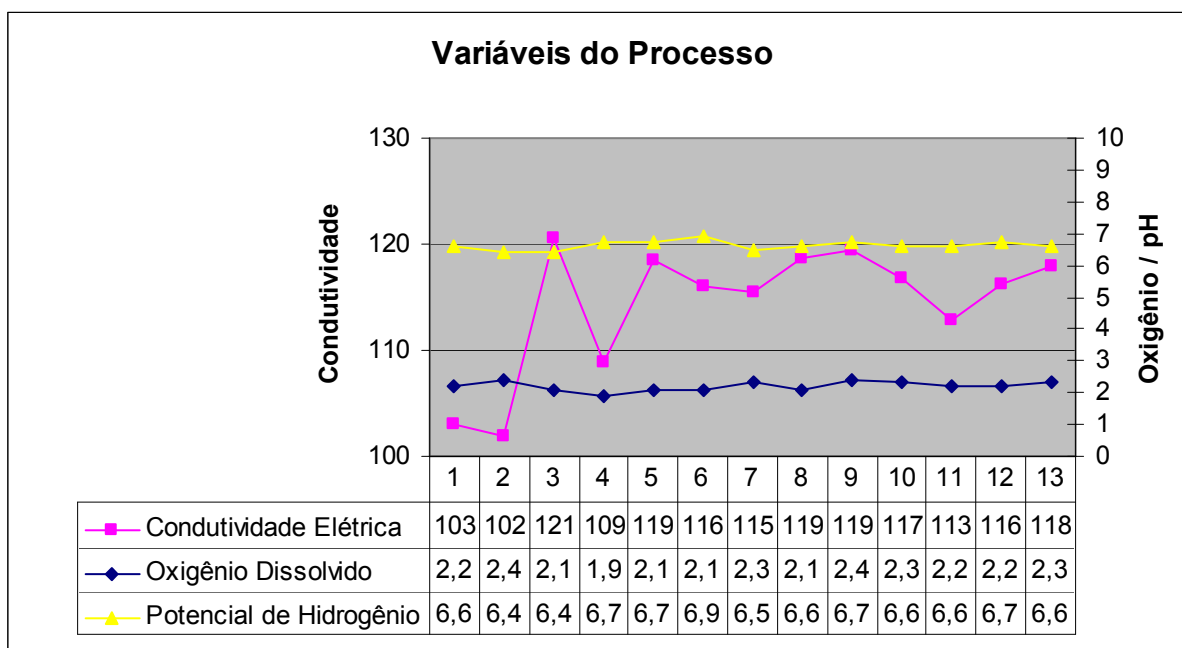


Figura 56: Gráficos das variáveis de processo influentes na taxa de corrosão

A condutividade elétrica medida foi aproximadamente de 114,3  $\mu$ S/cm conforme mostra a figura 56, sendo 5% inferior ao da água isenta de produtos orgânicos.

O oxigênio dissolvido com este tipo de água obteve média de 2,2 mg/L, como explicado no ensaio anterior esta diminuição provavelmente ocorreu devido a

migração deste oxigênio para combinar na reação para formação dos compostos encontrados na difração de raio x.

Pelo método galvânico figura 57, apresentou apenas um pico significativo às 12 horas do segundo dia, mas logo retornou a condição dos demais experimentos, não havendo nenhuma mudança na tendência, a evidência de que ocorreu entrada de oxigênio neste momento pode ser visto na figura 58, que mostra uma subida na taxa de corrosão neste mesmo horário tanto no sensor ER quanto no LPR.

O potencial de hidrogênio medido médio foi de 6,6 não variando praticamente em relação à água com inorgânicos. Como visto no capítulo anterior este variar de 5 a 8, dependendo principalmente das frações de contaminantes alcalinizantes ou ácidas (Gentil 2003).

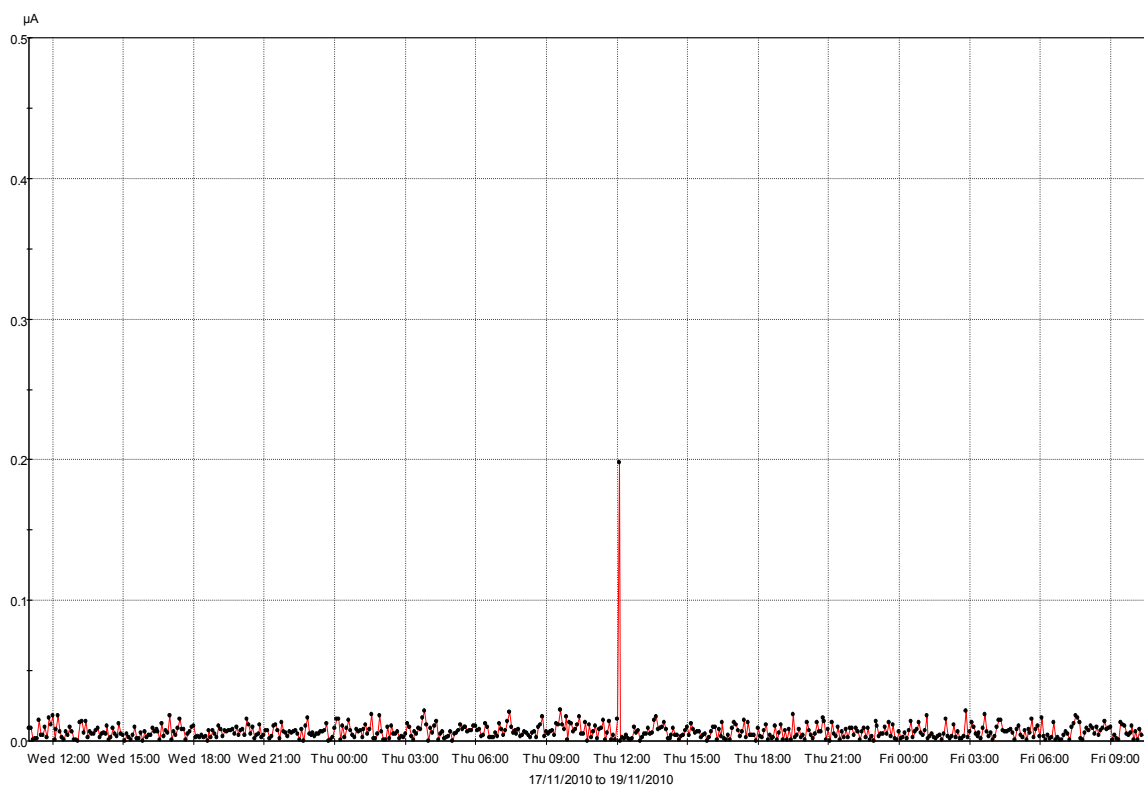


Figura 57: Análise de oxigênio dissolvido pelo método galvânico

#### 4.4.2 A geração de ferro durante o experimento e a influência no eletrólito experimentado (água produzida com contaminantes orgânicos e inorgânicos)

Como está água é a mesma do ensaio anterior, sendo que apenas foi extraída a fase orgânica para o ensaio de corrosão anterior, os valores iniciais de ferro deveriam ser próximos, esta discrepância nos valores, pode ter sido causada

durante a extração no laboratório que fez a análise porque o volume era pequeno apenas 0,1 L, enquanto no ensaio anterior a fase orgânica foi extraída de 20 litros e após que retirou amostra de 0,1 L para análise de ferro.

Como a taxa de corrosão deste experimento por perda de massa foi praticamente a metade em relação ao ensaio anterior e a geração de ferro praticamente o dobro, podemos afirmar que houve erro na execução desta análise.

Tabela 14: Análises de ferro total e solúvel na célula de corrosão escoando água produzida com contaminantes orgânicos e inorgânicos.

Ferro Solúvel (mg/L)	Ferro Total (mg/L)	Ferro insolúvel (mg/L)
1,8	2,4	0,6
INICIAL		
6,8	15	8,2
FINAL		

#### 4.4.3 Análise das taxas de corrosão por Resistência elétrica e polarização linear

A figura 58 apresenta os resultados referentes à taxa de corrosão do sensor ER (curva vermelha) e sensor LPR (curva azul).

Durante o experimento, notamos uma subida da taxa de corrosão, foi o único experimento que os sensores apresentaram tendências muito próximas, porém o LPR (curva azul) sempre respondendo mais rápido. A partir das 18 horas notamos que as curvas são quase paralelas, porém em intensidades diferentes, enquanto o ER está na faixa severa (acima da reta vermelha) o LPR está na faixa alta (entre a reta laranja e vermelha).

Este experimento foi o que mais aproximou as taxas de corrosão máxima de todos os métodos. A perda de massa média registrada na tabela 15 é de 1,36 mm/ano, a máxima registrada pelo sensor ER foi de 1,25 mm/ano e o LPR registrou uma máxima de 1,2 mm/ano.

O mesmo fenômeno da solubilidade do oxigênio explicado no experimento anterior também influencia no decréscimo da taxa de corrosão do presente experimento, já que a salinidade é a mesma, o que difere é apenas a presença de precipitados orgânicos.

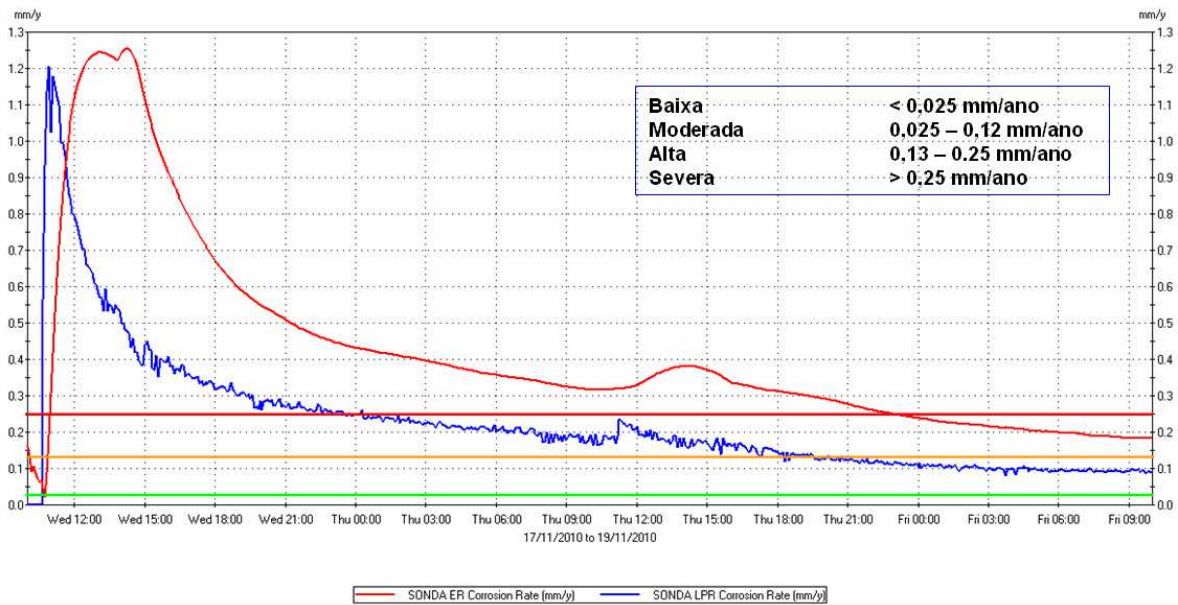


Figura 58: Gráficos das taxas de corrosão por ER e LPR

#### 4.4.4 Resultados da técnica de perda de massa

Os corpos de prova da figura 59, apresentaram aspecto corrosivo uniforme, muito parecido com os corpos de prova expostos a água destilada tipo III da figura 39.

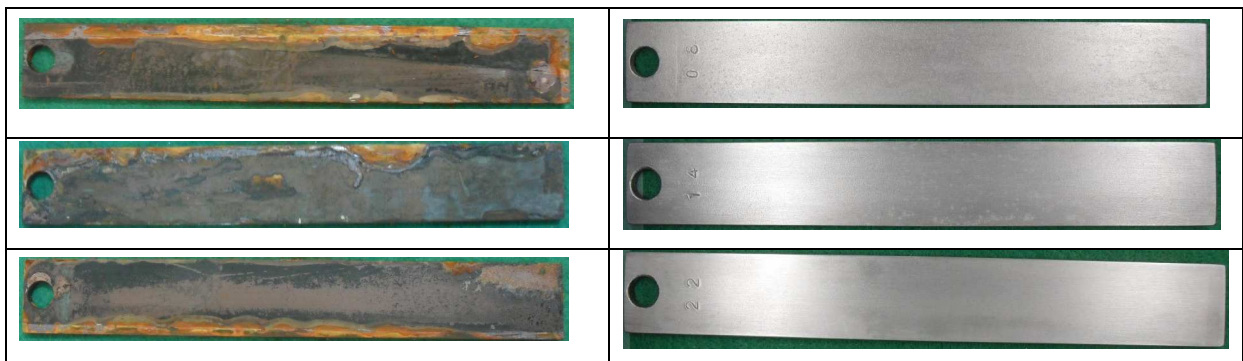


Figura 59: Corpos de prova 08, 14 e 22.

A taxa de corrosão foi severa como pode ser observada na tabela 15, porém inferior em mais de 50% em relação à água com resíduos somente inorgânicos. Esta constatação é importante para a prática, pois a remoção de quase todo o óleo da água produzida pode contribuir para o aumento da taxa de corrosão e conseqüentemente a geração de sólidos que para injeção não é desejável.

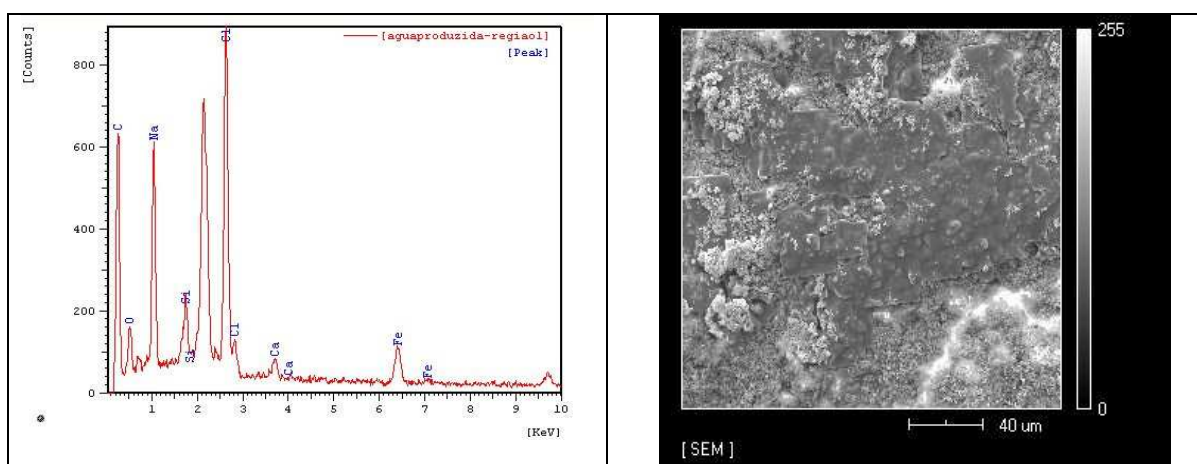
Tabela 15: Resultados do cálculo da perda de massa

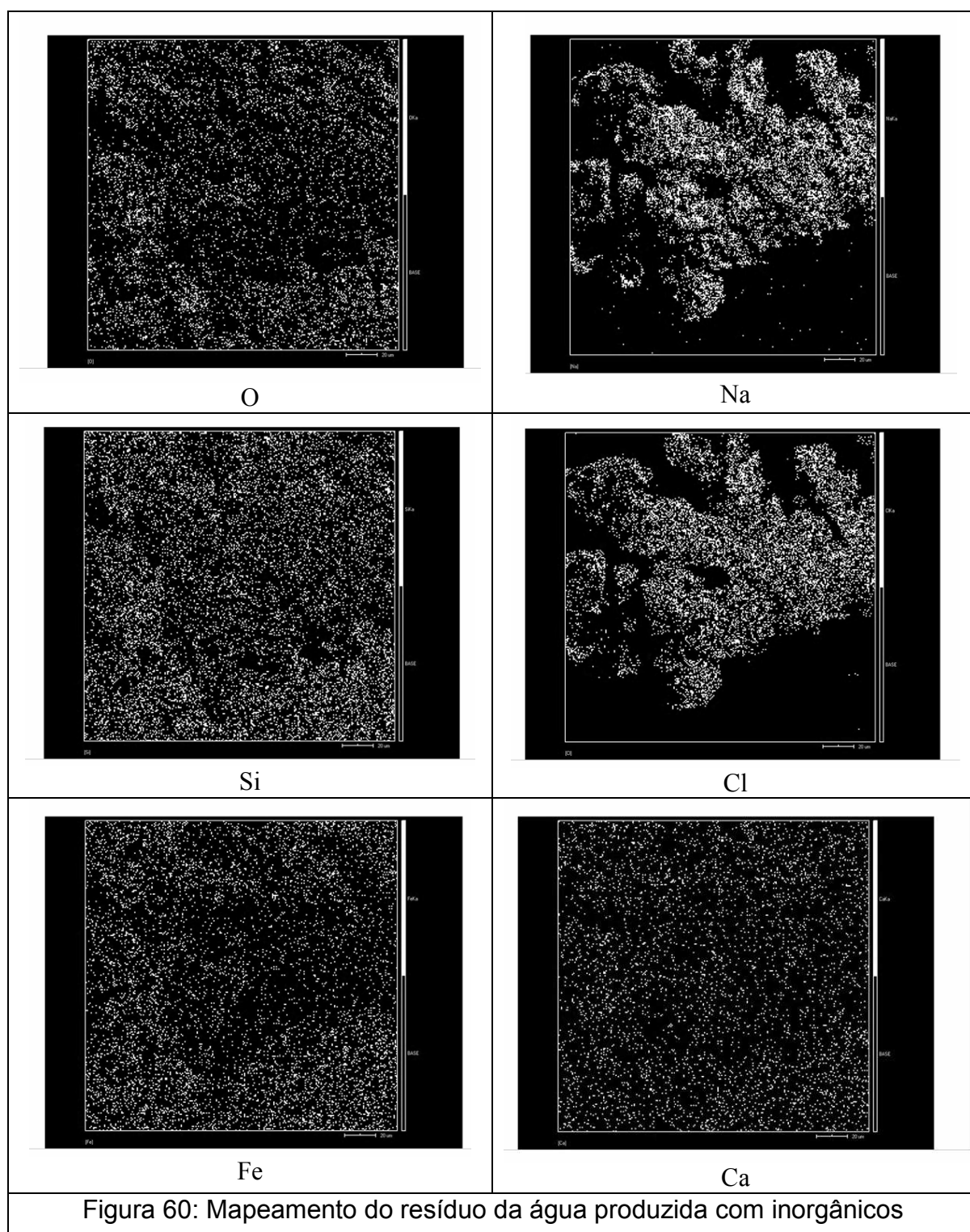
Corpo de Prova	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Perda de Massa (g)	Área Exposta (mm <sup>2</sup> )	Taxa de Corrosão (mm/ano)
08	87,5292	86,9758	0,5534	7691	1,6686
14	87,0100	86,6974	0,3126	7691	0,9425
22	87,0662	86,5754	0,4908	7691	1,4798
<b>Média</b>	<b>87,2018</b>	<b>86,7495</b>	<b>0,4523</b>	<b>7691</b>	<b>1,3636</b>

#### 4.4.5 Análise dos resíduos sólidos precipitados após filtragem por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O mapeamento figura 60, mostrou os seguintes elementos: oxigênio, cloro, sódio, silício, ferro, cálcio e carbono.

Dos compostos encontrados na difração, apenas a halita (NaCl) está ocupando regiões destacadas no mapa, demais elementos estão totalmente dispersos em todas as regiões analisadas.





#### 4.4.6 Análise dos resíduos sólidos precipitados após filtragem por difração de raios-X (DRX)

No difratograma da figura 61 encontramos os compostos: quartzo, halita, hematita, como esta água é a mesma do ensaio anterior, porém sem a extração da fase orgânica era esperado encontrar também a calcita e wustita. Pode ser que

tenham sido encoberta pelo resíduo orgânico, já que no MEV houve um pico de grande intensidade de carbono.

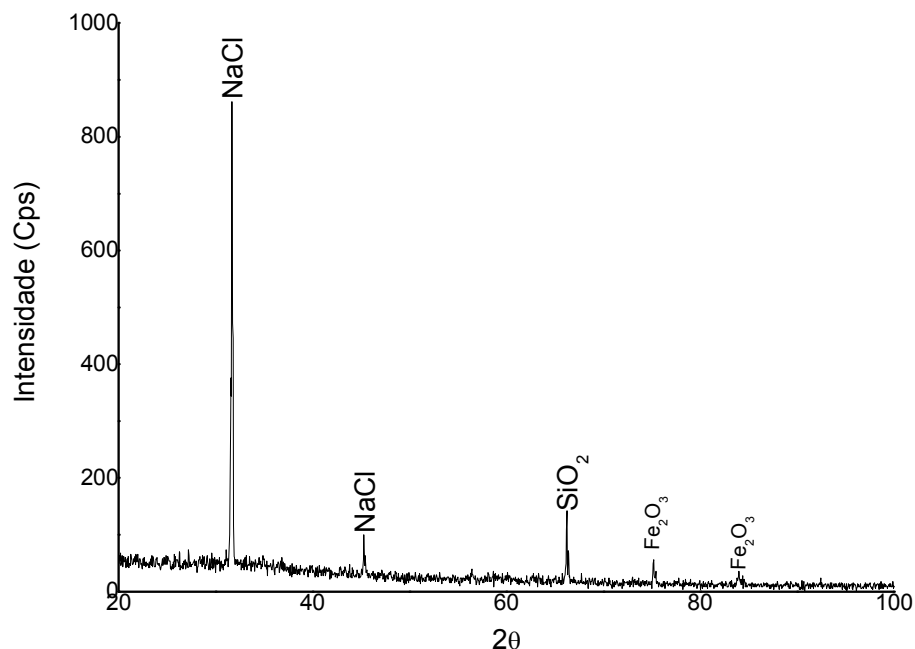


Figura 61: Difratograma do resíduo antes do ensaio de corrosão

Comparando os difratogramas observados antes (figura 61) e após o ensaio (figura 62), não sofreram mudanças na formação dos compostos. Pode-se observar entre eles apenas uma mudança de intensidade, comprovando assim como no ensaio anterior da água com inorgânicos que uma parte dos precipitados aderiu aos sensores e corpos de prova, outro parâmetro que comprova este argumento é que a taxa de corrosão ao final do experimento caiu drasticamente como pode ser observado no gráfico da figura 58.



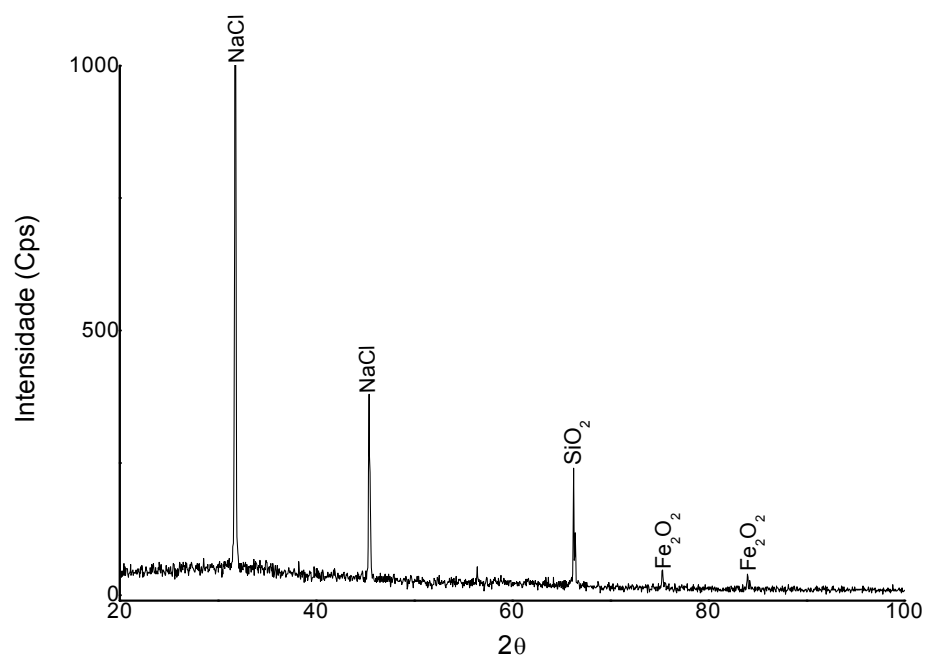


Figura 62: Difratoograma do resíduo após o ensaio de corrosão

#### 4.5 Caracterização do filtro de celulose por MEV

O filtro utilizado para análise dos resíduos foi fabricado a base de celulose. A figura 63 mostra a quantidade crescente de resíduo a cada 12 horas, a análise para caracterização do filtro novo, foi executada em uma amostra logo que foi retirado da embalagem. Passou pelo processo de metalização a vácuo e em seguida foi levada ao microscópio eletrônico de varredura.

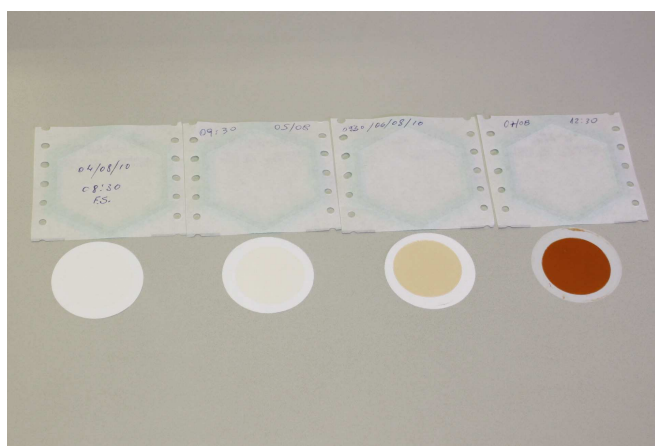
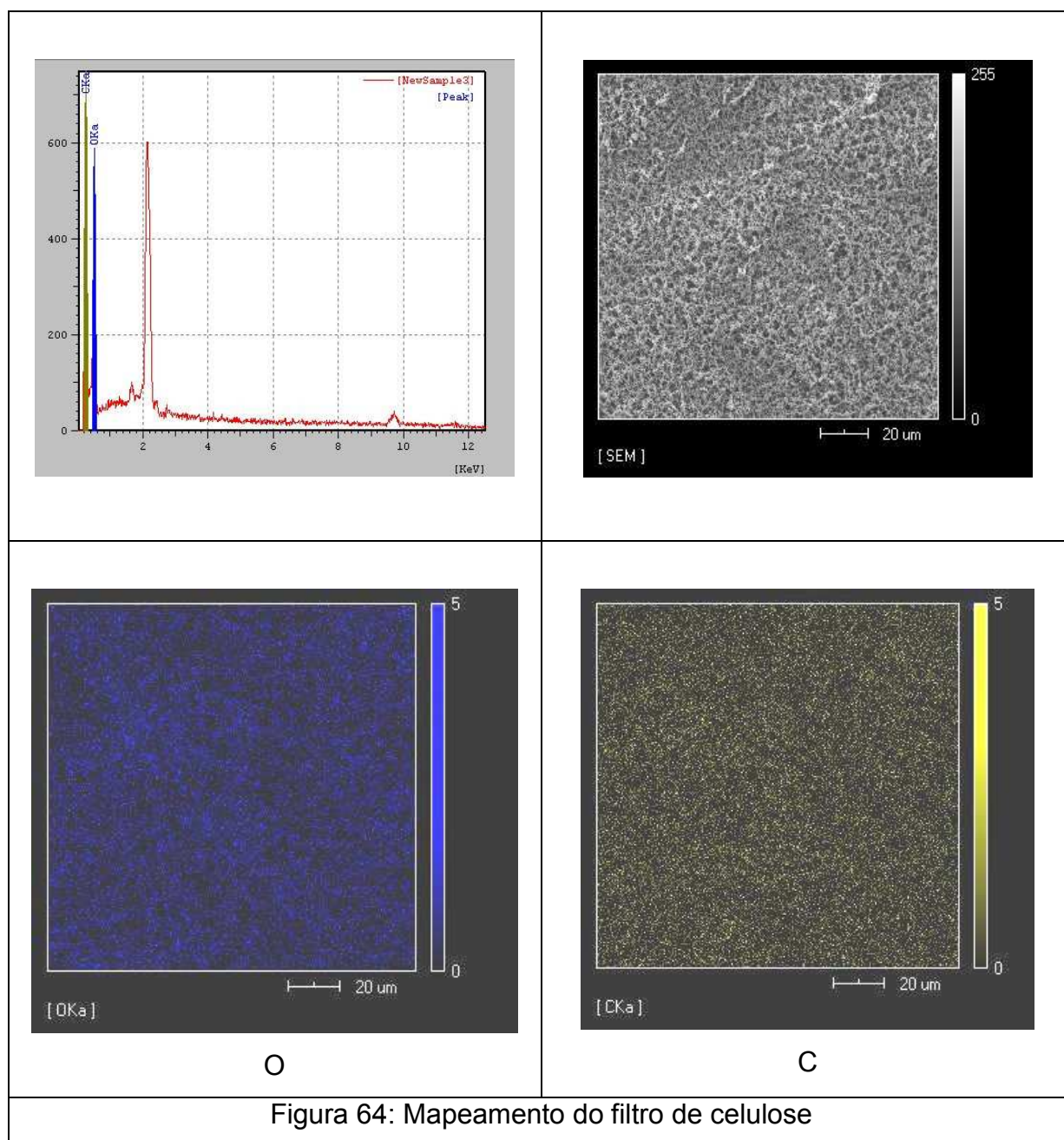


Figura 63: Filtro de celulose utilizado para caracterização de resíduos sólidos

Como pode ser observado na figura 64, o mapeamento registrou apenas a presença de oxigênio e carbono, está análise auxiliou na interpretação dos resultados principalmente da água filtrada tipo III que durante a filtragem depositou uma camada muito fina sob a superfície do filtro, na análise por MEV e DRX aparecia o carbono e seus compostos que não teria explicação de origem se não fosse do próprio filtro.



## CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

1- Os resultados obtidos revelaram que os precipitados orgânicos e inorgânicos possuem atuações distintas em relação à corrosão. Na comparação observa-se que a taxa média de corrosão é diretamente influenciada pela separação da fase orgânica, sendo de 2,82 mm/ano (precipitados inorgânicos) e 1,36 mm/ano (precipitados orgânicos e inorgânicos).

2- Os métodos utilizados hoje para monitoração de corrosão em sistemas aquosos apresentam diferenças significativas nos resultados, estas variações dependem: da técnica empregada (perda de massa, Resistência a polarização Linear, Resistência Elétrica ou Sensor galvânico), área do elemento sensor e a quantidade e características de precipitados presentes na água.

Para águas sem a presença ou com baixas concentrações iônicas e de sólidos em suspensão, possuindo baixas condutividades como a destilada tipo III, fica evidente que as técnicas eletroquímicas (LPR e Sensor Galvânico) mesmo sendo recomendados por autores como (Sankara *et al*, 2008) e norma internacional (ASTM G-96), os resultados dependem de uma análise muito profunda e de outras técnicas auxiliares como a geração de ferro insolúvel e a consolidada técnica de perda de massa para as tomadas de decisões na escolha de materiais e tratamentos químicos.

3- As análises comprovaram que o potencial de hidrogênio (pH), na faixa que foi medido durante os experimentos e que variou de 5,76 a 6,7 não influenciou significativamente as taxas de corrosão, comprovando o que está descrito no capítulo 2.7 da revisão bibliográfica que para valores de pH entre 4,3 e 10 em água aerada a temperatura ambiente não há grandes variações, apesar da acidez.

4- Outro parâmetro importante que podemos destacar é que nem sempre a maior condutividade do meio traduz-se em maior taxa de corrosão, de acordo com ensaios com água produzida com contaminantes inorgânicos (120  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), água produzida com contaminantes orgânicos e inorgânicos (114,3  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) e água salgada sintética (42,6  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), esta última apesar ter uma condutividade 64,5%

inferior a primeira e 62,7% inferior a segunda, registrou uma taxa de corrosão 31,4% superior a primeira e 66,9% superior a segunda.

5- A água produzida para ser reutilizada para injeção no reservatório pôde ser observado durante a comparação dos resultados que a remoção do óleo pode ser maléfico causando um aumento na taxa de corrosão em quase 50%, além de favorecer a aderência de compostos inorgânicos nas regiões metálicas.

6- O método de corrente galvânica ou de resistência nula, apresentou poucas variações mesmo em meio onde a presença de oxigênio dissolvido foi alta como água destilada tipo III e água salgada sintética, demonstrando que o método eletrométrico (figura 36, 42, 50 e 57) é mais preciso e mais confiável para análise quantitativa.

## **CAPÍTULO 6: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Realizar um estudo apenas com água produzida em temperaturas próximas da condição de campo (entre 40 e 80°C), para validar os resultados para aplicação prática;
- Realizar um teste onde os 02 métodos utilizados (perda de massa e resistência elétrica) tivessem a mesma área exposta a corrosão;
- Realizar ensaios com sensores on line, para medição de oxigênio dissolvido, condutividade elétrica e pH juntamente com os sensores de corrosão que já são on line, para que a análise fosse feita a cada leitura e intervalo;
- Realizar ensaios variando a velocidade de fluxo;
- Analisar estatisticamente a dispersão dos valores encontrados nas análises;
- Analisar através do cálculo de força iônica, a influência dos íons presentes na condutividade elétrica.
- Executar análise dos depósitos sob os corpos de prova para comparação com a análise dos resíduos impregnados nos filtros.

## **CAPÍTULO 7: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Al-Bazzaz, W.H., Gupta, A. (2005) Investigation of Injectivity Loss Caused by Iron in Waterflood Water. 14<sup>th</sup> SPE Middle East Oil & Gas Show and Conference held in Bahrain International Exhibition Centre, Paper 93766.

Allen, R. & Robinson, Keith. (1993). Environmental Aspects of Produced Water Disposal. SPE paper N° 25549.

Altoé, J.E., Bedrikovetsky, P., Siqueira, A.G., Souza, A.L.S., SHECAIRA, F.S. (2006) Correction of basic equations for deep bed filtration with dispersion. Journal of Petroleum Science and Engineering, 51: 68-84.

American Society for Testing and Materials (2005) Standard test method for iron in water. ASTM D 1125. West Conshohocken, PA.

American Society for Testing and Materials (2005) Standard test method for iron in water. ASTM D 1068. West Conshohocken, PA.

American Society for Testing and Materials (2005) Standard test method for iron in water. ASTM G 96. West Conshohocken, PA.

Bader, M.,S.,H. (2007) Seawater versus produced water in oil-field water injection operations. Desalination, 208: 159-168.

Barkman, J.H., Davidson, D.H. (1972) Measuring water quality and predicting well impairment. Journal of Petroleum Technology: 865-873.

Baboian R. and Prew P. (1993), Low-Cost Electronic Devices for Corrosion Measurements, Materials Performance. p. 58.

Byars, H.G., Gallop, B.R. (1979) Injection water + oxygen = corrosion and/or well plugging solids. Materials Performance: 41-50.

Brundle, C.R., Evans Jr., C.A., Wilson, S. (1992) Encyclopedia of Materials Characterization - Surfaces, Interfaces, Thin Films: Butterworth-Heinemann, 751p.

Cáceres, L., Vargas, T., Herrera, L. (2007) Determination of electrochemical parameters and corrosion rate for carbon steel in un-buffered sodium chloride solutions using a superposition model. Corrosion Science, 49: 3168-3184.

Callister Jr., W.D. (2003) Materials Science and Engineering: An Introduction. 6. ed. Univ. of Utah, 848p.

Cerqueira .A .A, Marques .M .R .C, Russo .C (2010) aplicação da técnica de eletrofloculação utilizando corrente alternada no tratamento de água de produção da indústria do petróleo.

Chen, Y., Nichols, P.R., Thomas, M.J.J.S. (2008) A study of impact of corrosion generated particles on a water injection system design. NACE Corrosion, Paper 08568, New Orleans: NACE International.

Costa, O. J., Estudo sobre injeção de água acima da pressão de propagação de fratura. Campinas, 2008. 146p.

Dunlop, A.K. (1987) Corrosion Control Methods. In: American Society for Metals. ASM Metals Handbook – Corrosion, 9. ed. Volume 13: 3142-3143.

Finamore, D., Silva, O. P. (2007) Avaliação da corrosão e otimização na utilização do bissulfito de sódio em sistema de injeção de água do mar com operação parcial da desaeração mecânica. 9<sup>a</sup>. COTEQ – Conferência Internacional sobre Tecnologia de Equipamentos, COTEQ-039, Salvador/BA.

Fontana, M.G. (1986) Corrosion Engineering. 3 ed: National Association of Corrosion Engineers (NACE), 544p.

Gama, M.S., Afonso, J.C. (2007) De Svante Arrhenius ao peagâmetro digital: 100 anos de medida de acidez. Química Nova, 30(1)

Gentil, V. (2003) Corrosão. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 341p.

Hearst, J.R., Nelson, P.N. (1985) Well logging for physical properties. McGraw-Hill, New York.

Jambo, H.C.M., Fófano, S. (2008) Corrosão - Fundamentos, Monitoração e Controle. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna, 342 p.

Kelly, R.G. (2003) Electrochemical thermodynamics and kinetics of relevance to corrosion. In: Kelly, R.G., Scully, J.R., Shoesmith, D., Buchheit, R.G. Electrochemical techniques in corrosion science and engineering. Corrosion Technology : 9-54.

Klassen R.D. and Roberge P. R., 2008. Zero resistance ammetry and galvanic sensors, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Royal Military College of Canada, Kingston, Ontario, Canada.

Landolt, D. (2006) Corrosion and surface chemistry of metals: EFPL press, 622 p.

Lin, J., Ellaway, M., Adrien, A. (2001) Study of corrosion material accumulated on the inner wall of steel water pipe. Corrosion Science, 43 (11): 2065-2081.

Marek, M.I. (1987) Fundamentals of corrosion. In: American Society for Metals. ASM Metals Handbook – Corrosion, 9. ed. Volume 13: 16-22.

Moghadasi, J., Müller-Steinhagen, H., Jamialahmadi, M., Sharif, A. (2004) Model study on the kinetics of oil field formation damage due to salt precipitation from injection. Journal of Petroleum Science and Engineering, 43: 201-217.

Moore, P.D., Byars, H.G. (1990) Oilfield corrosion – conclusion economics important in selecting monitoring techniques. Oil & Gas Journal, 88 (32).

NACE International (1994) Oxygen scavenger in steam generating systems and in oil production, NACE International Publication – 3 A194.



NACE International (2005) Preparation, Installation, Analysis and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield. NACE RP-0775.

Nóbrega, A.C.V., da Silva, D.R., Barbosa, A.F.F., Pimenta, G.S. (2002) Monitoração e controle da corrosão em dutos transportadores de gás natural. 6<sup>a</sup>. COTEQ – Conferência Internacional sobre Tecnologia de Equipamentos, COTEQ-189, Salvador/BA.

Nunes, L.P. (2007) Fundamentos de Resistência à Corrosão. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 330p.

Oldfield, J., Todd, B. (1979) Corrosion considerations in selecting metals for flash chambers. Desalination, 31: 365-383.

Patton, C.C. (1988) Water quality control and its importance in waterflooding operations. Journal of Petroleum Technology: 1123-1126.

Pivelli, R.P. (2000) Oxigênio dissolvido e matéria orgânica em águas. Curso: Qualidade das água e poluição: aspectos físico-químicos, aula 10. 4-5.

Pourbaix, M. (1974) Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions. Houston: NACE, 644p.

Pourbaix, M. (1987) Lições de Corrosão Eletroquímica. Tradução de M. Elizabete M. Almeida e Cristina M. Oliveira. 3. ed. Bruxelas: CEBELCOR, 421p.

Protopopoff, E., Marcus, P. (2003) Potential versus pH (Pourbaix) Diagrams. In: American Society for Metals. ASM Metals Handbook – Corrosion Fundamentals, Testing, and Protection, 9 ed. Volume 13A: 50-86.

Reffas, M., Sabot, R., Savall, C., Jeannin, M., Creus, J., Ph. Refait (2006) Localized corrosion of carbon steel in NaHCO<sub>3</sub>/NaCl electrolytes: role of Fe(II) – conatining compounds. Corrosion Science, 48, 709-726.

Sander, A., Berghult, B., Ahlberg, E., Broo, A.E., Johanson, E.L., Hedberg, T. (1997) Iron corrosion in drinking water distribution systems – surface complexation aspects. *Corrosion Science*, 39 (1): 77-93.

Sankara Narayanan T.S.N., Krishnaveni K., Seshadri S.K. (2008) Evaluation of characteristics and corrosion resistance as a function of treatment time, 1942-1949. In *Materials Science and Engineering: C* 29 (6).

Santos, A., Bedrikovetsky, P., Fontoura, S. (2008) Analytical micro model for size exclusion: pore blocking and permeability reduction. *Journal of Membrane Science*, 308: 115-127.

Sarin, P., Snoeyink, V.L., Bebee, J., Kriven, W.M., Clement, J.A. (2001) Physico-chemical characteristics of corrosion scales in old iron pipes, *Water Research*, 35 (12): 2961-2969.

Simor, E. & Novais, A.P. (2002) Gerenciamento da taxa de corrosão por cupons por perda de massa. 6ª. COTEQ – Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, Salvador/BA.

Srinivasan, S., Cook, S.W. (1999) Program for Evaluation and Determination of Corrosion of Steels – PREDICT, CD-ROM Houston, Texas: InterCorr International Inc.

Silva, O.P., Patrocínio, E., Ribeiro, J.C, Vasconcelos, M.A., Finamore, D., Salvador, A.D. (2007) Lições aprendidas no monitoramento da corrosão interna em sistemas de reinjeção de água produzida. 9ª. COTEQ – Conferência Internacional sobre Tecnologia de Equipamentos, COTEQ-100, Salvador/BA.

Silva, S. S., Análise do processo de flotação e oxidação avançada para o tratamento de efluente modelo da indústria do petróleo. Natal, 2010. 86f.

Shugar, G.J., Dean, J.A.(1989) *The Chemist's Ready Reference Handbook*. McGraw-Hill Publishing Company.

Souza, A.L.S., Siqueira, A.G., Bedrikovetsky, P.G., Correa, A.C., Furtado, C., Bezerra, C., Dore, P. (2004) Management of water injection, re-Injection and disposal in oil reservoirs. SPE Water Management Workshop, Rio de Janeiro.

Tang, Z., Hong, S., Xiao, W., Taylor, J. (2006) Impacts of blending ground, surface, and saline waters on lead release in drinking water distribution systems. Water Research, 40: 943-950.

Telles, P.C.S. (2003) Materiais para Equipamentos de Processo. 6. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 275 p.

Thomas, J. E. Fundamentos de engenharia de petróleo. 2º Ed. Rio de Janeiro: Interciência: Petrobras 2004.

Valkó, P., Economides, M. "Hydraulic Fracture Mechanics", John Willey and Sons, 1995. 22 – 29 p.

Webb, P.J.; Kuhn, O. Enhanced scale management through the application of inorganic geochemistry and statistics. 6th International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, UK, SPE 87458, 2004.

Wolyneć, S. (2003) Técnicas eletroquímicas em corrosão. São Paulo: EDUSP.

Zise, W., Chunchun, X., Xia, C., Ben, X. (2007) The morphology, phase composition and effect of corrosion product on simulated archaeological iron. Chinese Journal Chemical Engineering, 15 (3): 433-438.

[www.mma.gov.br/conama](http://www.mma.gov.br/conama), acessado em 04/05/2010.

[www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br), acessado em 03/04/2010.

[www.petrobras.com.br](http://www.petrobras.com.br), acessado em 08/07/2010.

[www.portalbrasil.net](http://www.portalbrasil.net), acessado em 13/05/2010.