



AVALIAÇÃO DA CORROSÃO EM OPERAÇÕES DE REMOÇÃO DE INCRUSTAÇÕES CARBONÁTICAS

Bruno Barbosa Castro

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano
Gomes
Eduardo Alencar de Souza

Rio de Janeiro
Agosto de 2015

AVALIAÇÃO DA CORROSÃO EM OPERAÇÕES DE REMOÇÃO DE
INCRUSTAÇÕES CARBONÁTICAS

Bruno Barbosa Castro

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

Dr. Eduardo Alencar de Souza, D.Sc.

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

Profª. Eliane D'Elia, D.Sc.

Dra. Flávia Maciel Fernandes Guedes, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

AGOSTO DE 2015

Castro, Bruno Barbosa

Avaliação da Corrosão em Operações de Remoção de Incrustações Carbonáticas/ Bruno Barbosa Castro. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

X, 88p.: il.: 29,7 cm.

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Eduardo Alencar de Souza

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 81-88.

1. Incrustação. 2. Corrosão. 3. Meios ácidos. I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*À minha mãe Aparecida,
à minha esposa Patrícia
e ao meu filho Arthur.*

AGRADECIMENTOS

À Deus por permitir mais esta realização.

Ao meu amado pai Juarez, que apesar de sua ausência está sempre em minhas lembranças.

À minha amada mãe Aparecida, pois sem ela nada disso seria possível.

À minha amada esposa Patrycia, por estar sempre ao meu lado em todos os momentos, pelo incentivo, pelo carinho e amor.

Ao meu filho querido Arthur. Sua chegada me deu forças e ânimo para concluir mais esta etapa. Te amo meu filho!

Ao meu irmão Adriano, que mesmo distante torce por mim.

À minha sogra Maria da Luz e minha cunhada Priscyla pela amizade e carinho.

Aos meus queridos orientadores, Prof. Ponciano e Eduardo, pelos ensinamentos, pela orientação, pela paciência e pela amizade.

À todos os amigos e colegas do LabCorr, Adriana, Janaína, Laísa, Lyzia, Luís Alexandre, Jonas, Samara, Luíza, Lilian, Caroline, Otávio e Érika, pela paciência, ajuda e por estarem sempre prontos a dividir seus conhecimentos.

Ao técnico Alecir, por sua ajuda em todos os momentos da dissertação, pelos momentos de descontração e, principalmente, por sua amizade.

Aos técnicos Wellington e Roberto Carlos, por sua ajuda, pelos momentos de descontração e pela amizade.

À todos os amigos e colegas do Laboratório de Incrustação, Maria Carmen, Francisca, Giselle, Mônica, Kátia, Tiago, Rosane, Taís, Adriana, Felipe, Leonardo, Alexandre, Maria das Graças, Vitor, José Cordeiro pelo incentivo e ajuda. Em especial ao Stefan e Viviane por estarem sempre disponíveis a ajudar.

A todos os amigos/colegas da gerência CENPES/PDEP/TEE e CENPES/PDEP/TMEC.

À todos aqueles que aqui não foram citados, mas que me ajudaram em muitos momentos.

À Petrobras por permitir desenvolver este trabalho.

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu,
mas pensar o que ninguém pensou
sobre aquilo que todo mundo vê.”*

Arthur Schopenhauer

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

AVALIAÇÃO DA CORROSÃO EM OPERAÇÕES DE REMOÇÃO DE INCRUSTAÇÕES CARBONÁTICAS

Bruno Barbosa Castro

Agosto/2015

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Eduardo Alencar de Souza

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A corrosão do aço carbono AISI 1020 e do aço duplex 22%Cr foi avaliada para as soluções de ácido clorídrico à 5%_{m/m} e à 15%_{m/m}, e para a mistura dos ácidos orgânicos acético (5%_{m/m}) e fórmico (7%_{m/m}). Estas soluções ácidas são frequentemente empregadas nas limpezas químicas de incrustações carbonáticas em equipamentos de processamento de petróleo. Com o intuito de se estudar a intensidade do processo corrosivo durante uma operação de remoção química foram incorporadas às soluções ácidas diferentes concentrações de carbonato de cálcio (CaCO₃). Foram realizados ensaios de perda de massa e utilizadas técnicas eletroquímicas como espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica. Os resultados obtidos mostraram que as taxas de corrosão se reduzem com o incremento da concentração de CaCO₃ nos meios utilizados, com consequente aumento de pH. Como esperado, a mistura dos ácidos orgânicos apresentou menores taxas de corrosão, ficando abaixo de 5 mm/ano em todas as condições avaliadas. A partir dos diagramas obtidos nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foi observado que é possível o acompanhamento da concentração de CaCO₃ nas operações de remoção de incrustações.

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

CORROSION EVALUATION IN CARBONATE SCALE REMOVAL OPERATIONS

Bruno Barbosa Castro

August/2015

Advisors: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Eduardo Alencar de Souza

Department: Metallurgical and Material Engineering

Corrosion of AISI 1020 carbon steel and 22%Cr duplex stainless steel was evaluated for the 5%_{m/m} and 15%_{m/m} hydrochloric acid solutions and for the mixture of acetic (5%_{m/m}) and formic (7%_{m/m}) organic acids. These acidic solutions are frequently employed in chemical cleaning of carbonate scale in petroleum process equipment. In order to study the intensity of the corrosion process during a chemical removal operation different concentrations of calcium carbonate (CaCO₃) were incorporated in the acid solutions. Weight loss measurements and electrochemical techniques as impedance electrochemical spectroscopy and potentiodynamic anodic and cathodic polarization curves were done. The results showed that the corrosion rates are reduced with the increase of the concentration of CaCO₃ in the media used, with consequent increase the pH values. As expected, the mixture of organic acids showed lower corrosion rates, below 5 mm/year in all conditions. It was observed that it is possible to monitor the CaCO₃ concentration in the scale removal operation using the diagrams obtained by impedance electrochemical spectroscopy.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	INCRUSTAÇÕES.....	2
2.2	Mecanismo de Formação das Incrustações	5
2.3	Principais Causas e Problemas Associados.....	10
2.4	Previsão da Ocorrência da Incrustação	14
2.5	Prevenção da Incrustação	15
2.6	Remoção da Incrustação	21
2.7	Operação de Remoção Química da Incrustação Carbonática	25
2.8	Inibição da Corrosão nas Operações de Remoção de Incrustações Carbonáticas	27
2.8.1	Materiais Utilizados em Equipamentos na Indústria do Petróleo.....	27
2.8.2	Inibidores de Corrosão em Meio Ácido.....	29
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1	Materiais Metálicos.....	33
3.2	Reagentes Químicos.....	33
3.3	Soluções	34
3.4	Métodos Experimentais.....	35
3.4.1	Ensaio gravimétrico (Perda de Massa)	35
3.4.2	Técnicas Eletroquímicas	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1	Materiais Metálicos.....	40
4.2	Cinética de dissolução do CaCO ₃	42
4.3	Ensaio gravimétrico (Perda de Massa).....	43
4.4	Ensaio Eletroquímico.....	46
4.4.1	Aço Carbono 1020.....	47
4.4.2	Aço duplex 22%Cr	55

4.5	Observação da superfície	67
4.5.1	Aço Carbono 1020.....	67
4.5.2	Aço duplex 22%Cr	70
4.6	Acompanhamento de operações de remoção de CaCO ₃	74
4.6.1	Aço Carbono 1020.....	74
4.6.2	Aço duplex 22%Cr	77
5	CONCLUSÕES.....	78
6	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	80
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

1 INTRODUÇÃO

Durante a produção de petróleo, além do óleo, também é produzida água associada a este. Esta água pode ser oriunda da própria zona produtora, que está em equilíbrio com o óleo no reservatório, ou pode ser derivada da mistura da água injetada durante o processo de recuperação secundária.

A produção de petróleo impõe mudanças na fase aquosa causando desequilíbrios responsáveis pelo aparecimento de espécies insolúveis, as incrustações, que são definidas como compostos químicos de natureza inorgânica, inicialmente solúveis em soluções salinas, e que precipitam podendo se acumular em diversos pontos do sistema de produção de petróleo [1].

As incrustações podem ser provocadas por uma série de fatores, dos quais se destacam [2,3]: variações termodinâmicas que ocorrem ao longo do processo de produção de petróleo; reações químicas decorrentes da mistura de águas quimicamente incompatíveis; evaporação da água; reações químicas microbiológicas; e troca catiônica entre os componentes da água de injeção e os das argilas.

Como consequência desta precipitação, poderão ocorrer restrições em linhas de produção, redução de eficiência de separação óleo/água, entupimento de equipamentos de filtração, além de riscos para saúde, provocados pelos NORM's (Naturally Occurring Radioactive Materials – materiais radioativos de ocorrência natural). Neste sentido, sua remoção é necessária para restaurar o escoamento original da produção do petróleo.

Em incrustações carbonáticas esta remoção é realizada com o auxílio de soluções ácidas que podem corroer os equipamentos afetados. O uso de inibidores de corrosão é indispensável em operações de limpeza química ácida de incrustações. Porém, a quantidade e eficiência destes são calculadas baseadas em testes realizados na solução de limpeza química sem a presença de carbonato de cálcio (CaCO_3) – ácido “fresco”. O objetivo deste trabalho é a avaliação da corrosão dos aços carbono AISI 1020 e duplex 22%Cr em soluções ácidas para limpeza química de incrustações com diferentes teores de CaCO_3 , ácido “gasto”.

2 INCRUSTAÇÕES

Incrustações (ou *scale*) podem ser definidas como compostos químicos de natureza inorgânica, inicialmente solúveis em soluções salinas e que precipitam podendo se acumular na formação, telas de contenção de areia (*gravel packing*), colunas de produção e equipamentos de superfície [1].

A formação de incrustações pode causar a redução do fluxo nas linhas de produção, bloqueio de válvulas de segurança e tubulações, podendo, em casos extremos, levar à inviabilização econômica da produção de petróleo ou até mesmo sua completa interrupção [4-5]. A Figura 1 apresenta um trecho de uma tubulação incrustada onde se observa a redução de seu diâmetro [6].



Figura 1: Tubulação incrustada (adaptado de [6])

Devido ao mecanismo de formação e deposição de incrustação ser bem complexo, é difícil estabelecer uma causa principal para sua ocorrência. MACKAY e SORBIE [2] descrevem sucintamente suas principais causas de formação na indústria do petróleo:

– Variações termodinâmicas (pressão, temperatura, concentração, pH, etc.) que ocorrem ao longo do processo de produção de petróleo. A variação de temperatura, assim como o decréscimo da pressão, contribui para o processo de formação de incrustações;

– Reação química decorrente da mistura de águas quimicamente incompatíveis entre si.

OLIVEIRA [3] cita em seu trabalho, ainda, outras causas de incrustações, tais como:

– Evaporação da água;

– Reações químicas microbiológicas: as bactérias sulfato-redutoras liberam o gás sulfídrico como resultado de sua metabolização. Este gás ataca os equipamentos e produzem a deposição de sulfeto de ferro;

– Troca entre os cátions da água de injeção e os cátions das argilas. Neste caso, quando houver a dolomitização, a água se tornará rica em cálcio, resultando na precipitação de carbonato ou, eventualmente, sulfato de cálcio.

2.1 Tipos de Incrustações

As Incrustações mais comuns na indústria do petróleo são as de sulfato de bário (BaSO_4), sulfato de estrôncio (SrSO_4), sulfato de cálcio (CaSO_4) e carbonato de cálcio (CaCO_3). Porém de acordo com KALFAYAN [7], BELLARBY [8] e REBESCHINI [9] também podem ocorrer menos frequentemente incrustações por:

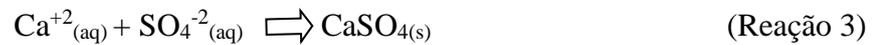
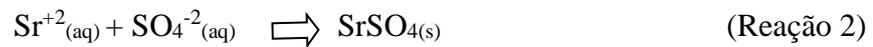
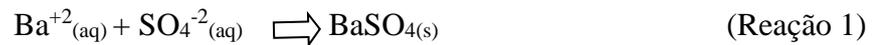
– Sulfetos de ferro, zinco e chumbo;

– Incrustações radioativas: Sulfato de rádio (RaSO_4), Chumbo-210 (Pb-210) e Polônio-210 (Po-210); e

– Cloreto de sódio (NaCl).

Sulfatos de bário (BaSO₄), de estrôncio (SrSO₄) e de cálcio (CaSO₄)

Incrustações de sulfatos de bário, estrôncio e cálcio ocorrem em geral, nos campos submetidos à recuperação secundária de petróleo por injeção de água mar. Essas incrustações são formadas pela incompatibilidade da água do mar injetada rica em sulfato (~2900 mg/L), e a água de formação que possui em sua composição os elementos bário, estrôncio e cálcio [10].



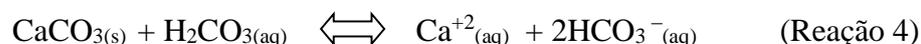
A mistura da água do mar com a água conata e/ou do aquífero varia ao longo do processo de produção do campo e quando se torna supersaturada em relação a determinado composto, pode ocorrer cristalização, com conseqüente formação de incrustação [11].

As precipitações das incrustações de sulfato podem vir associadas com a presença de íons de rádio e seus isótopos. O urânio (U-238 e U-235) e o Tório (Th -232) estão presentes em formas químicas imóveis, enquanto que o rádio e seus isótopos podem ser transportados pelas águas de formação ricas em cloreto. Uma vez lixiviados de suas origens litológicas, desenvolvem suas próprias séries de decaimento referentes aos Materiais Radioativos de Ocorrência Natural (Naturally Occurring Radioactive Materials – NORM: de Ra-226, Rn-222, Po-218, Pb-214, Bi-214, Po-214, Pb-210, Bi-210, Po-210, e ao estável Pb-206). O rádio e seus isótopos tendem a co-precipitar com outros cátions alcalinos de baixa solubilidade na forma de sulfato. A remoção e descarte destes resíduos radioativos são perigosos, custosos e dispendiosos [12].

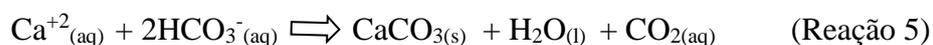
Carbonato de cálcio (CaCO₃)

Os reservatórios de petróleo são constituídos de rochas (arenito, calcáreo ou dolomita) que podem ser cimentadas por carbonato de cálcio. O ácido carbônico é

formado pela ação das bactérias sobre as fontes de matéria orgânica presentes no reservatório que por sua vez dissolve o carbonato de cálcio das rochas para formar bicarbonato de cálcio solúvel.



O dióxido de carbono (CO_2) está presente nos campos de óleo e gás e encontra-se em equilíbrio nas fases aquosa, gasosa e orgânica (óleo). No processo de produção, a diminuição da pressão perturba este equilíbrio e o dióxido de carbono dissolvido na água é deslocado para as fases do óleo e do gás. Assim, o pH da solução aquosa aumenta, e a solubilidade, com relação ao carbonato diminui rapidamente, levando à precipitação do carbonato com íons divalentes, mais comumente o cálcio (CaCO_3) [11].



2.2 Mecanismo de Formação das Incrustações

A saturação é um fator determinante para a formação de incrustações. Esta pode ser alcançada através da solubilidade ou pelo índice de saturação do meio [9].

A solubilidade é um parâmetro que mede o quanto uma substância pode permanecer em uma solução sem precipitação, determinando a quantidade máxima que um soluto pode ser dissolvido em um solvente sob certas condições físico-químicas (pressão, temperatura, pH, etc.), podendo mudar de acordo com a variação destas condições. Diferentes compostos possuem diferentes solubilidades. Quanto maior a solubilidade de um produto, maior quantidade deste pode ser dissolvida em uma solução sem haver precipitação.

A solubilidade do carbonato de cálcio, sulfato de bário, sulfato de estrôncio e sulfato de cálcio pode ser observada na Tabela 1.

Tabela 1: Solubilidade de alguns sais comuns presentes na indústria de petróleo
(adaptado de [13])

Sal	Solubilidade (mg/L) em água, a 20 °C
Sulfato de bário (BaSO ₄)	2,3
Carbonato de cálcio (CaCO ₃)	14
Sulfato de estrôncio (SrSO ₄)	114
Sulfato de cálcio (CaSO ₄)	2000

O Índice de Saturação (IS) de um composto em uma solução aquosa é a medida da diferença da quantidade do sal dissolvido na mesma e aquela que estaria presente no equilíbrio. Para que uma solução supersaturada retorne ao estado de equilíbrio parte do sal deve precipitar. O Índice de Saturação (IS) é uma medida termodinâmica da força determinante da precipitação. Este parâmetro é afetado pelas mudanças na temperatura, pressão, pH e composição da água que ocorrem normalmente durante a produção do óleo. O IS pode ser calculado da seguinte forma:

$$IS = \log_{10} \frac{(a_i^{v+})(a_j^{v-})}{Kps_{ij}} = \log_{10} \frac{([m_i]^{v+}[m_j]^{v-})(y_i^{v+}y_j^{v-})}{Kps_{ij}} \quad (\text{Equação 1})$$

onde:

a_i = atividade química do cátion i;

a_j = atividade química do ânion j;

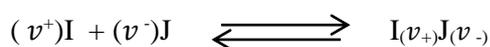
y_i = coeficiente de atividade química do cátion i;

y_j = coeficiente de atividade química do ânion j;

m_i = molaridade do cátion i;

m_j = molaridade do ânion j;

Kps_{ij} = produto de solubilidade do composto ij.



Um sistema aquoso pode existir em sua forma:

- Supersaturada, na qual o produto das atividades dos íons precipitantes é maior que o K_{ps} e precipitação poderá ocorrer ($IS > 0$).
- Saturada ou em equilíbrio, na qual não haverá precipitação, embora qualquer mudança no estado de equilíbrio possa acarretar a precipitação ($IS = 0$).
- Subsaturada na qual poderá haver dissolução e a precipitação é improvável ($IS < 0$).

Na avaliação do potencial de precipitação deve ser considerada, além do IS, a massa de precipitação (a qual depende do volume de água envolvido). A comparação do IS de sistemas em estudo e de sistemas de comportamento já conhecidos permitem a avaliação da intensidade da precipitação [14].

Para que haja a formação dos precipitados e, assim, ocorrência das incrustações, é necessário que ocorram os processos de supersaturação da solução, nucleação, crescimento dos cristais e adesão dos mesmos à superfície. A Figura 2 apresenta um esquema explicativo das etapas do processo de formação das incrustações, assim como os parâmetros que devem ser considerados.

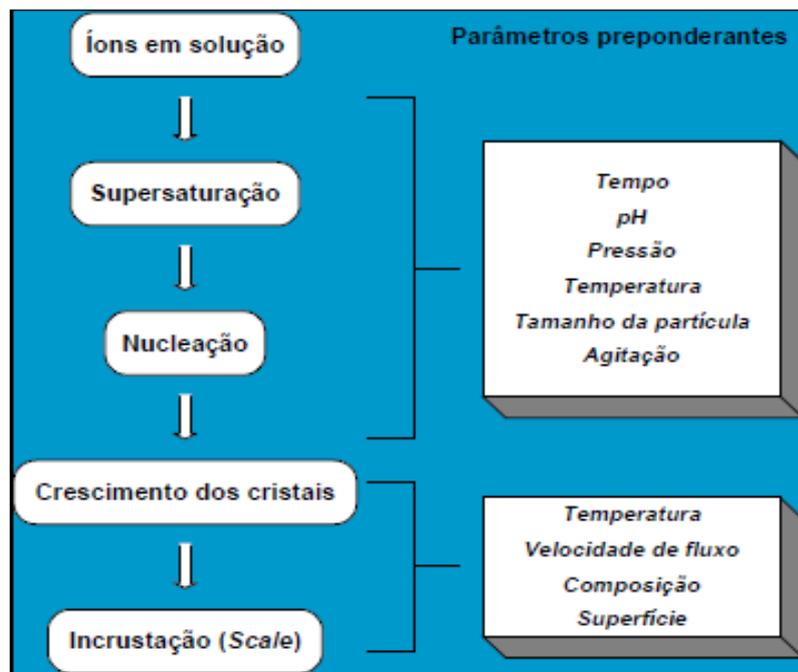


Figura 2: Mecanismos de formação de incrustação e variáveis influentes (adaptado de [15])

Supersaturação da solução

A precipitação dos sais incrustantes ocorre quando seus produtos de solubilidade são ultrapassados. Além da variação da pressão e temperatura, deve-se levar em conta a influência de agitações e evaporação que, poderão maximizar a precipitação do sal excedente, tornando o meio quimicamente estável.

Soluções insaturadas e supersaturadas podem precipitar na forma de incrustação. Uma água pode ser insaturada em relação à substância formadora da incrustação, mas pode tornar-se saturada ou supersaturada, se houver alterações de pH, pressão e temperatura, que provocarão diminuição da solubilidade em relação a solução original.

Nucleação e crescimento de cristais

Consideram-se duas situações distintas envolvendo a precipitação em soluções supersaturadas: soluções lábeis e soluções metaestáveis [16].

A precipitação em soluções lábeis ocorre em duas etapas principais: nucleação e crescimento dos cristais.

A nucleação homogênea é decorrente da interação entre íons e moléculas, levando à formação de um agregado de tamanho crítico, definido como núcleo. Esta corresponde à formação de centros ativos a partir dos quais ocorre um crescimento espontâneo. O processo de nucleação determina o tamanho e a distribuição dos núcleos produzidos, sendo uma etapa limitante em termos de barreira de energia.

A partir da formação dos núcleos a solução ainda encontra-se supersaturada, ocorrendo associação de espécies em solução com o núcleo (tamanho crítico), iniciando o processo de crescimento do cristal (Figura 3). Formam-se predominantemente grande quantidade de cristais de pequeno tamanho, que podem ser, inicialmente, amorfo ou polimorfo do cristal final formado [17].

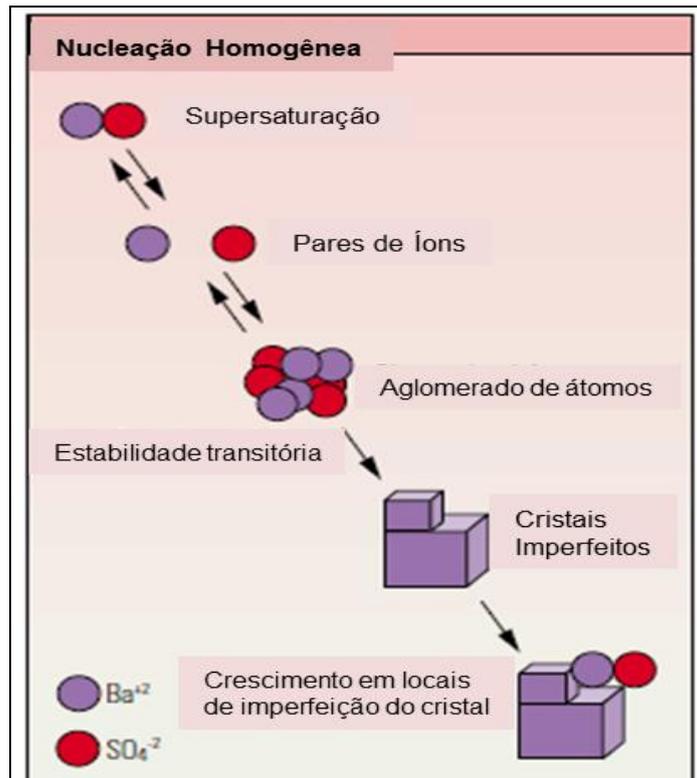


Figura 3: Processos de Nucleação das Incrustações (adaptado de [18]).

Numa etapa posterior de envelhecimento, os cristais são bem formados, estabelecendo-se o equilíbrio e a separação da fase sólida e solução.

A precipitação em uma solução metaestável é geralmente induzida pela presença de sementes nucleadoras (nucleação heterogênea). O crescimento ocorre a partir destas sementes, tendo-se nesta etapa ainda uma solução supersaturada. Predomina a formação de um menor número de cristais com tamanho superior aos cristais formados para a condição de elevada supersaturação. A etapa limitante, em termos de energia, é o crescimento dos cristais. Posteriormente, a solução alcança o equilíbrio e finalmente a separação de fases.

Adesão da incrustação

A adesão da incrustação está relacionada com o crescimento de cristais em uma determinada superfície. A formação da incrustação em superfícies metálicas é

influenciada pela hidrodinâmica, morfologia e tamanho dos cristais formados, características físicas das superfícies e propriedades mecânicas da incrustação [19].

Ambientes com imperfeições na superfície de materiais sólidos, rugosidades, incrustações já existentes, orifícios em revestimentos de produção e até mesmo em conexões e junções de tubulações e oleodutos aceleram a adesão, pois facilitam a formação de uma superfície aderente inicial, favorecendo a formação de cristais. A Figura 4 ilustra este processo. [20]

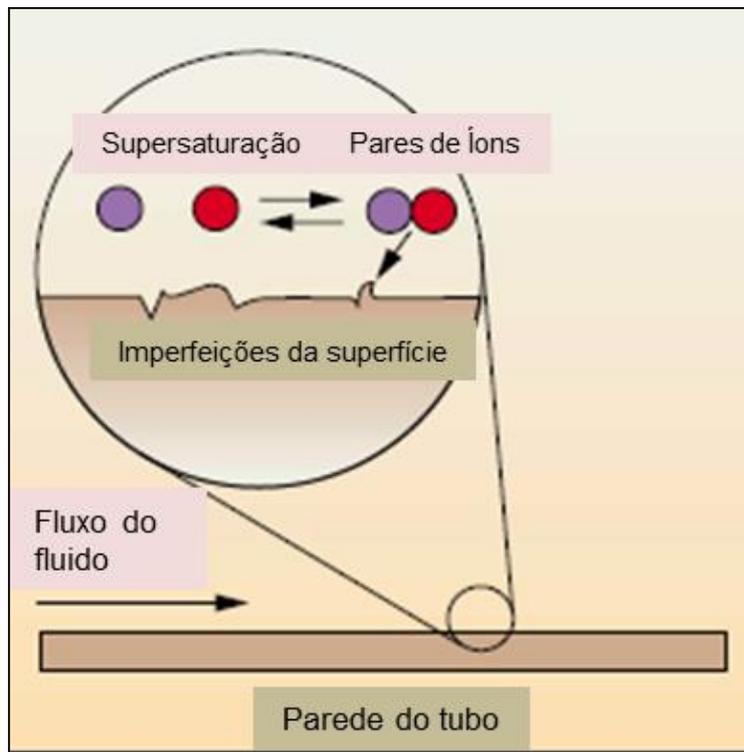


Figura 4: Ancoramento dos íons nas irregularidades da superfície. (adaptado de [18])

2.3 Principais Causas e Problemas Associados

A formação de incrustações pode ocorrer tanto nos reservatórios como nos poços produtores e equipamentos de sub-superfície e superfície [21]. A formação das incrustações pode causar perdas ou mesmo inviabilizar a produção dos poços se medidas de prevenção não forem adotadas.

Tanto as incrustações de sulfato como as de carbonato podem se formar em diversas localidades no trajeto da produção de petróleo (reservatórios, poços produtores e equipamentos de sub-superfície e superfície), prejudicando a exploração deste. Quando formadas, as incrustações tendem a minimizar a eficiência da produção de petróleo, uma vez que restringem os diâmetros internos das tubulações onde o petróleo percorre ou podem também inviabilizar o uso de determinados equipamentos necessários à produção [20].

A Figura 5 apresenta ocorrências de incrustação em diversas localizações/equipamentos ao longo do sistema de produção do petróleo.



Figura 5: Ocorrências de incrustações em: a) válvulas; b) equipamento de superfície; c) colunas de poços de produção; e d) telas de *gravel Pack* (adaptado de [22])

Nas caldeiras, as incrustações provocam uma barreira térmica entre os tubos e a água, gerando um tempo maior de trabalho (e de fogo) do queimador, o que faz aumentar o consumo de energia. Em trocadores de calor (Figura 6), também se observa esse efeito de barreira diminuindo a capacidade de troca térmica entre os fluidos de processo. Da mesma forma, nos condensadores evaporativos, forma-se um filme de incrustação dificultando, com isso, uma troca de calor efetiva para um bom desempenho do sistema de refrigeração.

Nos compressores refrigerados a água vai formando incrustações no cabeçote, provocando superaquecimento e danos em todo o conjunto (pistões, válvulas, etc.). Nos tubos condutores de petróleo e nas tubulações de água, em superfície, as incrustações provocam a necessidade de desentupimentos constantes e, geralmente, levam à substituição dos mesmos.

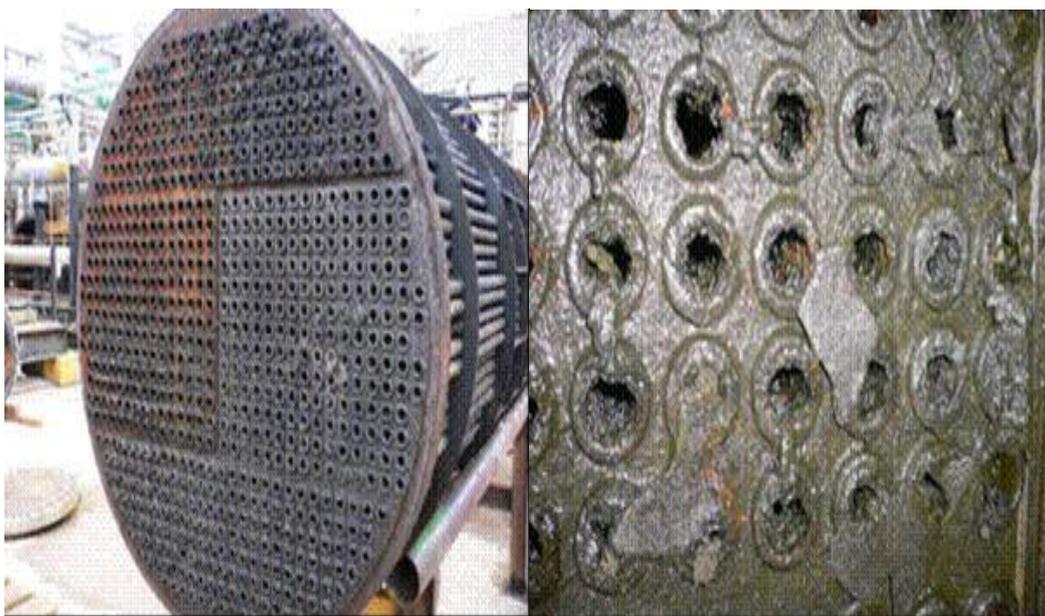


Figura 6: Incrustação em trocador de calor (elaboração própria)

As incrustações formadas por precipitados de carbonatos são comumente formadas em campos de condensado e de gás como resultado da expressiva redução de pressão que provoca um deslocamento da água para as fases do condensado e do gás, e, por consequência, aumento da concentração dos íons na fase aquosa [23].

O depósito de sais por ação da supersaturação da fase aquosa pode provocar a diminuição da permeabilidade próximo das áreas do poço, obstrução de válvulas, colunas e outros equipamentos. Tudo isso irá levar à uma perda na produção. Os carbonatos são, no entanto, de fácil remoção através de dissolução com ácidos [24].

Mais especificamente, a formação de CaCO_3 pode ocorrer nos sistemas de injeção como efeito do aumento de temperatura nos poços injetores ou em equipamentos como bombas por ação da turbulência e variações de pressão existentes nestes equipamentos. A ocorrência desse tipo de incrustação é também observada nas colunas dos poços produtores, mais especificamente nos mandris de *gas-lift*, onde há

um arraste do dióxido de carbono para a fase gasosa [25]. O *gas-lift* é um sistema que utiliza gás comprimido para auxiliar a elevação do petróleo no poço produtor. Geralmente esse gás se encontra na forma de gás natural [25].

Assim, as incrustações podem ocorrer em qualquer lugar onde haja mistura de salmouras incompatíveis, do ponto de vista de formação de sais incrustantes (i.e. BaSO_4), ou exista mudança nas condições físicas – como queda de pressão. JORDAN, *et al.* [26] apresentam uma revisão de todos os possíveis ambientes para formação de incrustação.

- Em poços injetores e ao redor destes, por exemplo, se a água do mar for suplementada com a re-injeção de água produzida;

- No reservatório, devido ao deslocamento da água de formação pela água injetada, ou por causa da convergência das linhas de fluxo;

- Quando as águas de injeção e de formação convergem em direção ao poço produtor;

- Em um intervalo de um poço produtor, onde uma salmoura é produzida pelo intervalo produtor de petróleo, enquanto que a outra salmoura esta sendo produzida por uma seção abaixo (aquífero);

- Na junção de poços multilaterais, onde um poço esta produzindo uma salmoura e outro poço esta produzindo uma salmoura incompatível;

- Em válvulas submarinas, onde há encontro de poços produtores com salmouras de diferentes composições químicas;

- Em equipamentos de superfície, onde as linhas de produção estão fluindo com diferentes salmouras;

Como consequência destes depósitos, poderá ocorrer dano à formação, entupimento de telas de contenção de areia, restrições em colunas ou linhas de produção, redução de eficiência de separação óleo/água, entupimento de equipamentos de filtração, etc.

2.4 Previsão da Ocorrência da Incrustação

A previsão do tipo de precipitação, local e intensidade de ocorrência ao longo da vida operacional de um campo, pode ser feita utilizando-se modelos termodinâmicos que consideram a solubilidade das espécies químicas em sistemas com temperatura e pressão específicas.

Nos estudos de previsão vários programas de computador comerciais que contêm esses modelos podem ser utilizados. Alguns deles são: OKSCALE [27], MULTISCALE [28], SOLMINEQ88 [29] e GWB [25]. Os programas OKSCALE e MULTISCALE são específicos para previsão de incrustação em campos de petróleo, enquanto que os demais são modelos geoquímicos de aplicação mais ampla.

O OKSCALE aplica-se a sistemas aquosos com salinidade na faixa de 30.000 a 300.000 mg/L, temperatura de 25 a 150 °C e pressão até 200 bar. O programa MULTISCALE permite para a mesma faixa de salinidade, simulações em condições de temperatura de 0 a 300°C e pressões de 0 a 400 bar. Este programa considera o equilíbrio trifásico (gás, óleo e água) permitindo avaliações de composição em condições de reservatório.

Os modelos termodinâmicos utilizados no OKSCALE e MULTISCALE determinam a massa do precipitado gerado por volume de água da seguinte forma: calcula as constantes de solubilidade (equação 1) a partir de dados termodinâmicos da literatura e dados gerados em laboratório; os coeficientes de atividade através do formalismo de Pitzer e finalmente calcula as espécies insolúveis utilizando equações de constante de equilíbrio – K_{ps} (eq.1) e de balanço de massas. Estes modelos permitem prever quantitativamente a ocorrência dos compostos insolúveis calcita (CaCO_3), barita (BaSO_4), anidrita (CaSO_4) e celestita (SrSO_4). Além destes compostos, o MULTISCALE prevê a precipitação de cloreto de sódio (NaCl) e sulfeto de ferro (FeS).

2.5 Prevenção da Incrustação

Incrustações podem ser controladas, principalmente, de três maneiras: através da utilização de inibidores de incrustação; pelo pré-tratamento da água de injeção através de unidades removedoras de sulfato (URS); ou pelo tratamento magnético da água produzida. [31-44]

Inibidores de incrustação

A aplicação de inibidores é uma tecnologia utilizada para minimizar a formação das incrustações em muitos processos industriais. Na produção de petróleo, por exemplo, estes produtos podem ser aplicados de diversas formas no decorrer do processo ou conforme a necessidade e conveniência da localidade em que se deseja evitar as incrustações [30].

No mercado atual existem diferentes classes químicas de inibidores de incrustação, o que permite a aplicação destes para diferentes tipos de incrustação. Dentre as classes químicas mais utilizadas na área da produção de petróleo destacam-se os fosfonatos, os policarboxilatos, os sulfonatos, dentre outros [31].

Os inibidores podem ser avaliados com base em: desempenho; efeito do pH e de ferro dissolvido na inibição; estabilidade térmica; tolerância ao cálcio (solubilidade em salmouras ricas em cálcio); e na disponibilidade de um método analítico para determinação da concentração do inibidor. Na prática, entretanto, pode ser necessário o uso de vários métodos para a plena adequação e determinar com precisão a performance de um inibidor [32].

Em função do local em que se deseja prevenir as incrustações, haverá técnicas apropriadas para a aplicação do inibidor de incrustação. As técnicas de aplicação desses inibidores de incrustação, atualmente, são a dosagem contínua (que pode ser tanto em sub-superfície quanto em superfície) através de linhas umbilicais ou o tratamento de *squeeze* [31].

O tratamento contínuo é claramente o método mais confiável, pois proporciona um controle maior sobre a introdução e a dosagem (concentração) do inibidor de incrustação escolhido dentro do sistema que está sendo tratado. Uma vez que os inibidores de incrustação devem estar presentes no sistema no momento da nucleação, precipitação e crescimento de cristais, eles não podem ser usados em bateladas intermitentes, e sim de forma contínua [32].

Às vezes, é necessário verificar o nível de confiabilidade do tratamento pela análise química da salmoura a ser tratada. Isto pode ser feito por diversos tipos de procedimentos analíticos [32].

O tratamento contínuo, via injeção de produtos químicos em sub-superfície, só irá impedir o depósito de incrustações do fundo do poço para a superfície. Locais abaixo da coluna estarão continuamente desprotegidos. Assim, se um declínio na produtividade decorre da deposição de incrustação nas proximidades da formação produtora de petróleo, o único recurso, atualmente disponível para prevenção seria tratar a produção do poço com um tratamento de *squeeze* de inibidor de incrustação (Figura 7) [33].

Em sua forma mais simples, o *squeeze* de inibidor consiste na injeção de fluido aquoso, contendo inibidor de incrustação, no poço. O inibidor pode ser retido tanto por precipitação quanto por adsorção. Acredita-se que mecanismo de adsorção esteja relacionado com as interações eletrostáticas entre a superfície da rocha e a molécula do inibidor. Já por precipitação, o inibidor ao reagir com um cátion metálico forma um complexo insolúvel e precipita nos poros da rocha. [34]

Na inibição por *squeeze*, o inibidor a ser aplicado deve ser estável nas condições do reservatório, ser efetivo na inibição das incrustações em baixas concentrações, dentro do potencial de precipitação previsto nas condições do poço, ser retido pela formação em quantidade suficiente para permitir um razoável tempo de vida do tratamento, ter um retorno na água produzida em concentrações que sejam efetivas na inibição de incrustação e por fim, ser quantificável em água produzida na concentração efetiva de inibição [35].

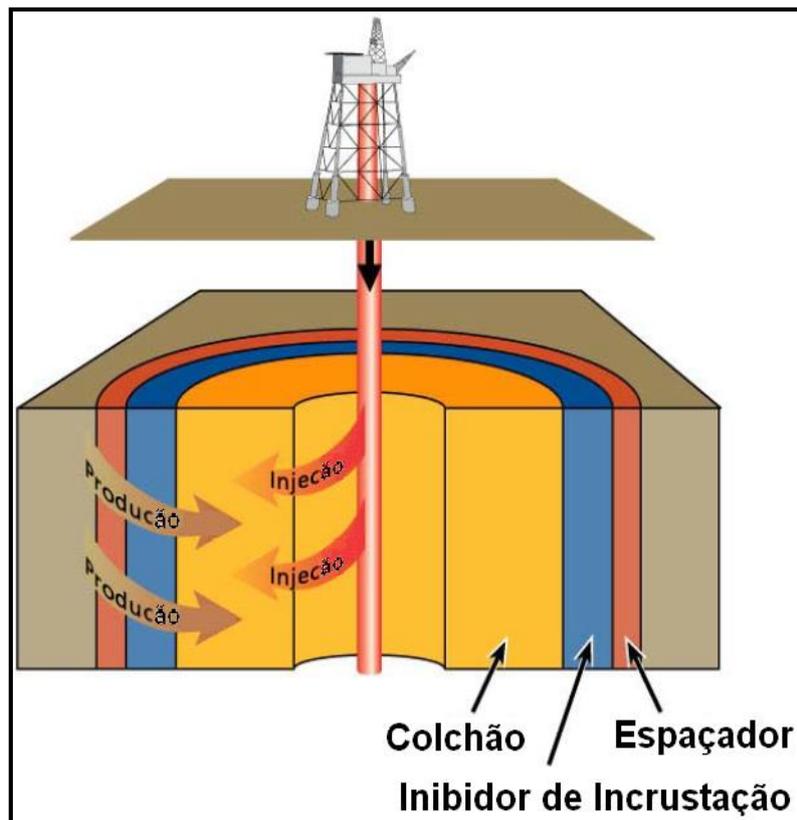


Figura 7: Desenho esquemático de Squeeze de Inibidor de Incrustação (adaptado de [36])

Unidades de Remoção de Sulfato (URS)

Além do uso de inibidores, outro método utilizado para prevenção é a dessulfatação da água de injeção, que é feita através da Unidade de Remoção de Sulfato (URS), que deve ser instalada em plataformas petrolíferas marítimas. [37]

Esta tecnologia provou ser bastante útil em operações em águas profundas e sub-superfície onde os controles da incrustação por inibidores tenha se tornado extremamente custoso. [38]

Água do mar é injetada em grandes quantidades em poços de petróleo para aumentar a recuperação de óleo. Alguns problemas podem ser gerados pela injeção da água do mar, dentre eles o risco de formação de incrustações de sulfato. A água do mar contém aproximadamente 2900 mg/L de sulfato, e a água presente em alguns reservatórios contém quantidades significativas de bário, estrôncio e cálcio. A mistura

destas águas irá provocar a precipitação, que se ocorrer no reservatório pode diminuir significativamente a produção de óleo. [39]

Este tipo de prevenção é usado em campos que apresentam elevado potencial de precipitação de sulfatos. É uma tecnologia relativamente nova que visa o tratamento da água do mar (objetivando a redução dos íons sulfatos), representando importante avanço na área de produção de petróleo [39].

De acordo com os estudos referentes à URS, o uso desta tecnologia foi implantada em 1987, pela empresa *Marathon Oil*, devido à ocorrência de problemas causados pela incompatibilidade da água de injeção com a água da formação no campo de *Brae* [40].

A redução dos íons sulfato da água do mar de forma seletiva é realizada com o uso de membranas (de poros nanométricos), seguindo um princípio semelhante ao da osmose inversa. [39]

A aplicação do processo de dessulfatação por URS deve ser cuidadosamente planejada porque, além de avaliação dos custos, este requer um espaço físico considerável nas plataformas, visto o volume significativo de água que deverá ser tratado [8]. Um projeto de URS com capacidade de injeção de 380.000 bbl e teor de sulfato menor que 100 ppm necessita de pelo menos 2032 módulos e tem peso de aproximadamente 900 ton. Os custos para implantação e de manutenção da mesma são muito elevados, o custo estimado de aquisição, em 2013, era de 40 milhões de dólares, e o custo de operação de aproximadamente US\$ 0,32/m³ de água tratada, mas dependendo do potencial de precipitação do campo, esta tecnologia pode ser considerada uma escolha vantajosa. [31]

Atualmente, no Brasil, as unidades (URS) em funcionamento estão localizadas em navios do tipo FPSO (*Floating, Production, Storage and Offloading*), que são navios extensos, capazes de processar e armazenar o petróleo, e realizar a transferência do petróleo e/ou gás natural. Os maiores FPSOs são capacitados para processar em torno de 200 mil barris de petróleo por dia, com produção associada de gás de aproximadamente 2 milhões de metros cúbicos por dia [41].

A Figura 8 mostra uma Unidade de Remoção de Sulfato implantada em um navio modelo FPSO.



Figura 8: Unidade de Remoção de Sulfato (adaptado de [42])

Tratamento Magnético

As substâncias que provocam incrustações, como os sais de cálcio, bário e magnésio, são diamagnéticas e, por outro lado, o ferro, que constitui a maioria das tubulações e outros equipamentos por onde circula a água é paramagnético, essa diferença de comportamento magnético ocasiona a formação de incrustações. O tratamento magnético consiste, então, em induzir eletrostaticamente a criação de um campo diamagnético, que diminui os efeitos paramagnéticos do ferro em relação aos sais causadores de incrustações, invertendo suas polaridades, fazendo com que estes sejam repelidos. Assim, não são formadas incrustações e, as já existentes, se desprendem das tubulações. Os equipamentos utilizados ainda não promoveram, em campo, resultados satisfatórios.

DONALSON [43] demonstrou que o campo magnético interage diretamente com espécies carregadas em fluidos, e que essas interações alteram o comportamento

subseqüente das espécies carregadas. A aplicação de campos magnéticos para controlar o crescimento do cristal, incluindo os processos de prevenção à incrustação, é parte do fenômeno geral de tratamento magnético dos fluidos, causando mudanças na morfologia do cristal, tamanho de partícula, nível de supersaturação, carga superficial e taxa de precipitação. Os estudos realizados com carbonato de cálcio, sulfato de bário, sulfato de cálcio e compostos orgânicos, sugerem que a tecnologia do tratamento magnético de fluidos pode ser aplicável na prevenção à incrustação e/ou depósitos orgânicos em campos produtores de óleo.

A Figura 9 apresenta uma foto de um equipamento para controle de incrustações por campo magnético, que está sendo testado em um campo de petróleo.



Figura 9: Equipamento experimental para controle de incrustações por campo magnético (adaptado de [43])

2.6 Remoção da Incrustação

O modo mais efetivo para prevenção da formação de incrustação em campos de petróleo é o uso de inibidores de incrustação. Entretanto, se a formação de incrustação não puder ser prevenida ou as estratégias para prevenção não forem bem sucedidas, tratamentos corretivos são requeridos. Dependendo das condições particulares (temperatura, pressão, localização, dureza, tipo e composição, entre outras) de cada depósito, sua remoção terá vários graus de dificuldade.

A remoção de depósitos inorgânicos aderidos em equipamentos é realizada visando à mitigação de uma série de problemas nas áreas [20]:

- Mecânica dos fluidos: aumentar as vazões dos fluidos e reduzir a queda de pressão pela obstrução. Esta é a mais significativa razão para remoção de incrustações em equipamentos do sistema de produção de petróleo.

- Corrosão: eliminar incrustações que contribuem para o aumento da corrosão. Exemplos destes tipos de depósitos são óxidos de ferro e cobre em diversos equipamentos de processo.

- Transferência de calor: aumento da eficiência de troca térmica. A formação de incrustações diminui a transferência de calor do metal para o meio devido ao fato de a maioria dos depósitos possuírem condutividade térmica muito baixa, além de gerar acúmulo de calor suficiente para falha do metal na qual ela está aderida.

- Danos a equipamentos: redução de danos. Incrustações podem evitar o funcionamento adequado de válvulas e atuadores de válvulas.

- Segurança de processo: depósitos em válvulas de segurança devem ser removidos (Figura 10). Incrustações de materiais radioativos (i.e. NORM) em tubulações requerem remoção antes do descarte ou manutenção das mesmas.

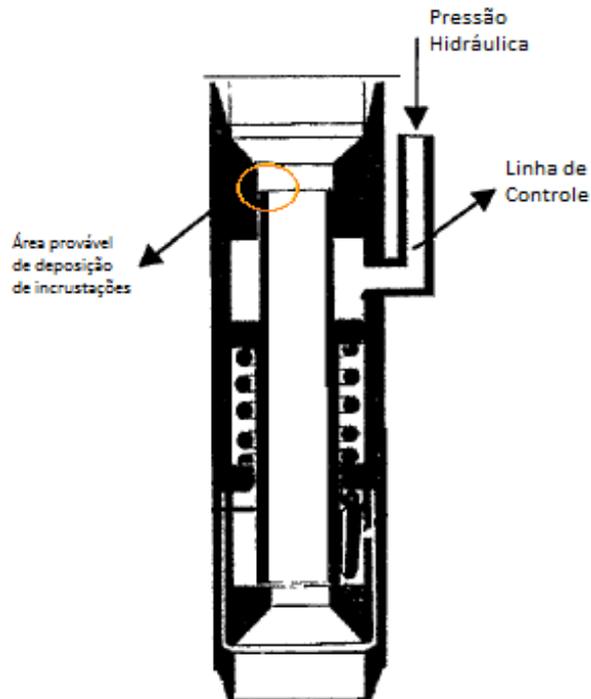


Figura 10: Desenho esquemático de uma válvula de segurança (adaptado de [44])

– Preparo de superfícies: para preparar a superfície para inspeção, manutenção ou tratamento. Superfícies de trocadores de calor devem ser limpas antes dos testes para avaliar sua integridade mecânica. O acúmulo de incrustações também diminui a capacidade de inibidores de corrosão cumprirem seus objetivos.

– Desinstalação de equipamentos: tornar a desmontagem mais fácil. Isto é especialmente verdadeiro para equipamentos pesados, como trocadores de calor.

A maioria dos equipamentos na indústria do petróleo podem ser desincrustados utilizando remoção química, mecânica ou a combinação das duas. A remoção química usualmente produz superfícies mais limpas que a remoção mecânica, se for possível aplicação de solvente suficiente para o tempo requerido para a completa dissolução.

Muitos fatores determinam a escolha do método de desincrustação, incluindo [20]:

– Acessibilidade ao equipamento ou possibilidade de desmontagem do mesmo. Alguns equipamentos de sub-superfície, se retirados para limpeza, podem gerar grandes custos e perdas significativas de produção.

– Fatores metalúrgicos, de temperatura e de descarte devem ser considerados na escolha de um solvente químico em particular (ou escolha entre uma remoção mecânica ou química). Por exemplo, ácido clorídrico pode não ser adequado para uso em superfície de alguns tipos de aços [45, 46].

– Depósitos que são muito espessos tem pouca solubilidade devido à sua baixa área superficial. Se uma tubulação é completamente “fechada” por um determinado sal inorgânico, uma remoção química não é efetiva. Nestes casos, a combinação de remoção mecânica e química deve ser empregada.

Métodos mecânicos de remoção de incrustação são extremamente caros, em sua execução. Porém, embora caro, o jateamento com água (Figura 11) a altas pressões (acima de 14000 psi) tem sido utilizado para remover incrustação, principalmente em instalações de superfície.

Nos processos de hidro-jateamento é comum o uso de água doce, mas em ambiente *offshore*, devido à abundância de água do mar, é possível utilizar a mesma após um processo de dessalinização. O uso desta tecnologia *in natura*, no entanto, não é recomendável, pois a água do mar, devido à salinidade e ao oxigênio dissolvido, pode causar problemas de corrosão e/ou potencializar a formação de incrustações.

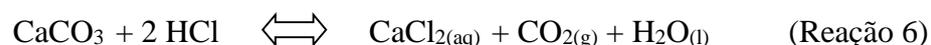


Figura 11: Equipamento utilizado no jateamento de incrustações em *topside* (adaptado de [22])

A irradiação ultrassônica da incrustação também foi proposta para aumentar a dissolução de depósitos de incrustações em oleodutos, com dissolvedores químicos de incrustação [22].

Em geral, os tratamentos mecânicos são muito caros, dispendem muito tempo e não garantem êxito. Por essas razões, os tratamentos químicos são preferíveis aos tratamentos mecânicos [45].

O tratamento químico de remoção das incrustações difere em relação ao tipo do precipitado. Nas operações de remoção de incrustações carbonáticas, objeto deste estudo, podem ser utilizados ácidos inorgânicos (i.e. ácido clorídrico), ácidos orgânicos (i.e. ácidos acético e fórmico) e ácidos em pó (i.e. ácidos sulfâmico). O ácido clorídrico é o solvente mais frequentemente empregado em remoção de incrustações por causa da economicidade no seu uso e ataque em um grande número de incrustações, geralmente na forma de soluções de 5% à 15% p/v [46]. A dissolução de incrustação formada exclusivamente por carbonato de cálcio com a utilização de ácido clorídrico é exemplificada pela reação abaixo.



A dissolução prossegue enquanto a solução está termodinamicamente subsaturada. O tratamento de remoção de incrustações deve ser realizado cuidadosamente para obter uma remoção eficaz e evitar corrosão dos equipamentos de superfície e subsuperfície.

Os ácidos orgânicos, embora menos eficientes na remoção de incrustações, do ponto de vista cinético, podem ser utilizados nestas operações por serem menos corrosivos que o ácido clorídrico, indicados em ocasiões onde as perdas por corrosão apresentam papel importante [33]. Estudos de laboratório determinaram que a mistura de ácidos orgânicos de 7% ácido fórmico / 5% ácido acético é a mais viável na remoção de incrustações carbonáticas em poços de petróleo e equipamentos de superfície [44]. As reações de dissolução do carbonato de cálcio pelos ácidos acético (CH_3COOH) e fórmico (HCOOH) podem ser visualizadas nas reações:



Os ácidos em pó, tais como o ácido sulfâmico, por se apresentarem na forma sólida são facilmente transportados e estocados e apresentam menor risco operacional em seu manuseio [46]. Uma concentração tipicamente utilizada para este ácido é de 10% (p/v) [47]. O ácido sulfâmico apresenta valor comercial mais elevado quando comparado ao ácido clorídrico e aos ácidos acético e fórmico [46].

Outro método de remoção da incrustação de CaCO_3 é formar quelatos com os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} utilizando agentes quelantes comerciais. Dissolvedores de incrustação com base em ácidos aminocarboxílicos como o EDTA (ácido etileno diamino tetraacético) têm sido aplicados com sucesso, sozinhos ou em conjunto com tratamentos de acidificação, para remoção de incrustações de carbonato de cálcio. De fato, o mecanismo de dissolução envolve quelação do íon cálcio e não requer necessariamente ataque ácido convencional. No entanto, os custos de tais substâncias são significativos, especialmente nos casos onde este tratamento deve ser realizado no final da vida de produção do campo. Como agentes quelantes devem ser usados em largas quantidades, em águas, com alta supersaturação, eles só serão rentáveis quando os poços produzem considerável quantidade de petróleo [45].

2.7 Operação de Remoção Química da Incrustação Carbonática

A limpeza ácida de depósitos inorgânicos carbonáticos em todos os tipos de equipamentos é originária da tecnologia utilizada em estimulação de poços. Essa limpeza química pode ser feita em plataforma, sem a necessidade de abertura do equipamento e, se o processo for bem executado, garante o retorno dos equipamentos ao processo com boa eficiência.

A limpeza química de um equipamento deve seguir uma série de operações sucessivas denominadas desengraxe, decapagem, complexação e passivação, executadas obrigatoriamente nesta ordem, porém em determinadas ocasiões, levando-se em conta a função e/ou o estado do equipamento ou acessório que será limpo, algumas dessas etapas poderão ser excluídas [48].

– Desengraxe é o processo de limpeza da superfície metálica que visa remover majoritariamente materiais orgânicos impregnados nas deposições inorgânicas, expondo assim, as incrustações ao ataque pelo fluido da próxima etapa;

– Decapagem é o processo de dissolução química dos compostos inorgânicos. Esta é etapa principal da limpeza química, onde são utilizadas as soluções ácidas;

– Complexação é a etapa que prepara a superfície do sistema, complexando o ferro e o cálcio, que se encontra sob forma de cloretos, sulfatos e outros, evitando desta forma a precipitação de hidróxido de ferro durante a neutralização, o que contaminaria todo o sistema e comprometeria a limpeza química;

– Passivação é o processo que visa à modificação das características superficiais do metal, por meio da aplicação de um produto químico que forma um filme protetor na superfície metálica.

Dentre estas etapas, a decapagem ácida é considerada a mais crítica e importante, pois ela atua na dissolução das incrustações inorgânicas existentes (i.e. carbonato de cálcio), mas por ser um processo ácido pode atacar o material do equipamento. Para o processo de decapagem ácida, geralmente se usa uma solução ácida com a presença de um inibidor de corrosão para meio ácido para garantir a integridade do material do equipamento evitando a corrosão do metal exposto. O tipo e a quantidade de inibidor de corrosão são escolhidos de acordo com o tipo de ácido, pressão e temperatura de operação, características do metal e o tempo de proteção desejado. O inibidor de corrosão deve apresentar um valor máximo de taxa de corrosão uniforme de 200 mpy (aproximadamente 5,0 mm/ano), segundo JOIA *et al.* [49]. Os parâmetros de acompanhamento e controle da etapa de decapagem ácida para remoção de incrustações de carbonato de cálcio são basicamente o pH, a concentração de ácido remanescente e a concentração de cálcio.

2.8 Inibição da Corrosão nas Operações de Remoção de Incrustações Carbonáticas

Essencialmente todos os solventes empregados para dissolução dos depósitos carbonáticos são corrosivos para muitos metais utilizados. A maioria dos equipamentos de produção que requer limpeza química é construída por ligas à base de ferro, tais como aço carbono e aços liga. Estes metais podem ser atacados pelos solventes utilizados (i.e. ácidos inorgânicos, ácidos orgânicos e ácidos em pó) a não ser que a limpeza contenha inibidores de corrosão. Um solvente não inibido pode danificar um equipamento em processo de limpeza química e a corrosão pode consumir parte do solvente.

2.8.1 Materiais Utilizados em Equipamentos na Indústria do Petróleo

A seleção de materiais para unidades de produção de petróleo é altamente complexa. A corrosão depende do tipo de fluido, condições de operação, material aplicado e qualidade do controle de corrosão. Os aços mais empregados nestas unidades variam do aço carbono aos aços inoxidáveis [50].

Aço Carbono

Os aços carbono são definidos como ligas de ferro-carbono, contendo geralmente de 0,008% a 2% de carbono e outros elementos resultantes de seu processo de fabricação ou intencionalmente adicionados para obtenção de propriedades desejadas. Seu custo é relativamente baixo, se comparado aos demais aços utilizados na indústria do petróleo, possuindo excelentes propriedades mecânicas, não requerendo tratamentos elaborados na sua produção [51, 52].

Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis possuem grande resistência à corrosão, devido principalmente à presença de cromo em sua composição. O cromo forma um filme fino de óxido de cromo insolúvel e aderente a superfície do aço que a protege contra a corrosão [53, 54].

Concentrações de cromo entre 1% e 11% aumentam a resistência à corrosão do aço inoxidável. Porém, em ambientes agressivos, tais como meios fortemente ácidos ou meio contendo elevados teores de cloreto, considera-se como mínimo necessário para tornar um aço inoxidável resistente à corrosão um teor de cromo igual ou superior a 13%. Teores de cromo a partir de 24% conferem a aço inoxidável excelente resistência à oxidação em altas temperaturas [55, 56].

Além do cromo outros elementos de liga, tais como níquel, molibdênio, nióbio e titânio, podem ser adicionados aos aços para aumentar a resistência à corrosão e, até melhorar suas propriedades mecânicas [53].

Dependendo dos teores de cromo, níquel e carbono, os aços inoxidáveis podem ser classificados, considerando a microestrutura, em: austeníticos – 18% Cr e 8% Ni (composição típica); ferríticos – possuem basicamente cromo como elemento de liga com teores variando entre 12% a 18% Cr (ductilidade menor que os austeníticos); e martensíticos – possuem teores de carbono superior aos ferríticos e teor de cromo de 12% a 18% Cr [53, 57].

Alguns aços inoxidáveis podem ser classificados em duplex que são ligas Fe-Cr-Ni-Mo, contendo até 0,30% em massa de nitrogênio na forma atômica, que apresentam microestruturas bifásicas compostas por uma matriz ferrítica e pela fase austenítica precipitada com morfologia arredondada e alongada [58].

Os aços inoxidáveis duplex ferríticos-austeníticos têm microestruturas que consistem em frações aproximadamente iguais destas duas fases. Estes aços são caracterizados por uma combinação favorável das propriedades dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos: têm elevada resistência mecânica, boa tenacidade, resistência à corrosão muito boa em diversos meios e excelente resistência à corrosão sob tensão e fadiga. Esta microestrutura e combinação de propriedades é obtida, em geral pelo

aumento dos teores de cromo e molibdênio em relação aos aços austeníticos e com o aumento do teor de nitrogênio. [59]

Uma maneira de quantificar empiricamente a propriedade de resistência à corrosão localizada, levando-se em conta a composição química dos aços duplex, é através da resistência equivalente à corrosão por pite, ou PREN (Pitting Resistance Equivalent). De acordo com a norma ASTM A890/A890M [60], essa grandeza pode ser calculada de acordo com a expressão:

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + [(3,3) \times (\% \text{Mo})] + [(16) \times (\% \text{N})] \quad (\text{Equação 2})$$

Atualmente, o aço 2205 (aço com 21-23% Cr) é o duplex mais empregado na indústria, respondendo por aproximadamente 80% da produção mundial de aços duplex [58]. Para sistemas de produção de óleo e gás, nas instalações de superfície das plataformas de petróleo do Pré-sal, os aços inoxidáveis duplex com 22 %Cr ou 25%Cr estão entre os materiais recomendados [61].

2.8.2 Inibidores de Corrosão em Meio Ácido

Segundo SHREIR [62] inibidores de corrosão são definidos como substâncias tais que, adicionadas em pequenas quantidades ao meio corrosivo, reduzem acentuadamente a taxa de corrosão de um metal ou liga.

O emprego de inibidores no controle da corrosão constitui uma importante medida que proporciona o aumento da vida útil dos equipamentos, a redução dos custos de manutenção, tendo como consequência, maior rendimento global e maior segurança operacional da unidade [63].

De acordo com UHLIG [64], EVANS [65] e WEST [66], os inibidores de corrosão podem ser classificados em: anódicos, catódicos, mistos e de adsorção.

Os inibidores anódicos são substâncias que elevam o potencial de corrosão para valores “mais nobres” pela formação de um filme protetor de pouca solubilidade. Os inibidores catódicos, por outro lado, são substâncias que reduzem ou suprimem a reação catódica e, geralmente, deslocam o potencial do metal para valores mais negativos [56]. Já os inibidores mistos [67] são formados por misturas de inibidores anódicos e

catódicos, acarretando um efeito sinérgico com a formação de filme protetor tanto nas regiões catódicas quanto anódicas da superfície metálica.

Os inibidores de adsorção são geralmente compostos orgânicos, que atuam formando (e mantendo) filmes protetores estáveis na superfície dos metais, tanto nas áreas catódicas e anódicas [55], devido ao processo de adsorção entre o inibidor e o metal [63]. Por se tratar de um processo de adsorção, fatores como a concentração do inibidor, a pressão e temperatura, as características da superfície metálica, o tempo de contato inibidor/superfície, a velocidade e a composição do fluido do sistema são fatores que determinam a eficiência deste tipo de inibidor. A presença de heteroátomos como fósforo, nitrogênio, oxigênio e enxofre influenciam também na sua eficiência. A eficiência aumenta na seguinte ordem $O < N < S < P$. [63]

Os inibidores de corrosão indicados para proteger alguns tipos de aços utilizados nos sistema de produção de petróleo na presença de meios ácidos são os inibidores de adsorção. A seleção do inibidor a ser usado em meio ácido depende do tipo de ácido, sua concentração, pressão, temperatura e da natureza do metal [68]. Para utilização de HCl, a temperatura máxima de 90°C, os inibidores geralmente utilizados são à base de amônia quaternária e compostos de oxigênio insaturados [19].

OLBERTZ [69] explorou vários aspectos da inibição de corrosão em HCl. Ele descreveu uma extensa pesquisa de misturas de álcool propargílico e sais quaternários de nitrogênio bem como um grande número de compostos como sais quaternários, aldeídos e cetonas.

Compostos nitrogenados constituem a maior classe de inibidores para HCl. Eles podem ser muito efetivos a moderadas temperaturas (menores que 65°C) e moderada concentração ácida (menor que 15% p/v de HCl).

Inibidores de corrosão à base de amina são largamente utilizados na indústria de petróleo e gás. São utilizados para proteger as tubulações do poço durante tratamentos contendo matrizes ácidas [70]. AL-TAQ *et al.* [71] estudaram uma série de inibidores compostos por aminas e diaminas para soluções HCl.

DAMBORENEA *et al.* [72] investigaram a eficiência da hexilamina (HXM), octilamina (OTM), decilamina (DCM) e dodecilamina (DDM), como inibidoras de corrosão do aço carbono em ácido clorídrico 2,0 mol/L, usando técnicas gravimétricas e de polarização. As quatro aminas mostraram-se altamente eficientes.

ARAMAKI e FUJIOKA [73] investigaram o mecanismo de inibição do álcool propargílico (AP) na presença de HCl (0,5 mol/L) a 70°C. Os autores concluíram que a eficiência do álcool propargílico está relacionada a sua facilidade em sofrer polimerização em meio ácido, formando um filme protetor sobre a superfície metálica.

Compostos contendo enxofre como, por exemplo, a tiouréia, tioéter, sulfóxidos e mercaptanas, são freqüentemente encontrados na composição de inibidores comerciais para corrosão em ácido clorídrico. Embora sejam eficientes na inibição de processos corrosivos, sua decomposição promove a formação de ácido sulfídrico, fragilizando o metal mediante a penetração de hidrogênio [74]. A fim de evitar esta fragilização, adiciona-se formaldeído à solução ácida, promovendo sua redução pelo hidrogênio, levando a produção de metanol.

DONNELLY *et al.* [75] analisou a polarização do aço carbono em ácido clorídrico 0,1 e 1,0 mol/L na presença de tiouréia e derivados em diferentes concentrações e a 20°C.

OLIVEIRA [56] avaliou a eficiência do álcool propargílico, dibutiltiouréia e suas respectivas misturas, como potenciais inibidores de corrosão do aço carbono API P110, e dos aços inoxidáveis 13% Cr e 22% Cr, em solução de HCl 15% p/v. Foram realizados ensaios de perda de massa, ensaios de polarização anódica e impedância eletroquímica a 40, 60 e 80°C. Observou-se que o álcool propargílico é eficiente na inibição dos aços P110 e 13% Cr (abaixo de 200 mpy), sendo a dibutiltiouréia eficiente para o aço 22% Cr. Dentre as misturas testadas, a mistura contendo 1,8% de álcool propargílico, 0,2% de dibutiltiouréia e 0,6% de formaldeído, foi a que apresentou melhor desempenho, ficando as taxas de corrosão dos três aços abaixo dos 200 mpy.

CARDOSO [55] avaliou experimentalmente 23 compostos orgânicos como potenciais inibidores para os aços carbono, super 13%Cr e 22% Cr, na presença de solução de HCl 15% p/v a 60°C. Os resultados indicaram que a tributilamina, a anilina, o 2-propino-1-ol (álcool propargílico), o 2-butino-1-ol, o 3-butino-1-ol e o 2-pentino-1-ol foram eficientes na proteção do aço carbono (taxas de corrosão inferiores a 200 mpy). A tributilamina, a anilina e a 1,3-dibutil tiouréia apresentaram eficiência satisfatória para proteção do aço super 13%Cr, enquanto que para o aço 22%Cr, foram eficientes apenas a 1,3-dimetil tiouréia, a 1,3-dietil tiouréia, 1,3-dibutil tiouréia.

O uso de inibidores de corrosão em operações de remoção de incrustações carbonáticas é, atualmente, indispensável. Porém, a quantidade e eficiência destes são calculadas baseadas em testes realizados na solução de limpeza química sem a presença de carbonato de cálcio (ácido “fresco”). O objetivo deste trabalho é a avaliação da corrosão dos aços carbono e duplex em soluções ácidas para limpeza química de incrustações com diferentes teores de CaCO_3 , ácido “gasto”.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentada uma descrição dos materiais usados, assim como as etapas desenvolvidas durante a pesquisa e as metodologias empregadas.

3.1 Materiais Metálicos

Para este trabalho foram utilizados amostras de aço carbono AISI 1020 e aço inoxidável duplex 22%Cr (aço 2205). Foram realizadas análises de composição química, pela técnica de Espectrometria de Emissão Óptica, através do equipamento BELLEC COMPACT PORT, e análises metalográficas.

As análises metalográficas foram realizadas com o intuito de revelar as microestruturas dos aços por Microscopia. Para isso as amostras tiveram suas superfícies limpas e lixadas usando diversas lixas d'água de diferentes granulometrias na seguinte ordem: 220, 320, 400 e 600 mesh, finalizando com polimento em alumina 2 μm , de modo a obter uma superfície uniforme. Na amostra do aço carbono AISI 1020 foi utilizado como ataque uma solução de nital 2% (98% de etanol e 2% de ácido nítrico) durante 15 segundos para revelar os contornos de grãos de ferrita. O aço inoxidável duplex 22%Cr sofreu exposição à ataque eletrolítico com ácido oxálico 10% a 5V durante 30 segundos.

3.2 Reagentes Químicos

Foram utilizados os seguintes reagentes adquiridos de fonte comercial (MERCK) e utilizados sem purificação prévia para o preparo das soluções de trabalho:

Ácido clorídrico (HCl) 32% P.A.

Ácido acético glacial (HAc) 99,7% P.A.

Ácido fórmico (HFor) 98% P.A.

Sal de carbonato de cálcio (CaCO_3) P.A

3.3 Soluções

Neste trabalho foram utilizadas três soluções ácidas com diferentes concentrações de carbonato de cálcio (CaCO_3): HCl 5% (p/v); HCl 15% (p/v); e mistura de HAc (5% p/v) com HFor (7% p/v).

Cálculos estequiométricos considerando as reações de dissolução do CaCO_3 carbonato representadas pelas Reações 6, 7 e 8 indicaram que as concentrações máximas de carbonato de cálcio solúveis para as soluções de HCl 5%, HCl 15% e para a mistura de HAc (5% p/v) e HFor (7% p/v) são, respectivamente, de 81,5 g/L, 244,5 g/L e 136,8 g/L. Desta forma, foram estipuladas para avaliação, neste estudo, as concentrações de 20 g/L, 40 g/L, 60 g/L, 100 g/L e 200 g/L. Como a solução de HAc/HFor não tem a capacidade de solubilizar 200 g/L de carbonato de cálcio e a solução de HCl 5% não consegue dissolver 100 g/L e 200 g/L de CaCO_3 , estas concentrações foram suprimidas da avaliação. A Tabela 2 resume as soluções utilizadas.

Tabela 2: Soluções ácidas utilizadas

HCl 5%	HCl 15%	HAc(5%)/HFor(7%)
HCl 5% + 20g/L CaCO_3	HCl 15% + 20g/L CaCO_3	HAc(5%)/HFor(7%)+ 20g/L CaCO_3
HCl 5% + 40g/L CaCO_3	HCl 15% + 40g/L CaCO_3	HAc(5%)/HFor(7%)+ 40g/L CaCO_3
HCl 5% + 60g/L CaCO_3	HCl 15% + 60g/L CaCO_3	HAc(5%)/HFor(7%)+ 60g/L CaCO_3
-	HCl 15% + 100g/L CaCO_3	HAc(5%)/HFor(7%)+ 100g/L CaCO_3
-	HCl 15% + 200g/L CaCO_3	-

Adicionalmente foram medidos o pH (através de pHmetro digital da Methron) e concentração de cálcio de cada uma das soluções por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado (ICP-OES).

Durante o preparo das soluções para os testes laboratoriais foram anotados os tempos de dissolução do sal de carbonato de cálcio P.A. (MERCK), em agitação controlada, que fornecerá uma estimativa sobre a taxa de dissolução do sal para cada solução ácida avaliada (HCl 5%, HCl 15% e HAc/HFor), à temperatura ambiente.

3.4 Métodos Experimentais

Para a avaliação da corrosão dos materiais metálicos em meio ácido com diferentes concentrações de carbonato de cálcio foram realizados ensaios de perda de massa (ensaio gravimétrico) e utilizadas técnicas eletroquímicas à temperatura ambiente.

3.4.1 Ensaio gravimétrico (Perda de Massa)

Os ensaios de perda de massa foram realizados segundo a norma ASTM G31-72 [76] Para a realização dos ensaios de perda de massa foram utilizados corpos de prova confeccionados em forma de chapas metálicas com furo central de 0,3 mm de diâmetro. Para o aço carbono AISI 1020 as chapas foram cilíndricas de diâmetro médio de 11 mm e espessura média de 5 mm e, as amostras de aço duplex 22%Cr apresentavam formato retangular com dimensões médias de 5 x 10 X 20 mm (Figura 12).

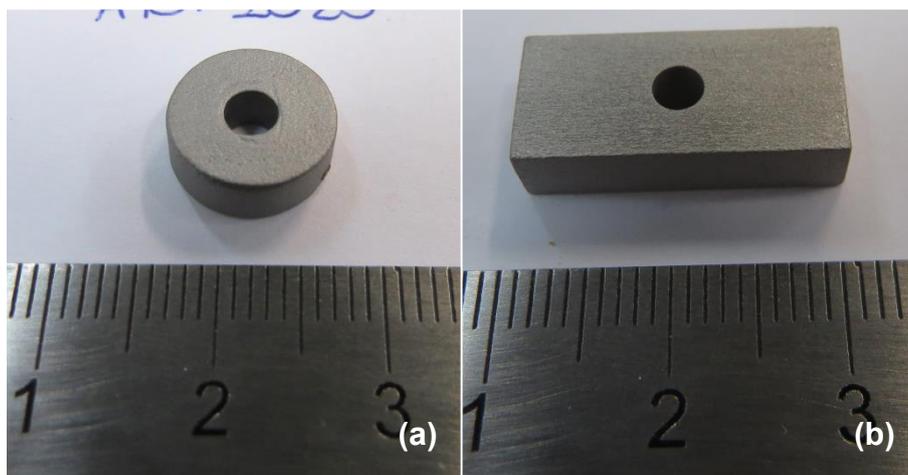


Figura 12: Corpos de prova dos ensaios gravimétricos: (a) AISI 1020; e (b) duplex 22%Cr

Os corpos de prova foram jateados de limalha de ferro, desengraxados, limpos com etanol em banho de ultrassom por 15 minutos e secos com jato de ar quente. Após a medida exata da área a ser exposta, a massa inicial foi determinada em balança analítica, com precisão de quatro casas decimais. Os materiais metálicos foram

acondicionados em hastes de teflon com três amostras do mesmo, espaçadas de 1,5 cm entre elas, aproximadamente (Figura 13). Cada aço foi ensaiado em todas as soluções em vaso de vidro de 100 mL, à temperatura ambiente.

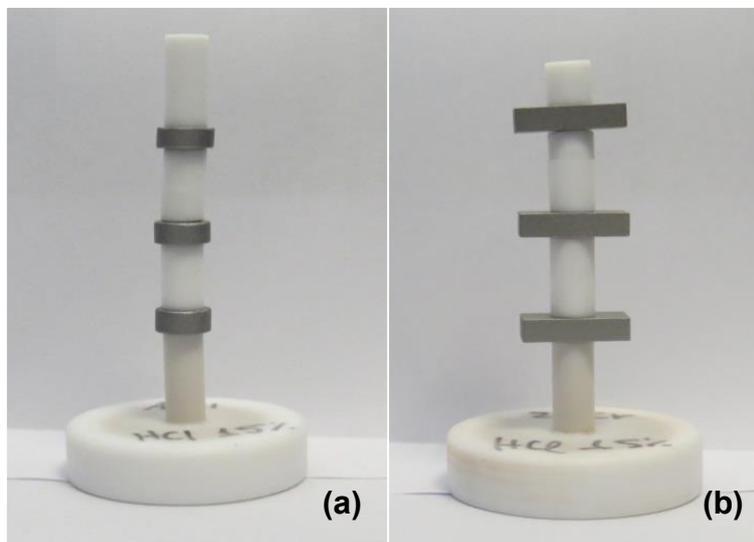


Figura 13: Hastes de teflon usadas nos ensaios gravimétricos, contendo os corpos de prova: (a) AISI 1020; e (b) duplex 22%Cr

Decorridas 24 horas de imersão em cada meio, os corpos de prova foram lavados com água, decapados por 35 segundos em solução de Clark, conforme a norma ASTM G31-72 [76], limpos com etanol em banho de ultrassom por 15 minutos e em seguida secos com jato de ar quente e pesados novamente em balança analítica. Adicionalmente foram realizadas micrografias de um corpo de prova para avaliação visual de seu estado após o ensaio.

Como resultado utilizou-se a média dos valores obtidos para dois corpos de prova. A velocidade do processo corrosivo foi expressa a partir do cálculo da taxa de corrosão, em milímetros por ano (mm/ano), segundo a norma ASTM G31-72 [76], mediante a Equação 3,

$$\text{Taxa de corrosão} = (K * W) / A * t * d \quad (\text{Equação 3})$$

onde K representa uma constante ($8,76 \times 10^6$ para mm/ano), W a perda de massa em g, A a área exposta em cm^2 , t o tempo de exposição em horas, e d a massa específica do material em g/cm^3 .

3.4.2 Técnicas Eletroquímicas

Para o estudo do comportamento dos materiais metálicos (aço carbono e aço duplex) em meio ácido com diferentes concentrações de carbonato de cálcio foram realizadas medidas eletroquímicas de potencial de circuito aberto, levantamento de curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica e medidas de impedância eletroquímica.

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula de vidro contendo 200 mL de volume útil, utilizando um fio de platina com grande área superficial como contra-eletródo e os materiais metálicos de estudo como eletrodos de trabalho. O eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) foi acondicionado em outro recipiente contendo solução de cloreto de potássio (KCl) saturado, uma "ponte salina" com mesma solução foi montada para colocar a célula em contato com a referência como pode ser observado na Figura 14. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente.

As medidas foram realizadas com o auxílio do equipamento Autolab PGSTAT 302N – Metrohm – em seus módulos de GPES (para determinação do potencial de circuito aberto e curvas de polarização) e FRA (para análises de impedância eletroquímica).

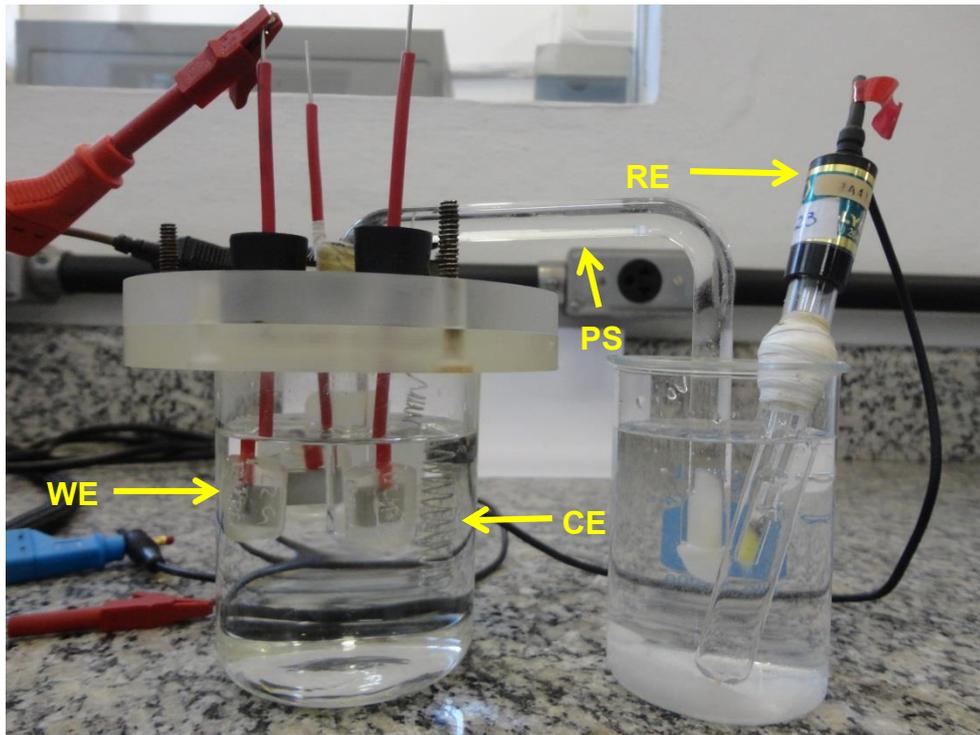


Figura 14: Célula eletroquímica utilizada nos ensaios eletroquímicos. CE = contra-eletrodo; WE = eletrodo de trabalho; RE = eletrodo de referência; e PS = ponte salina

Os eletrodos de trabalho para os ensaios eletroquímicos foram preparados com amostras de cada aço embutidos em resina acrílica e com contato elétrico obtido por um fio de cobre – Figura 15.

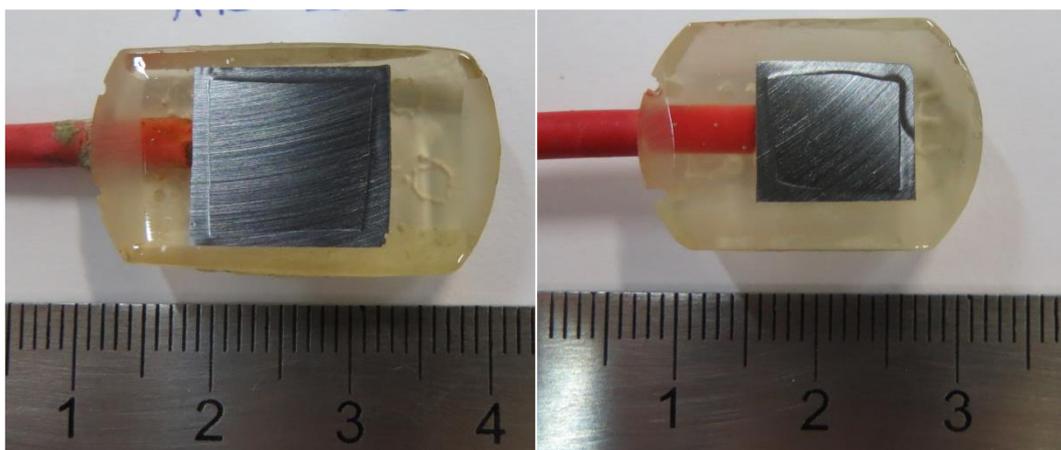


Figura 15: Corpos de prova dos ensaios eletroquímicos: (a) AISI 1020; e (b) duplex 22%Cr

Anteriormente à realização dos ensaios, os eletrodos de trabalho foram lixados numa politriz com lixa de gralunometrias 100 e 220, limpos com etanol e secos com jato de ar quente. Para minimizar a formação de frestas aplicou-se esmalte nas interfaces metal/resina de embutimento, deixando exposta um área de aproximadamente 1 cm².

O potencial de circuito aberto (E_{corr}) do eletrodo de trabalho imerso na solução ácida foi monitorado por pelo menos 1 hora até que o mesmo se estabilizasse. Logo após, foram realizadas medidas de impedância neste potencial e obtidas curvas de polarização anódica ou catódica.

As medidas de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas no E_{corr} na faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz com uma amplitude de perturbação igual a 10 mV. As curvas de polarização foram traçadas com velocidade de varredura de 20 mV.min⁻¹ a partir do potencial de circuito aberto até 300 mV de sobre tensão anódica e catódica para o aço carbono e, até 1500 mV de sobre tensão anódica e catódica para o aço duplex. Todos os experimentos foram repetidos para garantir reprodutibilidade.

Adicionalmente foram obtidas as curvas redox de cada solução de forma a definir a estabilidade eletroquímica dos meios. Para tal, foi montada uma célula eletroquímica contendo um eletrodo de calomelano saturado, como eletrodo de referência, um eletrodo de platina como contra-eletrodo e outro eletrodo de platina plano, com área exposta de aproximadamente 1cm², como eletrodo de trabalho. O eletrodos foram imersos em cada solução de teste e conectados ao potenciostato Autolab PGSTAT 302N. A varredura de potencial partiu do potencial a circuito aberto do eletrodo de trabalho até $\pm 1,5 V_{\text{ECS}}$, com polarização catódica inicial e subsequente polarização anódica. A velocidade de varredura foi de 20 mV.min⁻¹.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Materiais Metálicos

A Tabela 3 apresenta a composição química do aço carbono AISI 1020 e do aço inoxidável duplex 22%Cr, determinadas por meio de análise de Espectrometria de Emissão Óptica.

Tabela 3: Composição química (%p/v) dos aços AISI 1020 e duplex 22%Cr

Elementos	AISI 1020	Duplex 22%Cr
C	0,213	0,022
Si	0,115	0,637
Mn	0,467	0,747
P	0,011	0,013
S	0,019	0,000
Cu	0,167	0,204
Al	0,051	0,005
Cr	0,033	21,59
Mo	0,008	3,090
Ni	0,011	5,720
V	0,002	0,064
Ti	0,002	0,007
Nb	0,007	0,039
Co	0,000	0,032
W	0,017	0,090
Fe	98,88	67,74

A partir dos resultados obtidos observa-se que a composição dos aços, em especial a dos principais elementos de liga tais como C, Cr, Ni estão dentro da faixa de composição esperada, como descrito pela literatura [60].

As imagens metalográficas dos aços estudados estão representadas nas Figuras 16 e 17, as quais mostram a microestrutura dos aços destacando os contornos de grãos das fases presentes e possíveis presenças de inclusões.

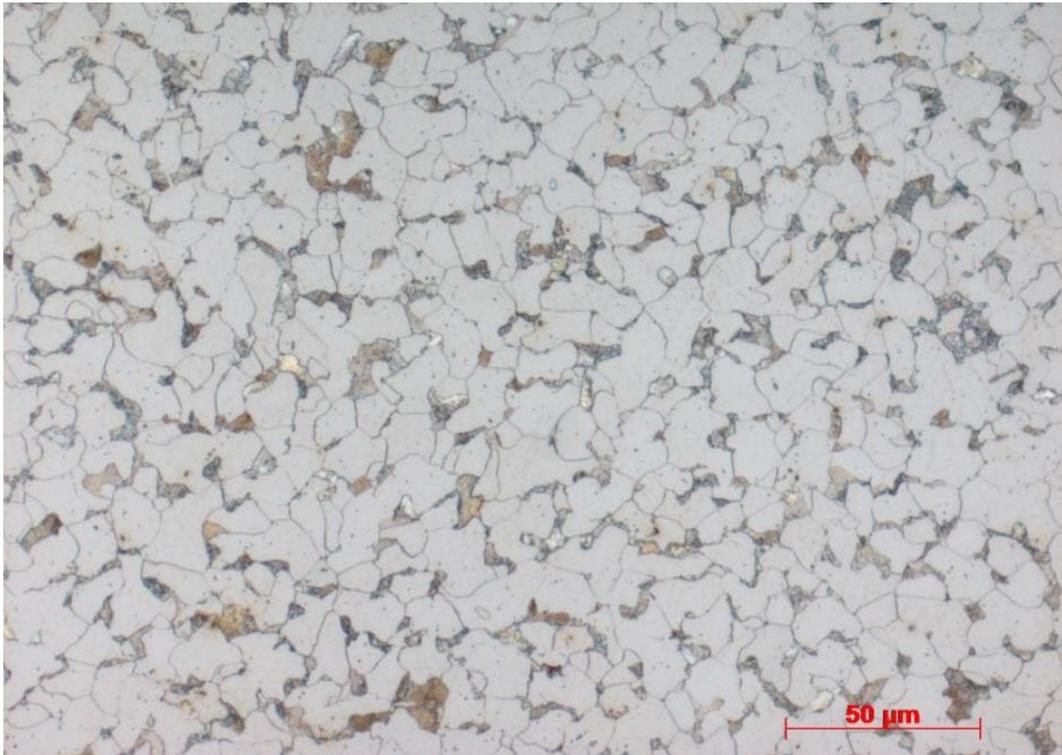


Figura 16: Micrografia do aço carbono AISI 1020. Aumento de 500X.

De acordo com a imagem metalográfica do aço carbono AISI 1020 (Figura 16), o ataque químico revelou o contorno de grão da ferrita e diferencia por coloração a ferrita (“branca”) da perlita (“preta”).

A imagem metalográfica do aço duplex 22%Cr está representada na Figura 17, a qual mostra a microestrutura e contornos de grãos das fases presentes no aço. De acordo com a imagem obtida, o ataque realizado revelou os contornos de grãos da fase ferrita, deixando a fase austenita inatacada (fase mais clara). Como pode-se observar o aço duplex tem a microestrutura mista orientada apresentando, pelo aspecto visual, aproximadamente a mesma proporção das duas fases presentes, o que oferece maior resistência à corrosão localizada, em especial a do tipo pite, e corrosão por frestas [77].

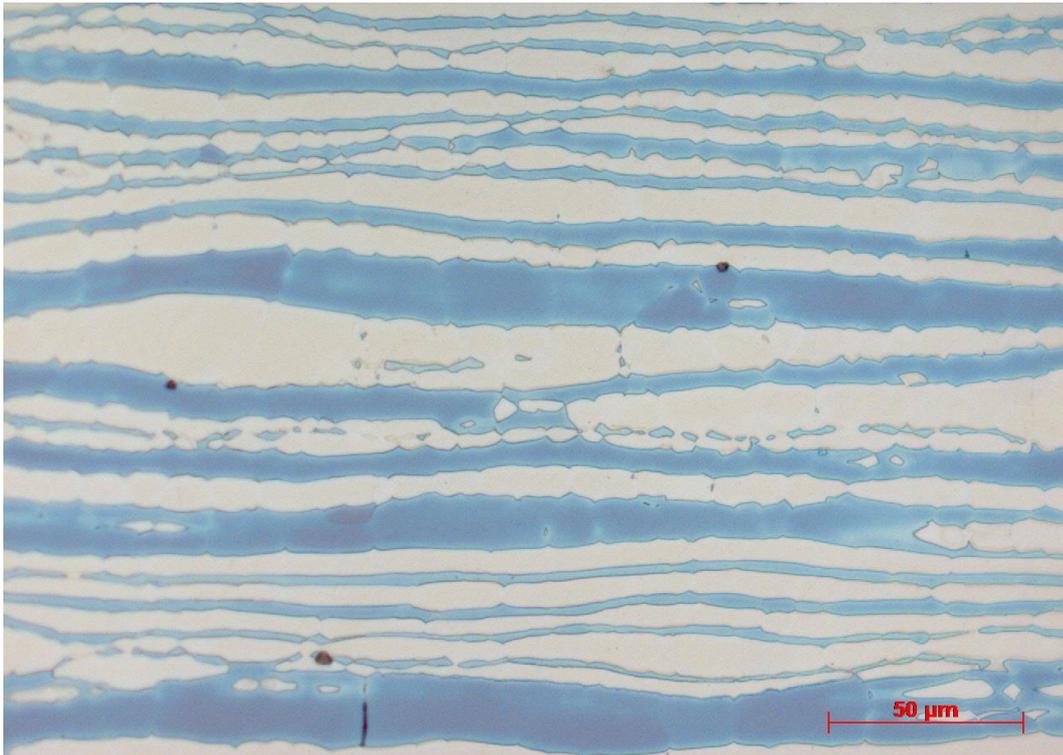


Figura 17: Micrografia do aço inoxidável duplex 22%Cr. Aumento de 500X.

4.2 Cinética de dissolução do CaCO_3

A variação de CaCO_3 nas soluções ácidas teve o intuito de se avaliar a intensidade do processo corrosivo durante uma operação de remoção química de incrustação formada por este sal. Esta variação de carbonato de cálcio é prevista de acontecer ao longo da referida operação. Portanto, o conhecimento da cinética de dissolução do CaCO_3 em cada meio avaliado é importante pois fornecerá uma estimativa do tempo de duração da referida operação e, conseqüentemente o tempo que o material metálico estará exposto às soluções ácidas.

Os tempos de dissolução das massas do sal de carbonato de cálcio para o preparo das soluções ácidas estão resumidos na Tabela 4. Estes fornecem uma informação sobre a cinética de dissolução do sal em cada meio ácido, à temperatura ambiente.

Tabela 4: Cinética de dissolução para o sal de CaCO_3 nas soluções ácidas - T_{amb}

Concentração de CaCO_3	Tempo de Dissolução (segundos)		
	HCl 5%	HCl 15%	HAc(5%) / HFor (7%)
20 g/L	32	28	53
40 g/L	65	35	82
60 g/L	148	38	190
100 g/L	-	50	3240
200 g/L	-	195	-

Como esperado, as soluções de ácido clorídrico possuem tempos de dissolução menores (cinética mais rápida) que a mistura de ácidos orgânicos. Pode ser observado que em aproximadamente 3 minutos as soluções de ácido clorídrico conseguem dissolver sua maior concentração avaliada, ao passo que para a mistura de ácido acético com ácido fórmico, foi necessário quase 1 hora para atingir essa dissolução.

Cabe ressaltar que em operações de remoção de incrustações carbonáticas a área superficial exposta ao ataque ácido é muito menor do que para o sal comercial de CaCO_3 , o que aumentaria muito o tempo de dissolução. CASTRO *et al.* [78] encontraram o tempo de 2 horas para a dissolução de uma amostra de 7,5 gramas de mármore composta majoritariamente por CaCO_3 em 100 mL de solução de HCl 5% (75 g/L), à temperatura ambiente. Para os ensaios com o sal de CaCO_3 obteve-se para a concentração de 60 g/L, nesta solução, o tempo de 148 segundos.

4.3 Ensaio gravimétrico (Perda de Massa)

Anteriormente a realização dos ensaios foram medidas a concentração de cálcio, para confirmar a dosagem de CaCO_3 adicionada a cada solução, e o valores de pH das soluções.

Os ensaios de perda de massa permitiram avaliar a corrosividade dos meios, com a variadas concentrações de CaCO_3 , aos materiais estudados. São considerados como aceitáveis valores menores 5 mm/ano, que corresponde a aproximadamente 200 mpy (JOIA *et al.* [49]).

A Tabela 5 resume os resultados obtidos para as taxas de corrosão, bem como medidas de concentração de cálcio e pH das soluções (temperatura ambiente).

Tabela 5: Concentração de Ca^{+2} , pH e taxa de corrosão (mm/ano) para os aços carbono AISI 1020 e duplex 22%Cr em soluções ácidas com diferentes concentrações de CaCO_3

Solução ácida	Concentração CaCO_3 (g/L)	Concentração Cálcio (mg/L)	pH 23°C	Taxa de Corrosão (mm/ano)	
				Aço carbono AISI 1020	Aço duplex 22%Cr
HCl 5%	0	< 0,1	-0,12	15,13 ± 0,83	3,65 ± 0,07
	20	8024 ± 66	-0,09	11,61 ± 0,86	2,92 ± 0,13
	40	16020 ± 213	0,06	10,59 ± 0,28	1,88 ± 0,10
	60	24080 ± 212	0,53	6,32 ± 0,22	0,01 ± 0,01
HCl 15%	0	< 0,1	-0,88	64,36 ± 2,66	17,73 ± 0,11
	20	8058 ± 67	-0,86	18,85 ± 0,24	11,50 ± 0,40
	40	16100 ± 105	-0,85	18,01 ± 1,06	10,29 ± 0,16
	60	24150 ± 244	-0,83	16,52 ± 1,57	7,95 ± 0,53
	100	40320 ± 542	-0,78	11,74 ± 0,54	6,24 ± 0,61
	200	79620 ± 429	0,15	3,56 ± 0,09	1,08 ± 0,08
HAc (5%) /HFor (7%)	0	< 0,1	1,43	4,98 ± 0,56	0,01 ± 0,005
	20	7945 ± 122	2,76	4,30 ± 0,56	0,01 ± 0,005
	40	16060 ± 163	3,20	3,11 ± 0,02	0,01 ± 0,005
	60	24100 ± 236	3,57	2,48 ± 0,12	0,01 ± 0,005
	100	40460 ± 520	4,44	2,29 ± 0,06	0,01 ± 0,004

Pode ser observado que o incremento da concentração de CaCO_3 nos meios provocou aumento no pH das soluções ácidas e conseqüente redução das taxas de corrosão, tanto para o aço carbono AISI 1020, quanto para o aço duplex 22%Cr. Como esperado, a mistura de ácidos orgânicos (ácido acético/ácido fórmico) apresentou valores de pH maiores e menores taxas de corrosão, ficando abaixo de 5 mm/ano para o aço carbono 1020 e próximas a zero para o aço duplex 22%Cr. A solução de HCl 5% só apresentou taxa de corrosão dentro da aceita como padrão (abaixo de 5 mm/ano) para o aço duplex 22%Cr, em todas as concentrações de CaCO_3 avaliadas. Considerando a solução com 15% de material ativo, somente com o incremento de 200 g/L de carbonato de cálcio na mesma obteve-se taxas de corrosão abaixo de 5 mm/ano, tanto para o aço carbono como para o duplex.

As Figuras 18 e 19 resumem, respectivamente, os resultados para as taxas de corrosão para os carbono AISI 1020 e para o aço duplex 22%Cr, nos meios avaliados. Pelas figuras pode-se notar, claramente que o meio de HCl 15% apresenta maiores taxas de corrosão, seguido do HCl 5% e, finalmente pela solução de HAc/HFor, tanto para o aço carbono, quanto para o duplex.

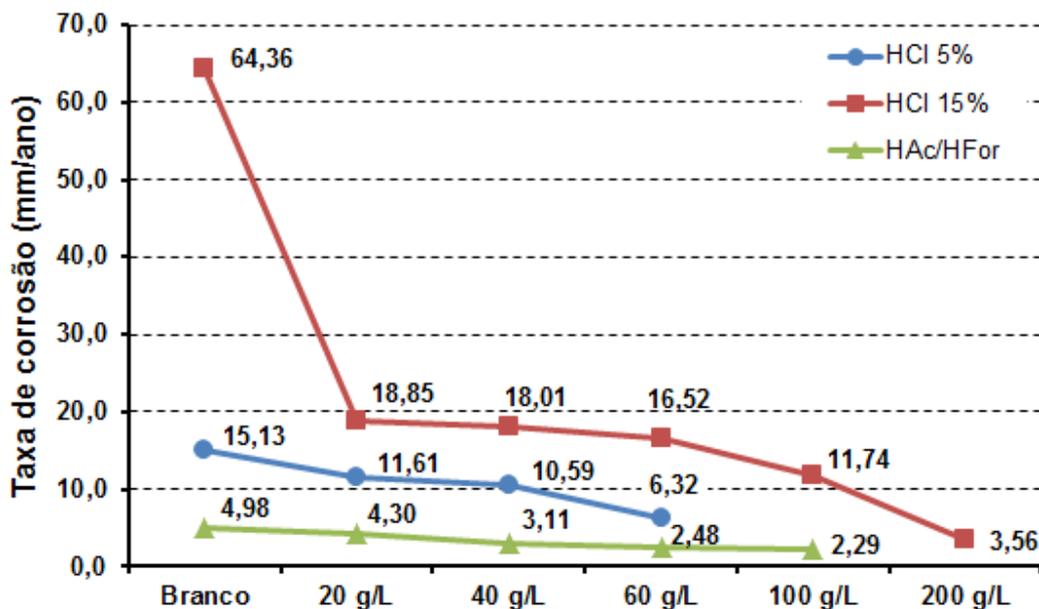


Figura 18: Taxa de corrosão (mm/ano) para os aço carbono AISI 1020 em soluções ácidas com diferentes concentrações de CaCO_3

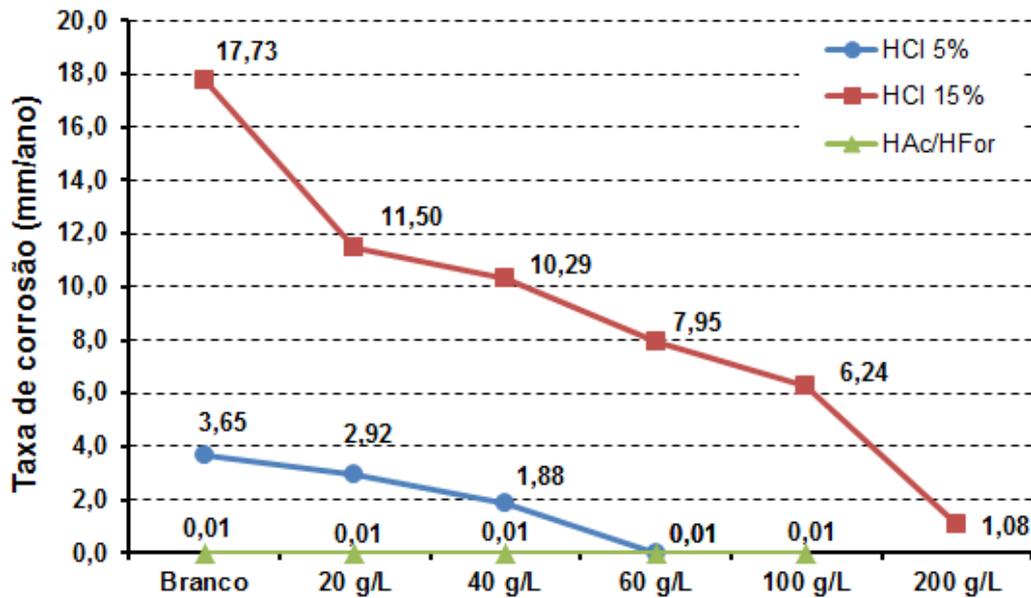


Figura 19: Taxa de corrosão (mm/ano) para os aço duplex 22%Cr em soluções ácidas com diferentes concentrações de CaCO₃

4.4 Ensaios Eletroquímicos

Os ensaios de impedância eletroquímica (EIS) e curvas de polarização anódica e catódica permitiram avaliar o comportamento eletroquímico do aço carbono AISI 1020 e do aço duplex 22%Cr com diferentes concentrações de CaCO₃ nas soluções ácidas avaliadas. Neste trabalho, as técnicas eletroquímicas têm como objetivo a avaliação em tempo real do processo de corrosão em operações de remoção química de incrustações carbonáticas para seu monitoramento.

Nos ensaios de EIS, devido à natureza instável do processo corrosivo em meios fortemente ácidos, verifica-se como consequência a obtenção de semicírculos irregulares no diagrama de Nyquist, fato já relatado por BENTES [79]. Análises qualitativas do formato das curvas e o tamanho do arco capacitivo apresentaram-se viáveis de avaliação. Em casos particulares, os valores estimados da segunda componente resistiva do diagrama de Nyquist, definido como R_L , em região de baixa frequência ($<0,5$ Hz) e na componente imaginária igual a zero ($Z'' = 0$) – Figura 20 – também se mostrou uma alternativa investigativa.

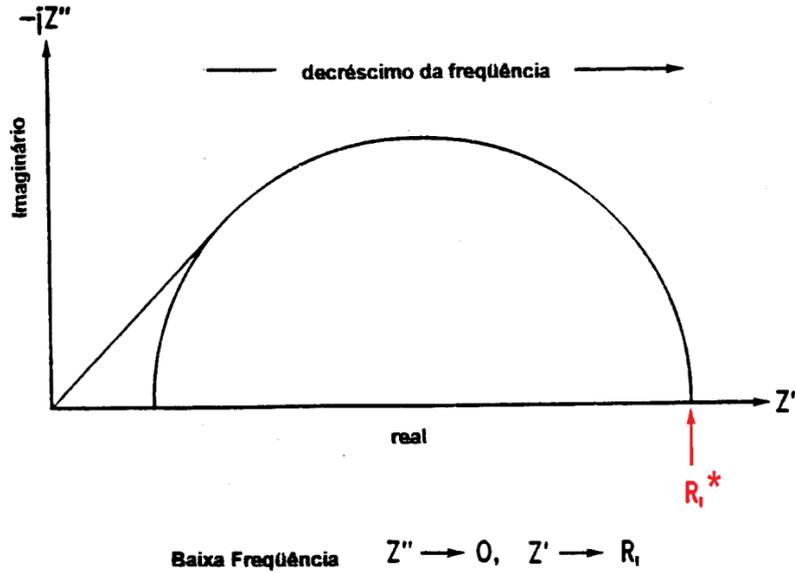


Figura 20: Diagrama de Nyquist com destaque para o R_i (adaptado de [80])

Nos ensaios de polarização, a análise das curvas anódicas e catódicas terá um caráter qualitativo, visto que a aplicação da Lei de Tafel não é ideal para o meio analisado, pois um aspecto limitante é que a Lei de Tafel parte do princípio da existência de um único processo catódico e anódico, o que não pode ser garantido nos sistemas estudados [80]. Desta forma, será feita uma análise do comportamento das curvas anódicas e catódicas, para as soluções avaliadas com diferentes concentrações de carbonato de cálcio.

4.4.1 Aço Carbono 1020

Os digramas de Nyquist obtidos no E_{corr} para o aço carbono 1020 nas soluções avaliadas são apresentados na Figura 21 (HCl 5%), Figura 22 e 23 (HCl 15%) e na Figura 24 (HAc/HFor).

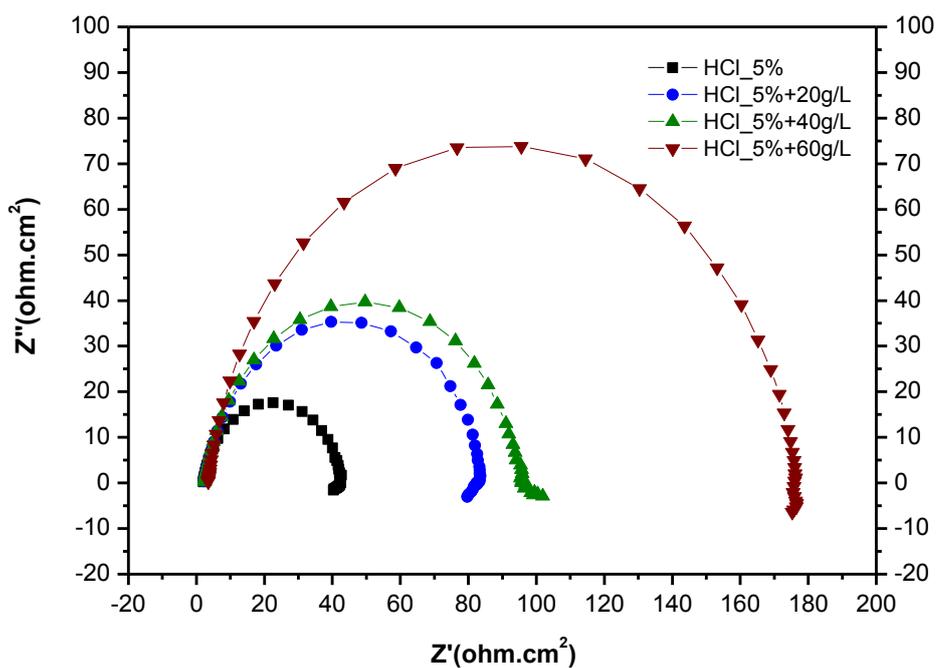


Figura 21: Diagramas de Nyquist para o aço carbono AISI 1020 em meio de ácido clorídrico 5% (p/v) com diferentes concentrações de CaCO₃ - T ambiente

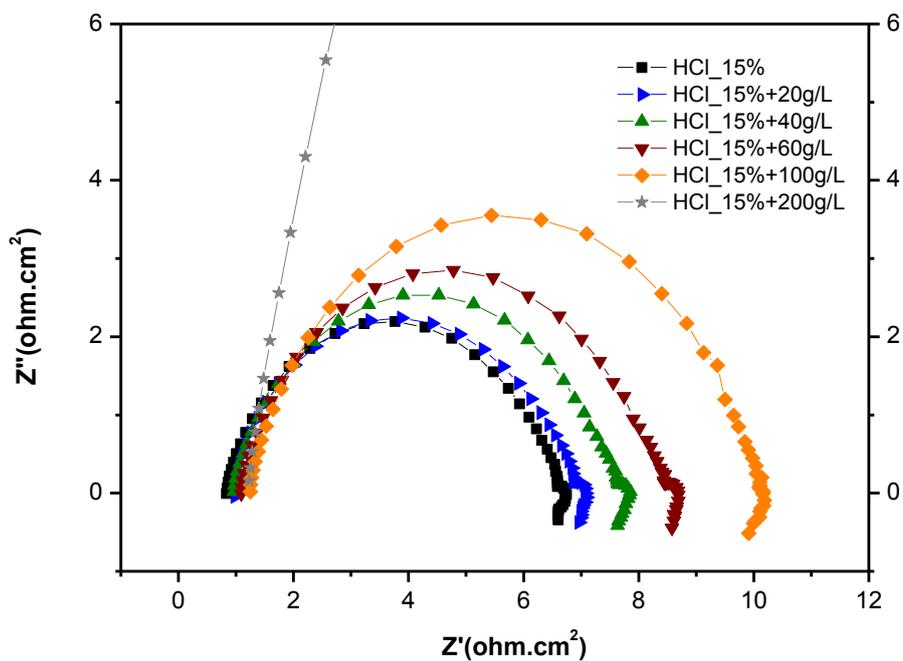


Figura 22: Diagrama de Nyquist para o aço carbono AISI 1020 em meio de ácido clorídrico 15% (p/v) com diferentes concentrações de CaCO₃ - T ambiente

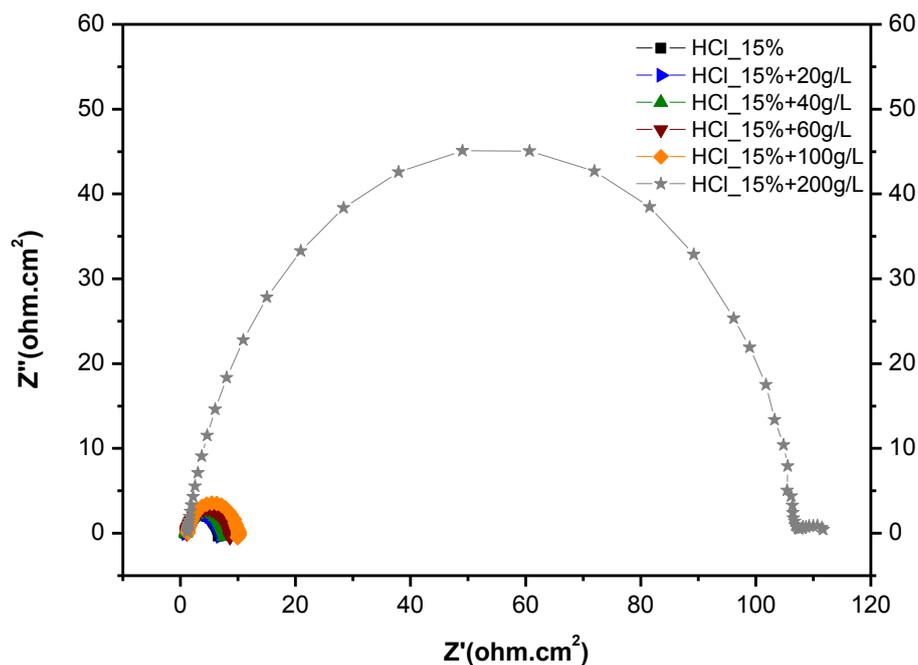


Figura 23: Diagrama de Nyquist para o aço carbono AISI 1020 em meio de HCl 15% com diferentes concentrações de CaCO_3 - T ambiente - ênfase para 200g/L de CaCO_3

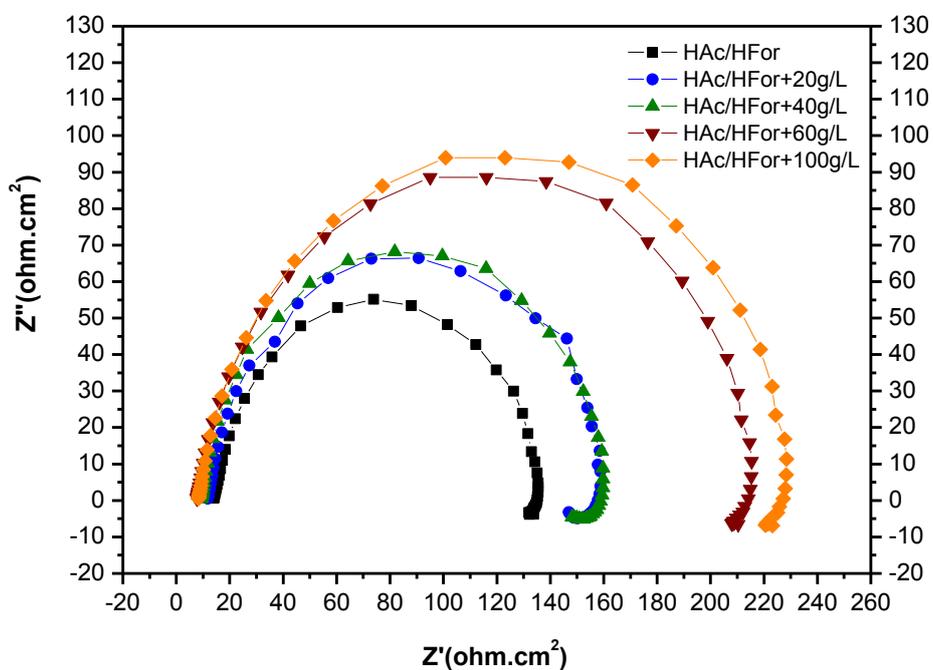


Figura 24: Diagrama de Nyquist para o aço carbono AISI 1020 em mistura de ácido acético (5%) e fórmico (7%) com diferentes concentrações de CaCO_3 - T ambiente

Pela avaliação dos diagramas de Nyquist pode-se observar, para todas as soluções, a presença de um arco capacitivo seguido de um indutivo à baixa frequência. Além disso, pode ser visto que a adição de carbonato de cálcio, além de aumentar o pH do meio, aumentou o R_1 , observado pelo aumento do arco capacitivo, sugerindo maior proteção do aço carbono AISI 1020 em soluções ácidas com maiores teores de carbonato de cálcio. Este efeito é mais pronunciado na solução de HCl 15% com concentração de CaCO_3 de 200 g/L, corroborando com os resultados gravimétricos.

A Tabela 6 resume os valores de R_1 para o aço carbono nas soluções estudadas. Estes valores foram obtidos na componente imaginária igual a zero ($Z''=0$), na frequência de 0,1 Hz, para as soluções de ácido clorídrico, tanto a 5% quanto à 15%, e em 0,4 Hz para as soluções de HAc/HFor com diferentes concentrações de CaCO_3 .

Tabela 6: Valores de R_1 (Ohm.cm^2) para o aço carbono dos ensaios com as soluções de HCl 5%, HCl 15% e HAc(5%)/HFor(7%), com diferentes teores de CaCO_3 - T_{amb}

Solução ácida	Concentração de CaCO_3 (g/L)					
	Branco	20	40	60	100	200
HCl 5%	42,5	82,4	95,7	176,3	-	-
HCl 15%	6,7	7,1	7,9	8,7	10,2	107,3
HAc (5%)/HFor (7%)	135,1	157,2	158,8	214,9	227,9	-

As Figuras 25 e 26 apresentam as curvas de polarização anódica e catódica para o aço carbono com as soluções de ácido clorídrico à 5%(p/v) com diferentes concentrações de carbonato de cálcio. Pelas figuras, observa-se um processo de dissolução ativa do aço carbono, que se mantêm mesmo na presença de carbonato de cálcio no meio. Além do mais, pode ser visto que apenas com a concentração de 60 g/L de CaCO_3 houve redução do E_{corr} , provavelmente devido à maior concentração de carbonato de cálcio e maior valor do seu pH (pH = 0,53). Nesta concentração pode ser observada também uma diminuição da densidade de corrente, sendo esta mais significativa no ramo catódico.

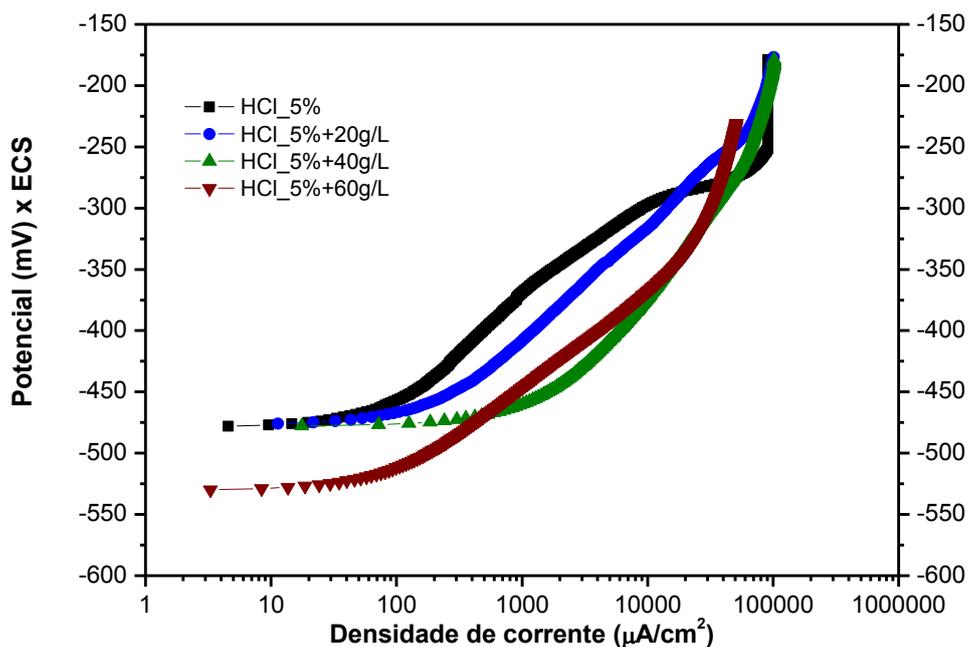


Figura 25: Curva de polarização anódica para o aço carbono AISI 1020 em meio de ácido clorídrico 5% (p/v) com diferentes concentrações de CaCO_3 - T ambiente

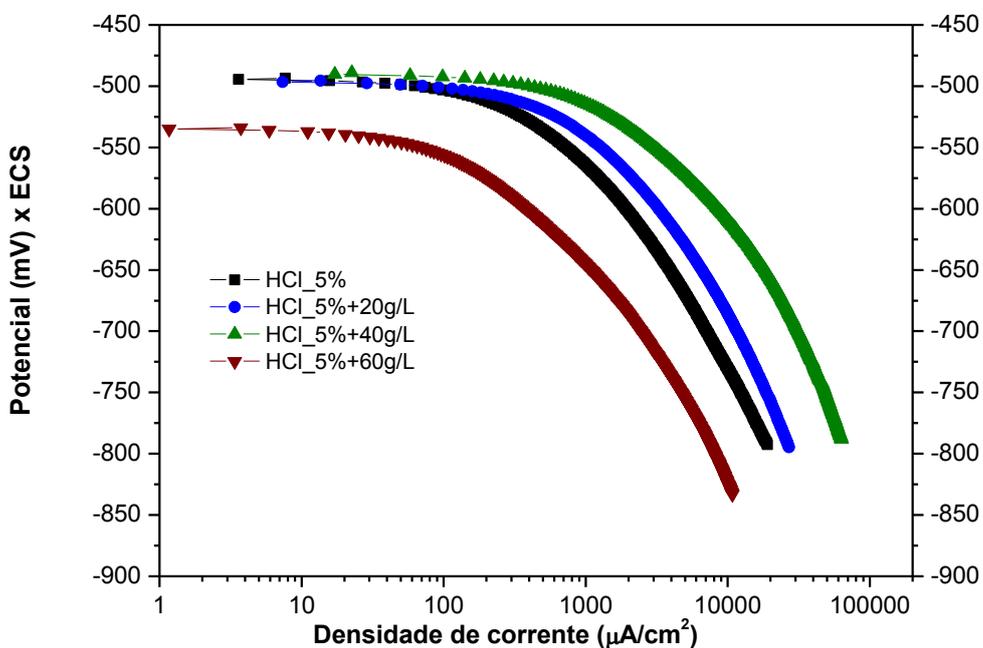


Figura 26: Curva de polarização catódica para o aço carbono AISI 1020 em meio de ácido clorídrico 5% (p/v) com diferentes concentrações de CaCO_3 - T ambiente

Para os ensaios com as soluções de ácido clorídrico a 15%(p/v) – Figuras 27 e 28 – observou-se o mesmo comportamento que para as soluções de HCl 5% (dissolução do aço carbono), sendo percebida redução do E_{corr} e da densidade de corrente anódica e catódica apenas na solução ácida com 200 g/L de carbonato de cálcio. Neste caso, observou-se que a diminuição na densidade de corrente foi maior tanto na curva anódica, quanto na catódica. O valor do pH nesta concentração é de 0,15.

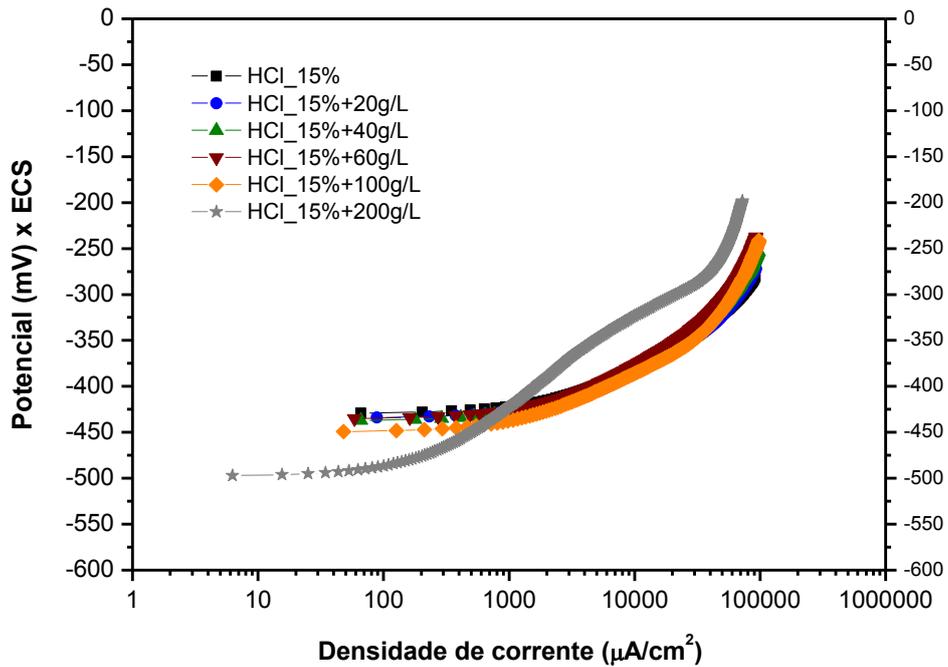


Figura 27: Curva de polarização anódica para o aço carbono AISI 1020 em meio de ácido clorídrico 15% (p/v) com diferentes concentrações de CaCO_3 - T ambiente

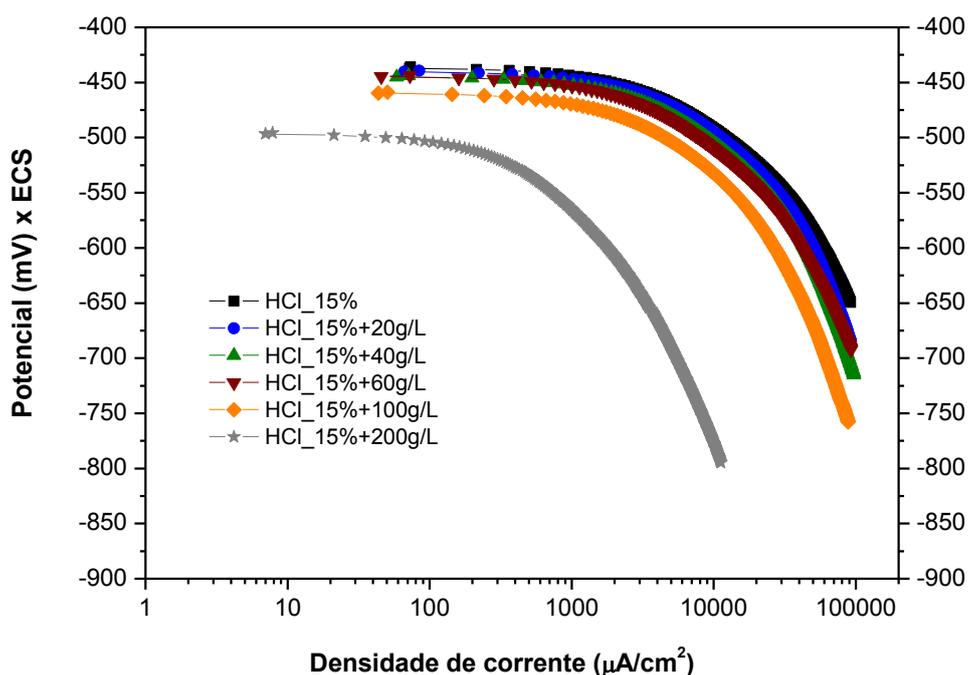


Figura 28: Curva de polarização catódica para o aço carbono AISI 1020 em meio de ácido clorídrico 15% (p/v) com diferentes concentrações de CaCO_3 - T ambiente

Para as curvas de polarização anódica e catódica para o aço carbono com as soluções de ácidos acético e fórmico, em diferentes concentrações de carbonato de cálcio – Figuras 29 e 30 – observou-se que o incremento de carbonato de cálcio no meio provocou redução do potencial de corrosão, provavelmente causado pelo aumento do pH do meio. A mistura de ácidos orgânicos apresentou maiores variações nos valores de pH em relação as soluções de ácido clorídrico, variando de 1,43 para a solução isenta de CaCO_3 a 4,44 para 100 g/L do sal no meio, que foram traduzidas pela redução do E_{corr} . Não foi observada mudança significativa da densidade de corrente entre os meios avaliados.

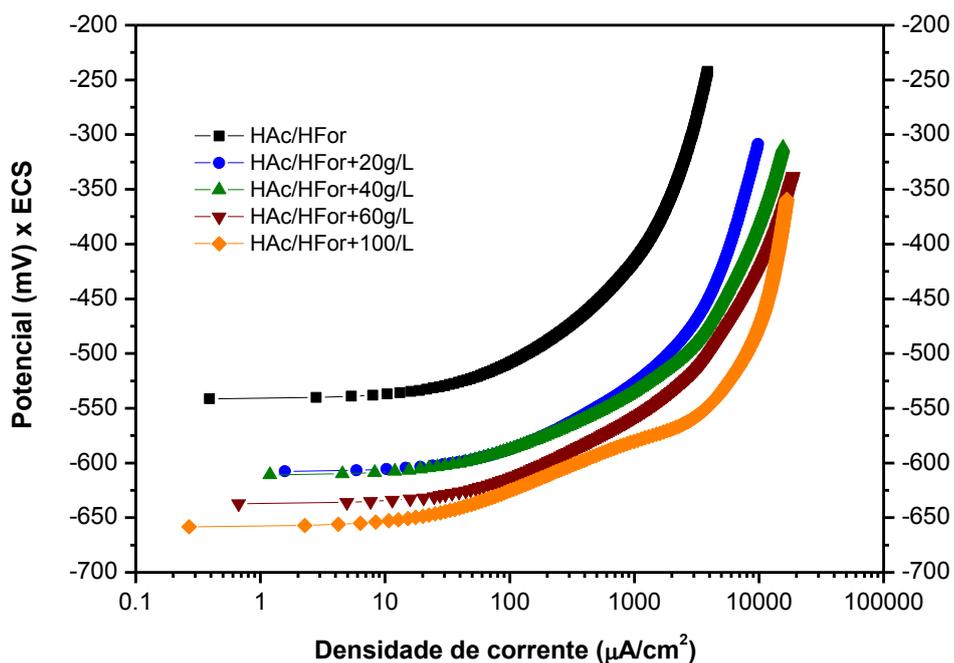


Figura 29: Curva de polarização anódica para o aço carbono AISI 1020 em mistura de ácido acético (5%) e fórmico (7%) com diferentes concentrações de CaCO_3 - T_{amb}

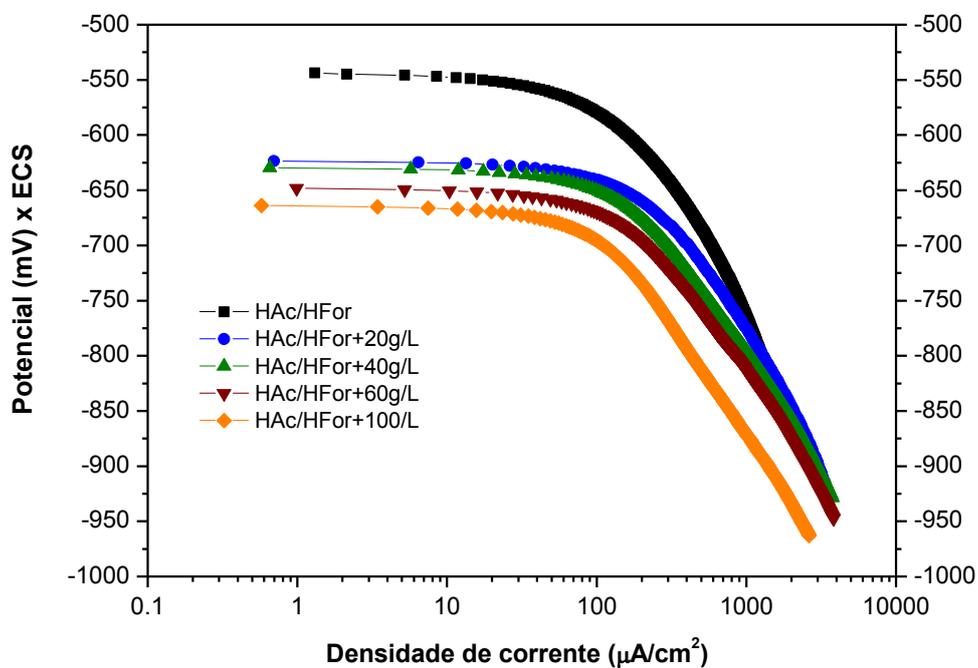


Figura 30: Curva de polarização anódica para o aço carbono AISI 1020 em mistura de ácido acético (5%) e fórmico (7%) com diferentes concentrações de CaCO_3 - T_{amb}

4.4.2 Aço duplex 22%Cr

Ensaio eletroquímico similares aos realizados com o aço carbono foram conduzidos com o aço duplex 22%Cr.

As medidas de impedância eletroquímica para o aço duplex 22%Cr nas soluções de HCl 5%, como diferentes concentrações de carbonato de cálcio são apresentadas nas Figuras 31 e 32.

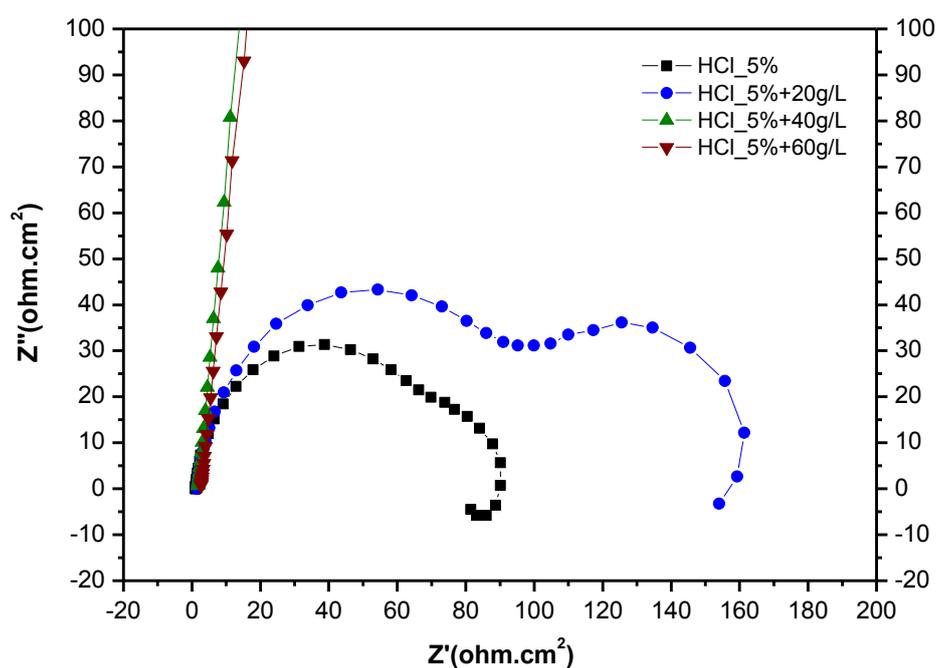


Figura 31: Diagramas de Nyquist para o aço inoxidável duplex 22%Cr em meio de ácido clorídrico 5% (p/v) com diferentes concentrações de CaCO₃ - T ambiente

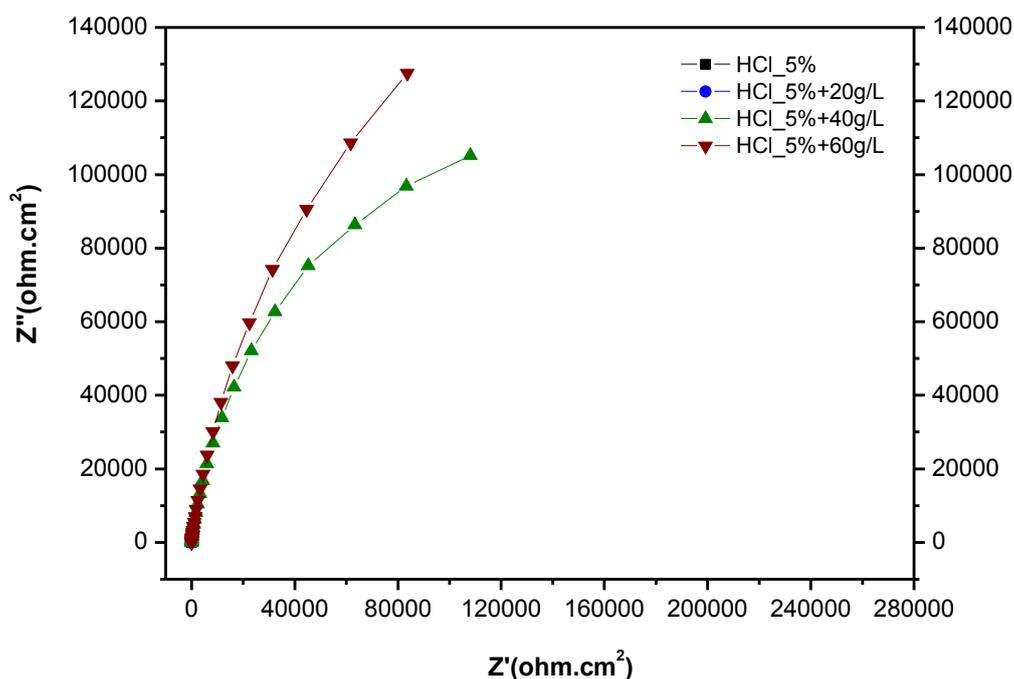


Figura 32: Diagramas de Nyquist para o aço duplex 22%Cr em HCl 5% (p/v) com diferentes concentrações de CaCO₃ - T ambiente (ênfase para 20 e 40 g/L de CaCO₃)

Com base nos diagramas das Figuras 31 e 32 é possível definir claramente a transição no mecanismo de corrosão que ocorre devido ao incremento da concentração de CaCO₃ na solução de HCl 5%, com conseqüente variação do pH do meio. Na solução em branco, observa-se a presença de dois arcos capacitivos seguidos de uma resposta indutiva em baixa frequência. Com 20 g/L de CaCO₃, ocorre a modificação do diagrama, que passa a ser formado por dois arcos capacitivos na faixa de frequência avaliada. Em concentrações maiores (40 e 60 g/L) os diagramas de Nyquist apresentam apenas um arco capacitivo que aumenta seu diâmetro com a concentração de carbonato de cálcio e conseqüentemente o aumento da impedância real, comparado às concentrações menores, indicando que houve aumento da resistência à corrosão. Essa maior resistência à corrosão também foi observada pelos ensaios gravimétricos, onde embora as taxas de corrosão estejam abaixo de 5 mm/ano, houve redução das mesmas com o aumento da concentração de CaCO₃.

Para as soluções de ácido clorídrico à 15% (Figura 33), os diagramas de impedância revelam a presença de um arco capacitivo seguido de um arco indutivo em concentrações de até 100 g/L de CaCO₃. Nesta faixa os valores de pH medidos nos

meios se apresentaram negativos. Na concentração de 200 g/L (pH = 0,15) verifica-se o aparecimento de um segundo arco capacitivo (dois arcos capacitivos e um indutivo) sugerindo alteração no mecanismo de dissolução do metal e não apenas uma atenuação da intensidade de dissolução.

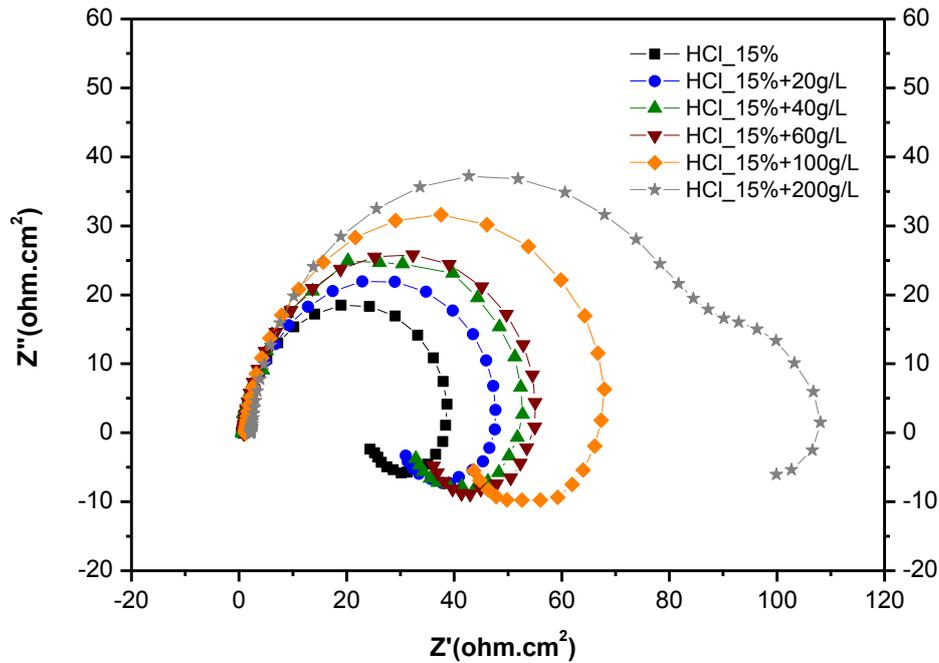


Figura 33: Diagramas de Nyquist para o aço inoxidável duplex 22%Cr em meio de ácido clorídrico 15% (p/v) com diferentes concentrações de CaCO_3 - T ambiente

A Tabela 7 resume os valores de R_1 para o aço duplex na soluções HCl 15% com diferentes teores de carbonato de cálcio. Estes valores foram obtidos na componente imaginária $Z'' = 0$, na frequência de 0,2 Hz.

Tabela 7: Valores aproximados de R_1 (Ohm.cm^2) para o aço duplex, obtidos nos ensaio com as soluções de HCl 15% , com diferentes concentrações de CaCO_3 - T_{amb}

Solução ácida	Concentração de CaCO_3 (g/L)					
	Branco	20	40	60	100	200
HCl 15%	37,9	47,6	51,9	55,0	67,3	108,1

Os digramas de Nyquist obtidos no E_{corr} para o aço duplex 22%Cr para as soluções de HAc/HFor estão apresentados na Figura 34. Analisando qualitativamente os resultados apresentados nos digramas da referida Figura 34 observa-se a presença de apenas um arco capacitivo bem definido, que não se fecha na faixa de frequência avaliada, para todas as concentrações de CaCO_3 estudadas. Também é possível observar que o diâmetro do arco capacitivo aumenta com o aumento da concentração de CaCO_3 , conseqüentemente há um o aumento da impedância real, indicando maior resistência à corrosão com o incremento de carbonato no meio.

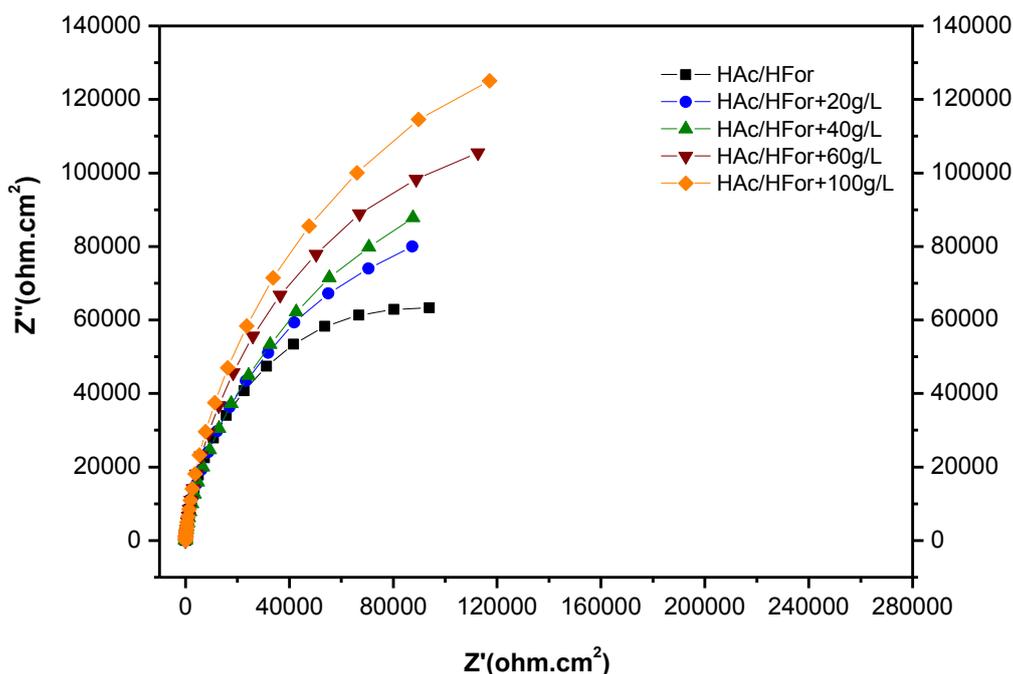


Figura 34: Diagramas de Nyquist para o aço duplex 22%Cr em mistura de ácido acético (5%) e fórmico (7%) com diferentes concentrações de CaCO_3 - T ambiente

As Figuras 35 e 36 apresentam as curvas de polarização anódica e catódica para o aço duplex com as soluções de ácido clorídrico à 5%(p/v) com diferentes concentrações de carbonato de cálcio. Pela Figura 35, pode-se perceber que para a solução sem a presença de CaCO_3 e com 20 g/L deste, ambas apresentando valores de pH negativos (-0,12 e -0,09, respectivamente), observa-se um comportamento típico [81] de curvas de polarização anódica para o aço duplex em meio ácido, com regiões de dissolução ativa, de transição ativo-passiva, de passivação e de possível corrosão localizada sendo que em 20 g/L há uma pequena redução da densidade de corrente

quando comparado com o ensaio sem CaCO_3 . Para as concentrações de 40 g/L (pH = 0,06) e de 60g/L (pH = 0,53) há alteração do potencial de corrosão em relação às demais concentrações avaliadas, isto é, o valor do E_{corr} foi deslocado no sentido anódico em torno de 400 mV_{ECS}. Observa-se também redução acentuada da densidade de corrente, tanto na curva anódica quanto na catódica para estas concentrações de carbonato de cálcio. Nestas concentrações não há indicativo de dissolução ativa do material, o material se encontra passivado deste o início. Este fato pode estar relacionado à variação de pH do meio, deixando o aço duplex menos suscetível a corrosão.

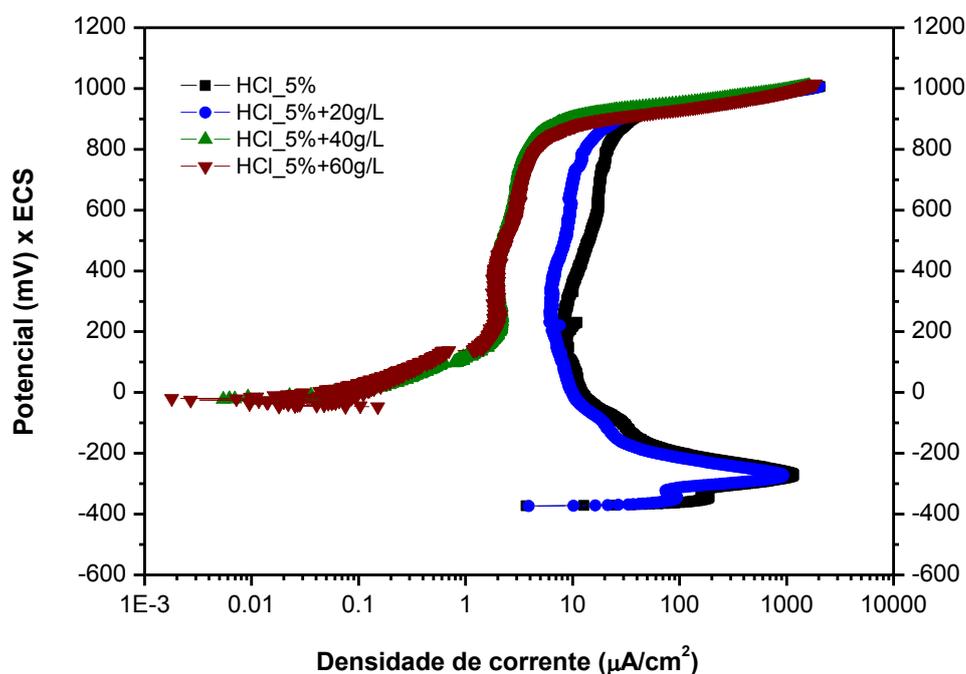


Figura 35: Curva de polarização anódica para o aço inoxidável duplex 22%Cr em meio de ácido clorídrico 5% (p/v) com diferentes concentrações de CaCO_3 - T ambiente

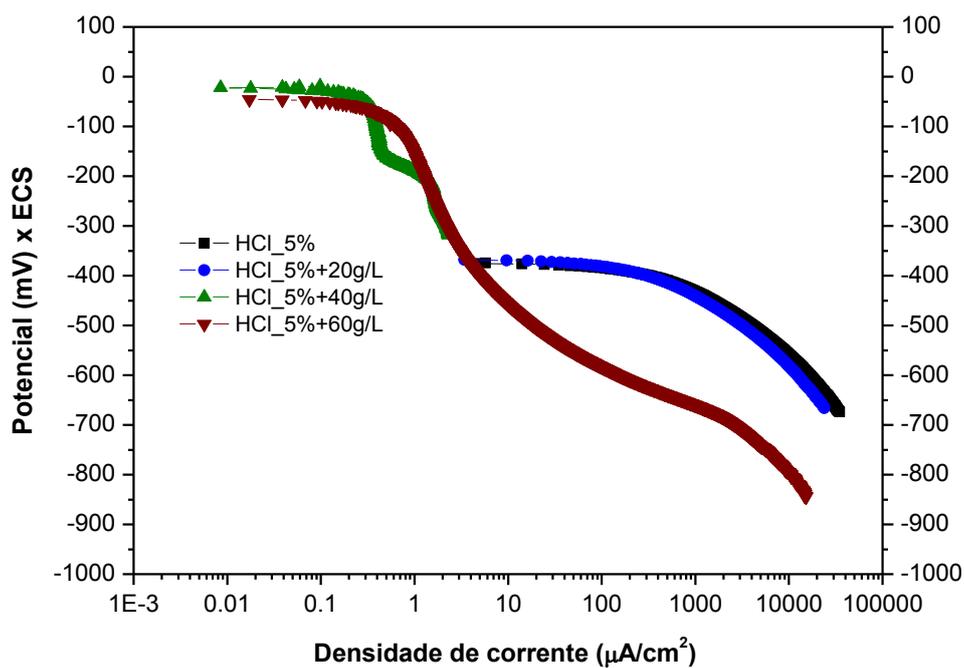


Figura 36: Curva de polarização catódica para o aço inoxidável duplex 22%Cr em meio de ácido clorídrico 5% (p/v) com diferentes concentrações de CaCO₃ - T ambiente

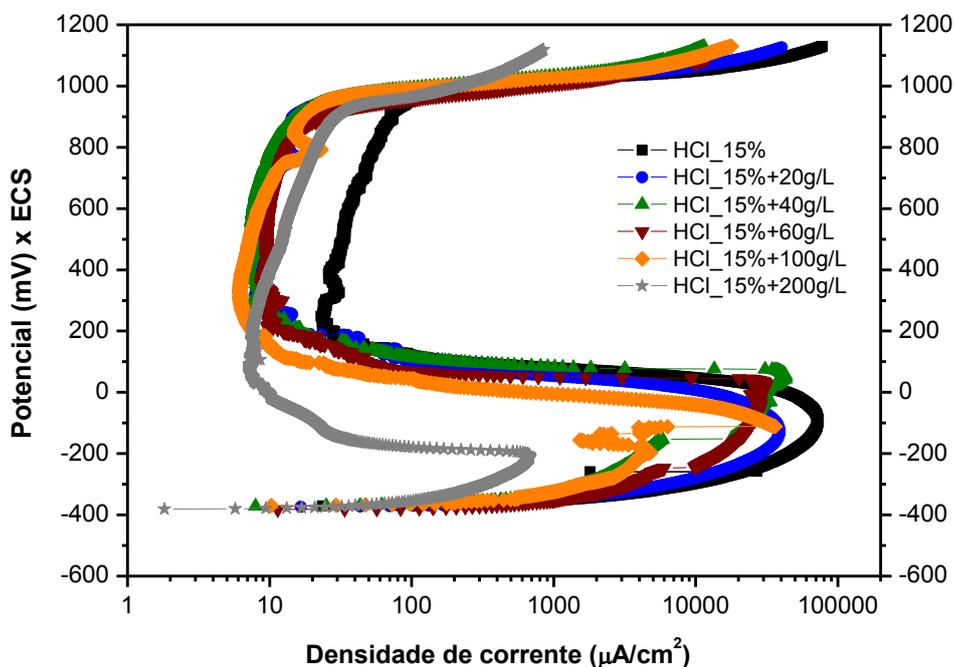


Figura 37: Curva de polarização anódica para o aço inoxidável duplex 22%Cr em meio de ácido clorídrico 15% (p/v) com diferentes concentrações de CaCO₃ - T ambiente

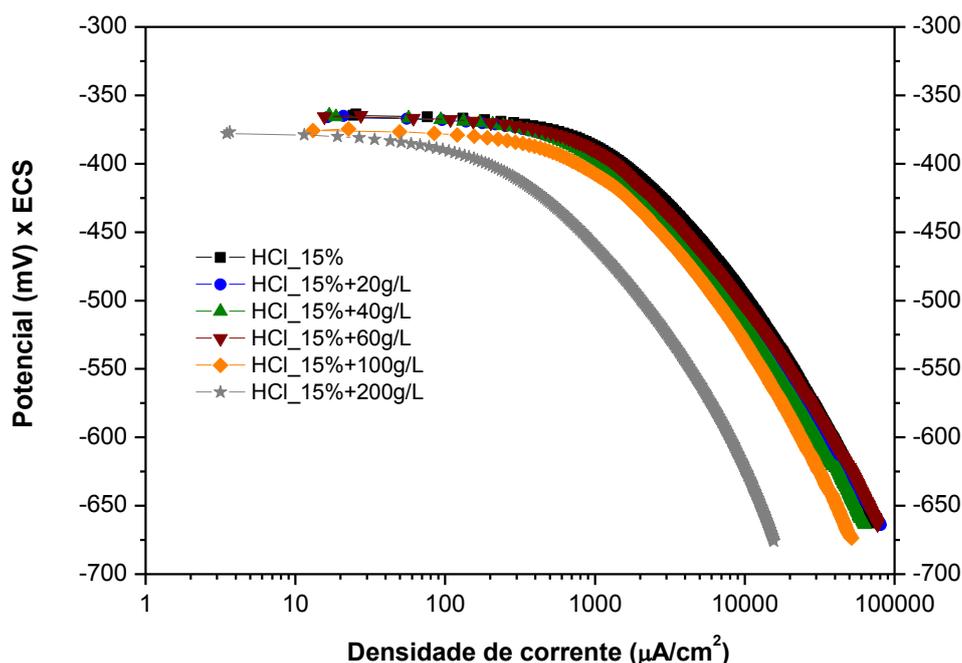


Figura 38: Curva de polarização catódica para o aço inoxidável duplex 22%Cr em meio de ácido clorídrico 15% (p/v) com diferentes concentrações de CaCO_3 - T ambiente

As Figuras 37 e 38 apresentaram as curvas de polarização do aço duplex 22%Cr em solução de HCl 15% com várias concentrações de CaCO_3 . Pode ser observado que com o incremento da concentração de CaCO_3 no meio, a região de passivação praticamente não se altera, com exceção da curva para a concentração de 200 g/L de CaCO_3 , onde se percebe um aumento desta região de passivação. Apenas nesta concentração, para a solução de HCl 15% o meio se encontra com pH positivo (pH = 0,15), para as demais concentrações, valores de pH negativos foram medidos. Este efeito, aliado a uma redução da densidade de corrente, tanto nas curvas anódicas quanto catódicas, sugerem uma menor corrosividade do meio nesta concentração de carbonato de cálcio. Observa-se que não houve alteração significativa de potencial, para o aço duplex, com o aumento da concentração de CaCO_3 , e conseqüente variação do pH.

Tanto nas curvas de polarização anódicas para a solução de HCl 5%, quanto para a solução de HCl 15%, verifica-se o aumento da densidade de corrente em altos potenciais anódicos ($> 900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$) pode ser devido tanto à corrosão localizada, oxidação do Cr^{+3} do filme de passivação a Cr^{+6} , como a evolução do oxigênio, ou a combinação destes. Para elucidar a contribuição do meio foram realizadas as curvas

redox para as soluções de HCl 5% (Figura 39) e HCl 15% (Figura 40), com as diferentes concentrações de CaCO_3 avaliadas.

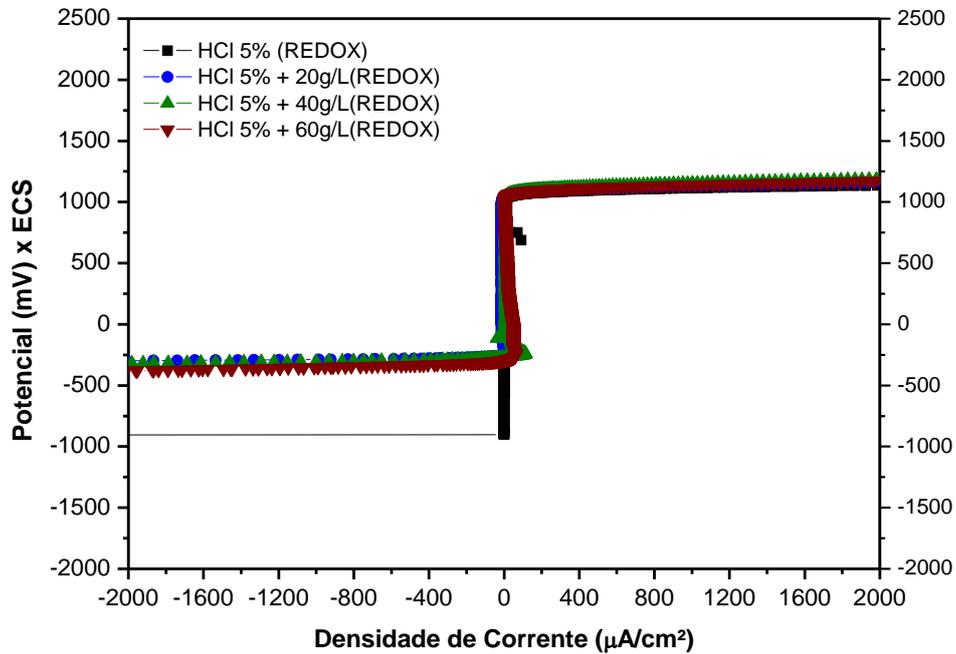


Figura 39: Curva Redox para a solução de HCl à 5% com variação de CaCO_3 - T_{amb}

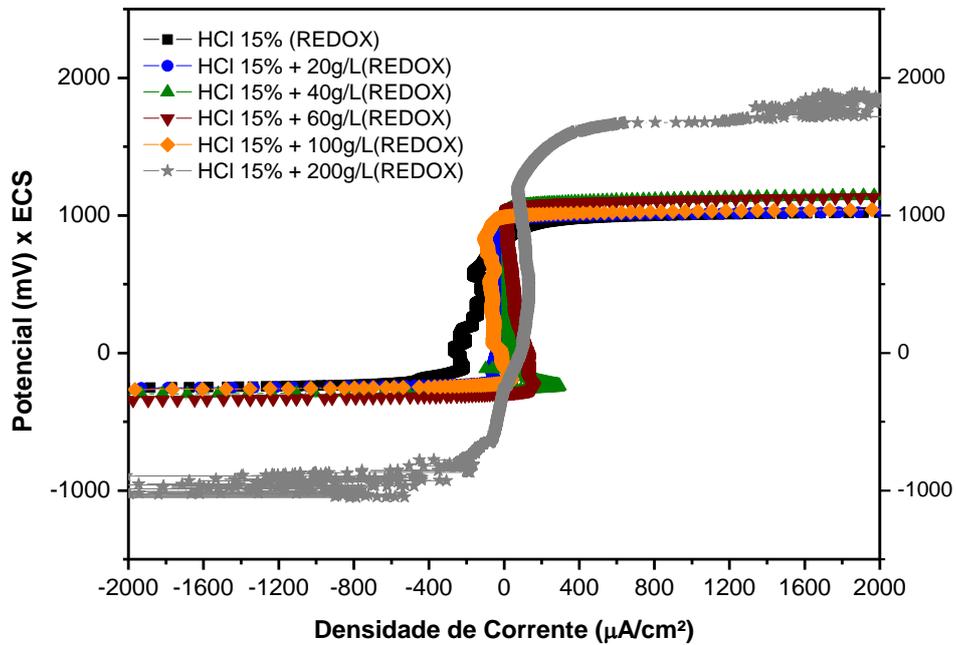


Figura 40: Curva Redox para a solução de HCl à 15% com variação de CaCO_3 - T_{amb}

Adicionalmente, foi imposto um potencial de 1400 mV_{ECS} para o aço duplex na solução de HCl 15% de forma que este esteja na região de possível formação de pite onde a corrente foi acompanhada durante 24 horas (Figura 41). Nota-se aumento gradual da corrente, porém a mesma atinge valores na ordem de 1400 µA.

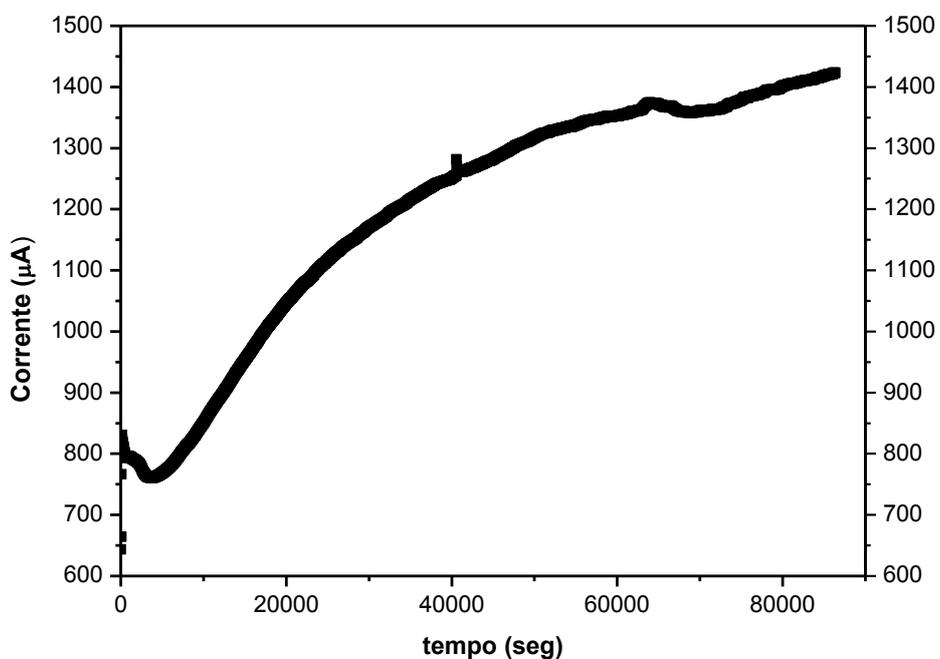


Figura 41: Acompanhamento da corrente com o tempo com aplicação de 1400 mV_{ECS} no E_{corr}, para o aço duplex em solução de HCl 15% (p/v)

Após 24 horas com o potencial acima 1400 mV_{ECS} do E_{corr}, o corpo de prova foi analisado por microscopia eletrônica de varredura para verificar a ocorrência de corrosão localizada (Figura 42).

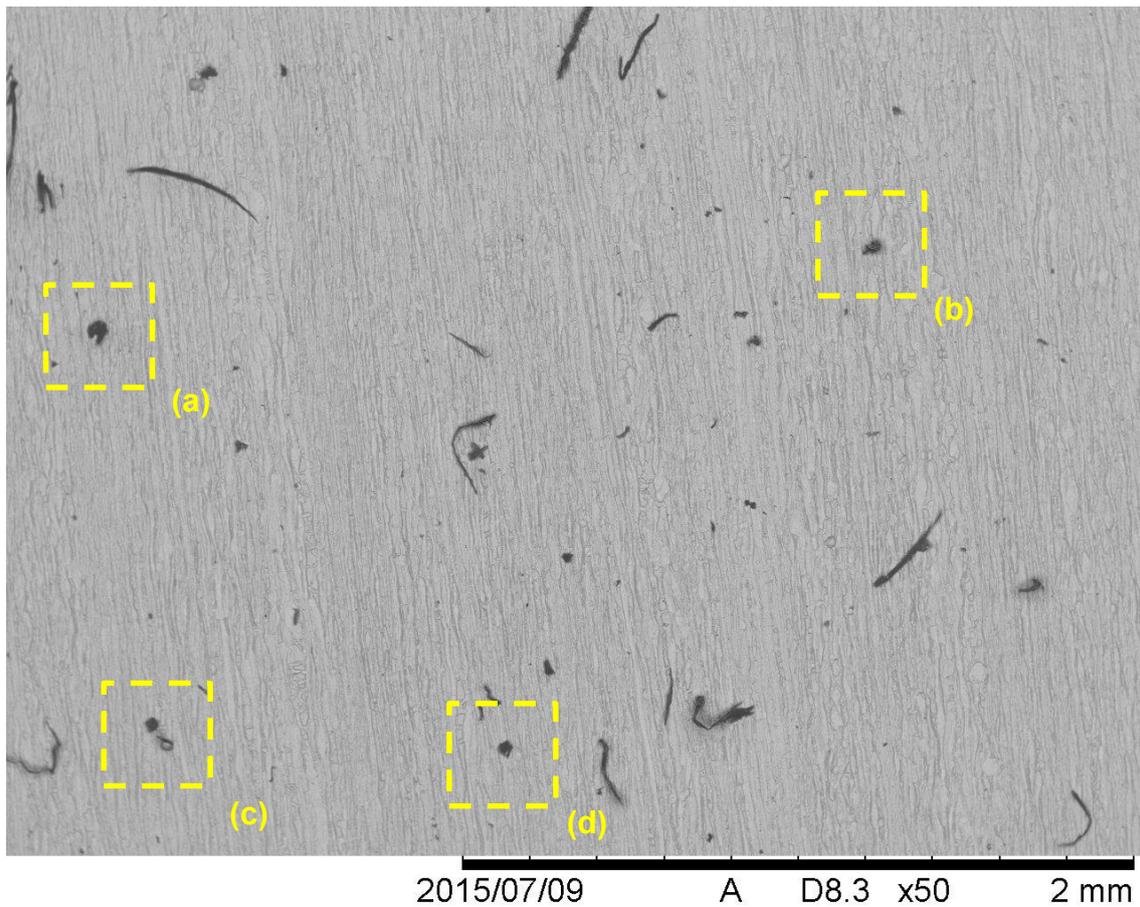


Figura 42: Micrografia (50X de aumento) do corpo de prova de aço duplex após 24 horas com 1400 mV_{ECS} acima do E_{corr}, em solução de HCl 15%(p/v) – T_{amb} – com detalhes da corrosão localizada

Pela Figura 42, observa-se a formação de diversos pontos de corrosão localizada, destacados na figura. Estes pontos podem ser visualizados com maior aumento (500X) na Figura 43.

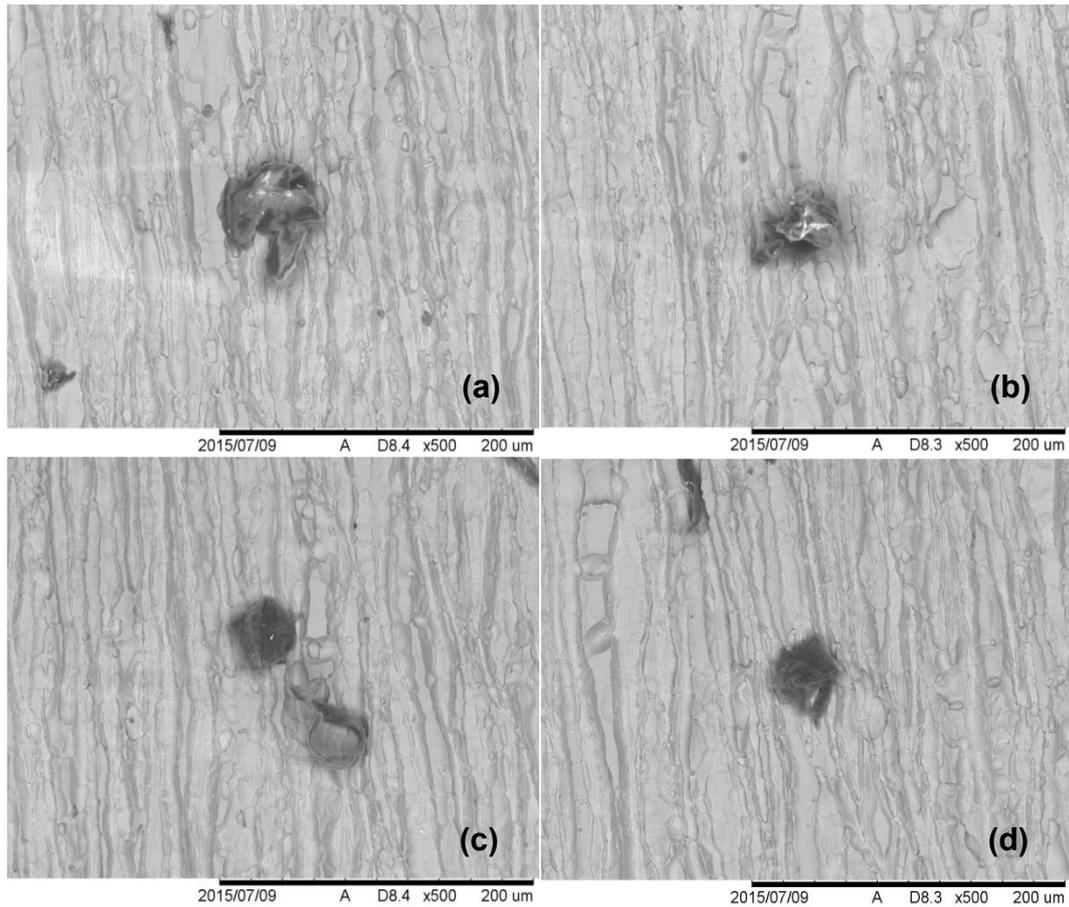


Figura 43: Micrografias com ampliação de 500X da corrosão localizada detalhadas na Figura 42

As curvas de polarização do aço duplex 22%Cr em solução de HAC/HFor (Figuras 44 e 45) não apresentaram variações com o incremento de carbonato de cálcio no meio. A baixa densidade de corrente sugere que este meio não provoca ataque significativo ao metal, corroborando os resultados obtidos nos ensaios gravimétricos. Observa-se ainda que nas curvas anódicas (Figura 44) há uma divergência nos pontos finais onde se percebe inflexões em regiões de maior potencial que variam seu ponto inicial inversamente com a concentração de CaCO_3 no meio. Este efeito pode estar relacionado com a decomposição do eletrólito nessa região efeito do meio, que pode ser entendido através da curva redox (Figura 46).

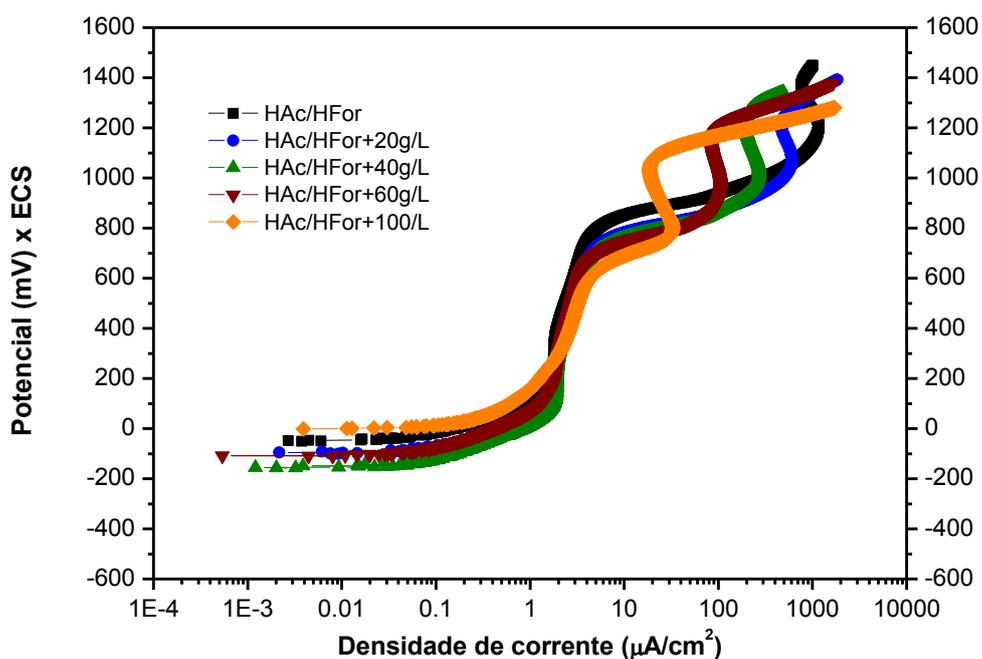


Figura 44: Curva de polarização anódica para o aço duplex 22%Cr em mistura de ácido acético (5%) e fórmico (7%) com diferentes concentrações de $\text{CaCO}_3 - T_{\text{amb}}$

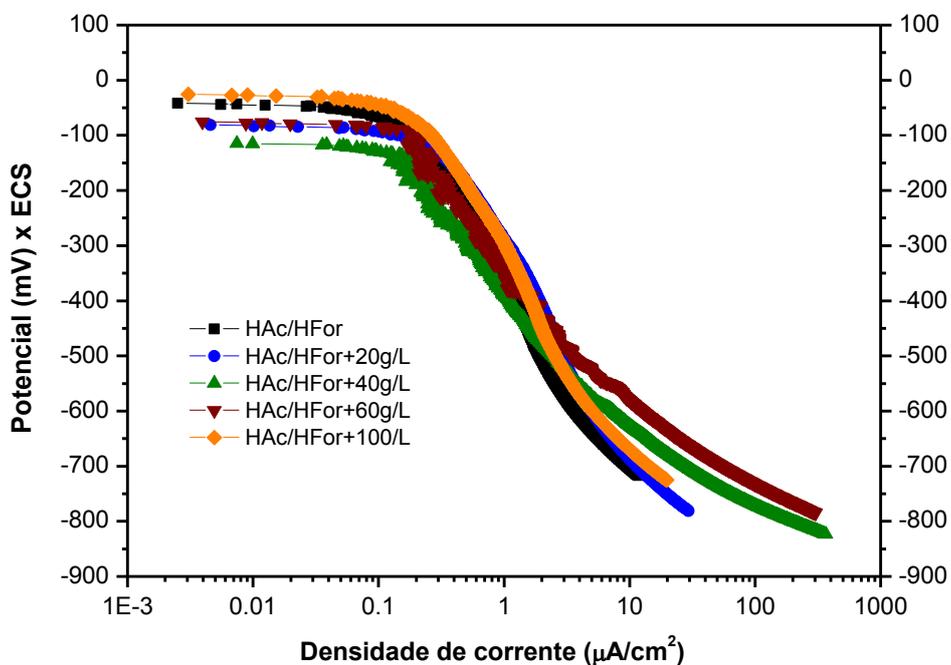


Figura 45: Curva de polarização anódica para o aço duplex 22%Cr em mistura de ácido acético (5%) e fórmico (7%) com diferentes concentrações de $\text{CaCO}_3 - T_{\text{amb}}$

A Figura 46 apresenta a curva redox para as soluções de HAc/HFor, com as diferentes concentrações de CaCO_3 avaliadas, juntamente com as curvas de polarização anódica, para efeito comparativo. Pode ser verificado que, para os meios avaliados a densidade de corrente para a platina apresenta valores maiores quando comparados ao aço duplex 22%Cr. Este efeito pode ser explicado devido à reação de decomposição do eletrólito que possa estar acontecendo na superfície da platina não esteja ocorrendo sobre o filme de passivação do aço duplex 22%Cr.

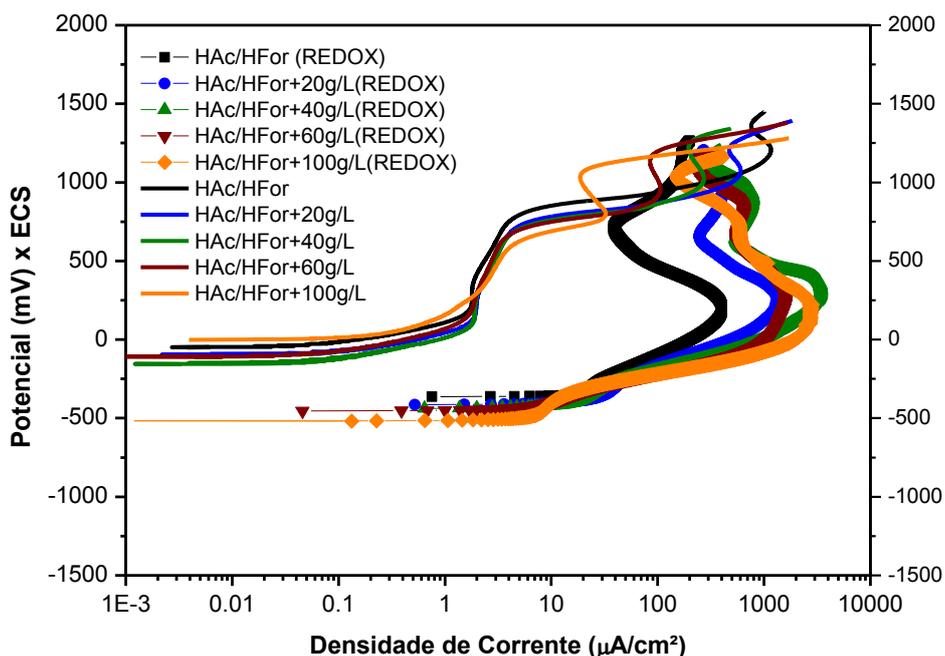


Figura 46: Curva de polarização anódica para o aço duplex 22%Cr e curva Redox para mistura de ácido acético (5%) e ácido fórmico (7%) com diferentes concentrações de CaCO_3 - T_{amb}

4.5 Observação da superfície

4.5.1 Aço Carbono 1020

As superfícies metálicas para o aço carbono AISI 1020 observadas no MEV após 24 horas de imersão nas soluções avaliadas (temperatura ambiente) são apresentados na Figura 47 (HCl 5%), Figura 48 (HCl 15%) e na Figura 49 (HAc/HFor).

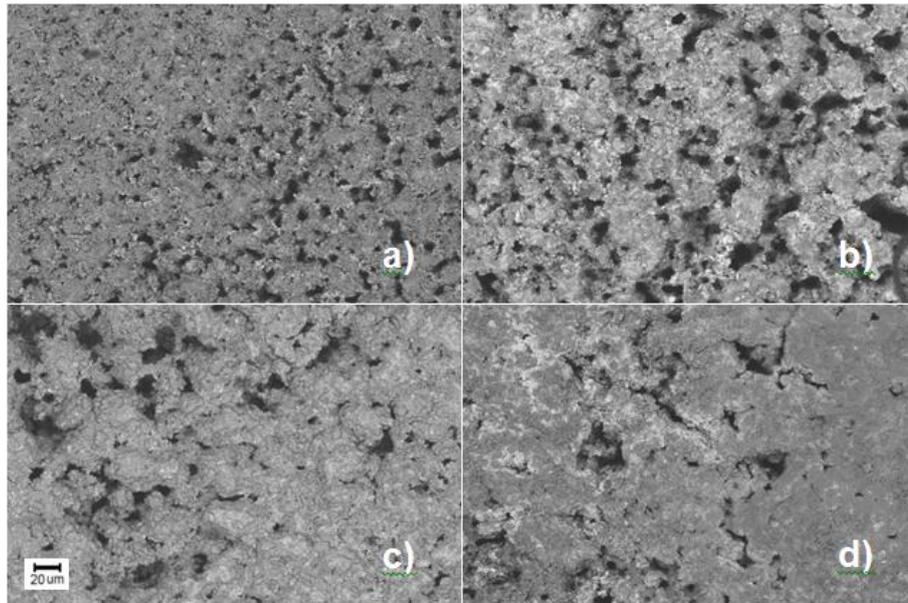


Figura 47: Micrografias obtidas no MEV (X100) para o aço carbono nas soluções: a) HCl 5%; b) HCl 5% + 20 g/L de CaCO_3 ; c) HCl 5% + 40 g/L de CaCO_3 ; e d) HCl 5% + 60 g/L de CaCO_3 .

Pelas microscopias das superfícies metálicas da Figura 47, não se observa diferença significativa nas superfícies do aço carbono, em solução de HCl 5% com diferentes concentrações de CaCO_3 , corroborando os resultados eletroquímicos onde não é verificada mudança no mecanismo e intensidade de corrosão para o aço carbono AISI 1020 nestes meios.

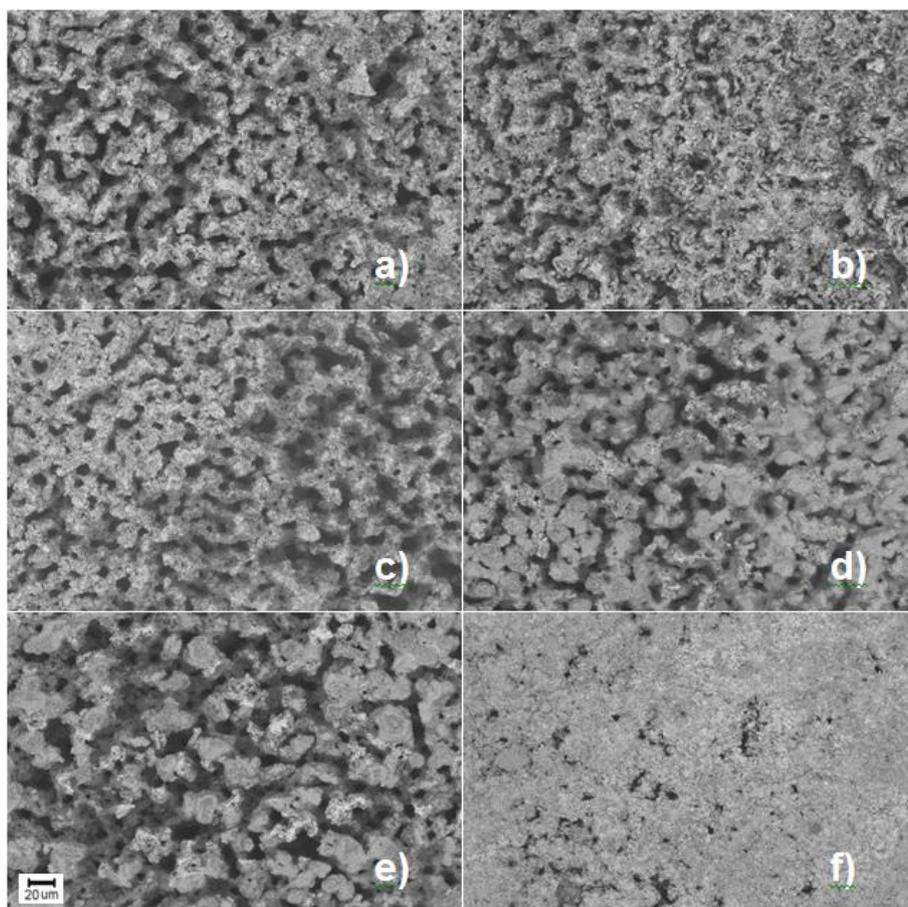


Figura 48: Micrografias obtidas no MEV (X100) para o aço carbono nas soluções: a) HCl 15%; b) HCl 15% + 20 g/L de CaCO_3 ; c) HCl 15% + 40 g/L de CaCO_3 ; d) HCl 15% + 60 g/L de CaCO_3 ; e) HCl 15% + 100 g/L de CaCO_3 ; e f) HCl 15% + 200 g/L de CaCO_3 ;

Pode ser observado na Figura 48, que na concentração de 200 g/L de CaCO_3 na solução de HCl 15%, a superfície se mostra muito menos atacada que nas demais concentrações. Este fato corrobora os ensaios eletroquímicos onde foi observado um significativo aumento na impedância, nessa condição, nos ensaios de EIS e uma redução da densidade de corrente nos ensaios de polarização. Esta condição, nos ensaios de perda de massa para este meio ($\text{pH} = 0,15$), foi a única que apresentou resultados de taxa de corrosão inferiores a 5 mm/ano.

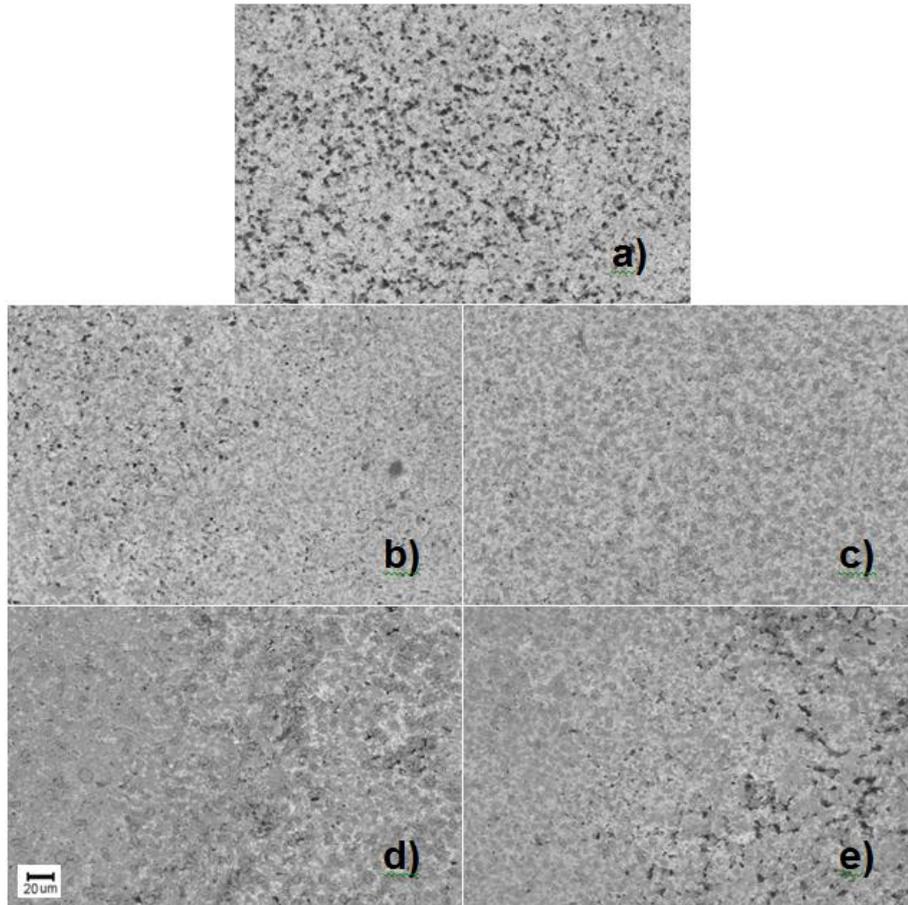


Figura 49: Micrografias obtidas no MEV (X100) para o aço carbono AISI 1020 para as soluções: a) HAc/HFor; b) HAc/HFor + 20 g/L de CaCO₃; e c) HAc/HFor + 40 g/L de CaCO₃; d) HAc/HFor + 60 g/L de CaCO₃; e e) HAc/HFor + 100 g/L de CaCO₃

Pela Figura 49, pode ser notado que, visualmente, pouca diferença é percebida quanto à corrosão do aço carbono quando exposto à solução de ácidos orgânicos (acético e fórmico), à temperatura ambiente. Nesta solução as taxas de corrosão do aço carbono AISI 1020 ficaram, em todas as concentrações de CaCO₃ avaliadas, abaixo de 5 mm/ano.

4.5.2 Aço duplex 22%Cr

As Figuras 50, 51 e 52 apresentam, respectivamente, a superfície metálica para o aço duplex 22%Cr observada no MEV após 24 horas de imersão para as soluções de HCl 5%, HCl 15% e HAc/HFor.

Para a solução de HCl 5%, Figura 50, visualmente, só é possível identificar os contornos das fases austenita e ferrita na ausência de carbonato de cálcio no meio.

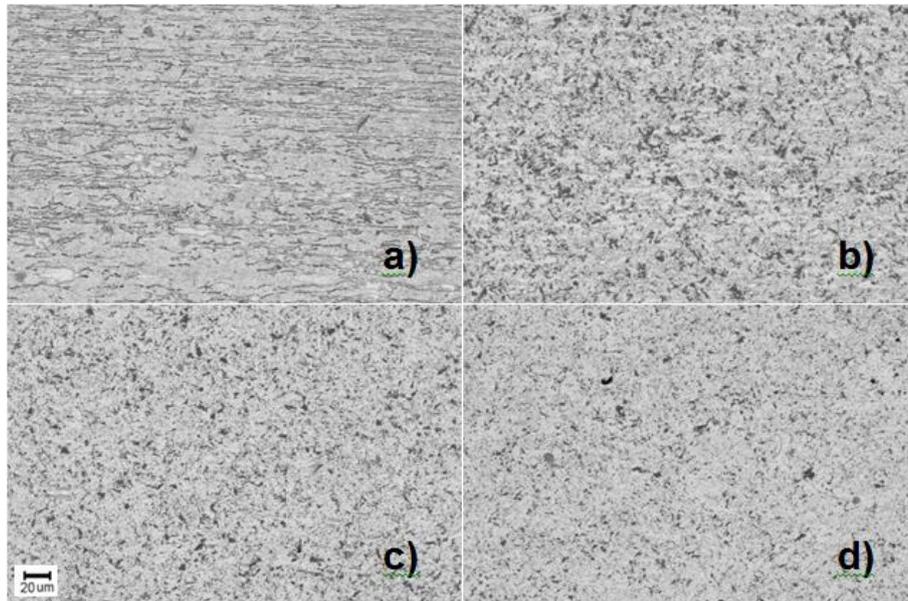


Figura 50: Micrografias obtidas no MEV (X100) para o aço duplex nas soluções: a) HCl 5%; b) HCl 5% + 20 g/L de CaCO_3 ; c) HCl 5% + 40 g/L de CaCO_3 ; e d) HCl 5% + 60 g/L de CaCO_3 ;

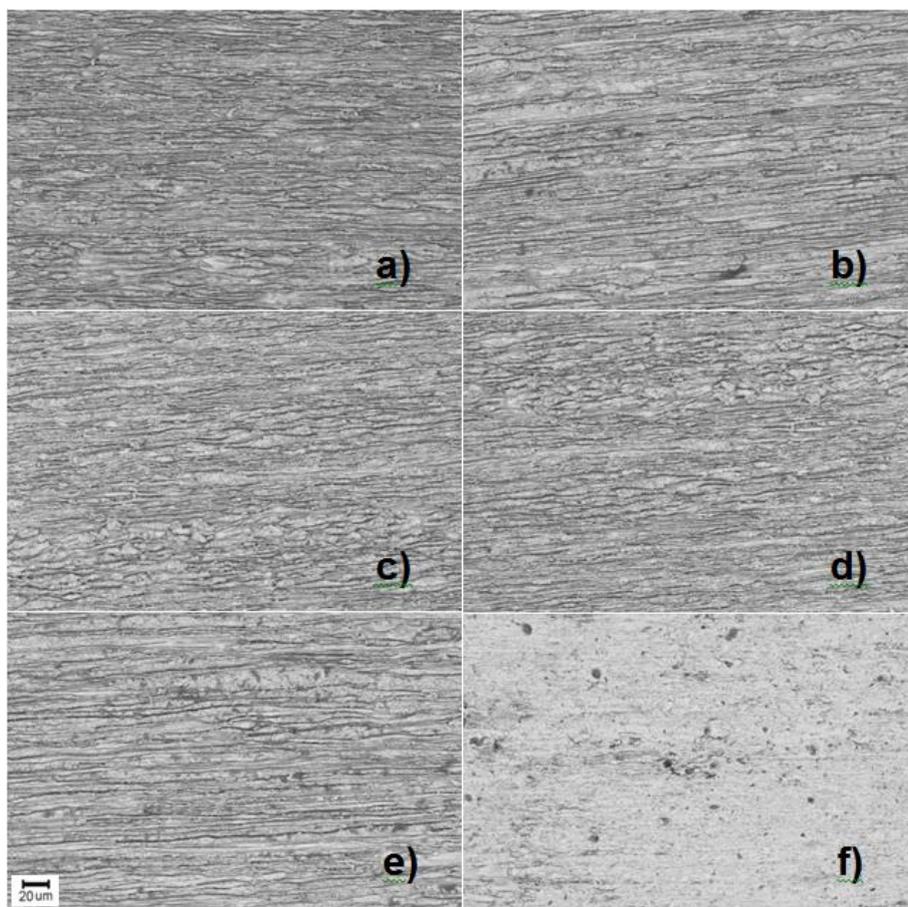


Figura 51: Micrografias obtidas no MEV (X100) para o aço duplex nas soluções: a) HCl 15%; b) HCl 15% + 20 g/L de CaCO_3 ; c) HCl 15% + 40 g/L de CaCO_3 ; d) HCl 15% + 60 g/L de CaCO_3 ; e) HCl 15% + 100 g/L de CaCO_3 ; e f) HCl 15% + 200 g/L de CaCO_3 ;

Na Figura 51 observa-se que apenas na concentração de 200 g/L de CaCO_3 ($\text{pH} = 0,15$), na solução de HCl 15%, não é possível distinguir visualmente as fases ferrita e austenita do aço duplex 22%Cr. Nesta concentração, pelos ensaios gravimétricos, a taxa de corrosão apresentou valores próximos a 1 mm/ano, enquanto que para as demais a taxa foi superior a aceitável (5 mm/ano). Nos ensaios de EIS observou-se que este meio apresentava maior impedância, com valor de R_I superior à 108 ohm.cm^{-2} , como demonstrado na Figura 33 .

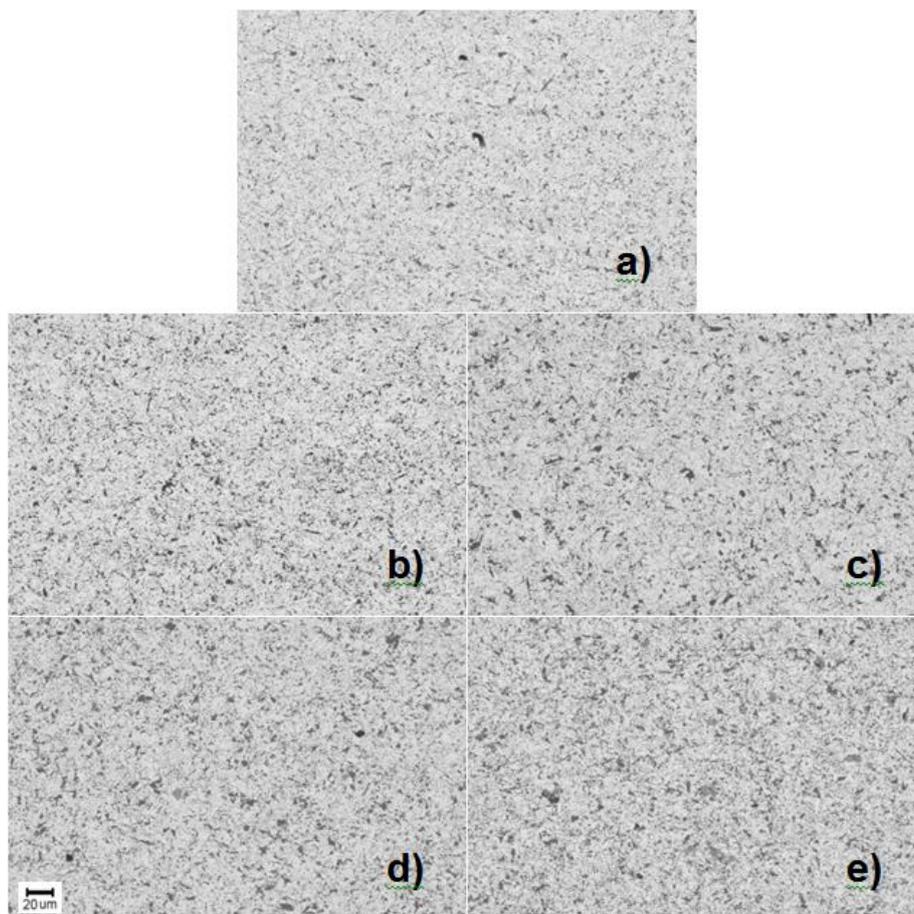


Figura 52: Micrografias obtidas no MEV (X100) para o aço duplex 22%Cr para as soluções: a) HAC/HFor; b) HAC/HFor + 20 g/L de CaCO_3 ; c) HAC/HFor + 40 g/L de CaCO_3 ; d) HAC/HFor + 60 g/L de CaCO_3 ; e) HAC/HFor + 100 g/L de CaCO_3

Pela Figura 52 não é observada, visualmente, diferença entre as micrografias para as diferentes concentrações de CaCO_3 na solução de HAC/HFor. Este fato é corroborado tanto pelo ensaio de perda de massa, onde as taxas de corrosão permaneceram próximas a zero (0,01 mm/ano) para todas as concentrações avaliadas, quanto pelos ensaios eletroquímicos, onde observou-se elevada impedância real, pelos ensaios de EIS, e ausência de dissolução ativa do metal pelos ensaios de polarização.

4.6 Acompanhamento de operações de remoção de CaCO₃

4.6.1 Aço Carbono 1020

Uma alternativa para o acompanhamento das operações de remoção de incrustações formadas por carbonato de cálcio, que pode ser sugerida por este estudo é o acompanhamento dos valores de R_I para o aço carbono nas soluções estudadas. Estes valores devem ser obtidos na região de baixa frequência ($< 0,5\text{Hz}$) e na componente imaginária igual a zero ($Z'' = 0$), considerando as soluções de limpeza estudadas (HCl 5%, HCl 15% e HAc/HFor).

Isto só é possível, por não haver alteração significativa no mecanismo de dissolução do aço carbono com as soluções estudadas, aliado ao fato de que, nos ensaios gravimétricos observou-se redução das taxas de corrosão com a incorporação de carbonato de cálcio nas soluções. As curvas de polarização indicaram dissolução ativa do aço carbono para todas as soluções avaliadas.

A figura 53 apresenta a representação gráfica de R_I versus concentração de CaCO₃ para a solução de HCl 5%, onde observa-se que um ajuste linear representa bem o processo de dissolução neste meio.

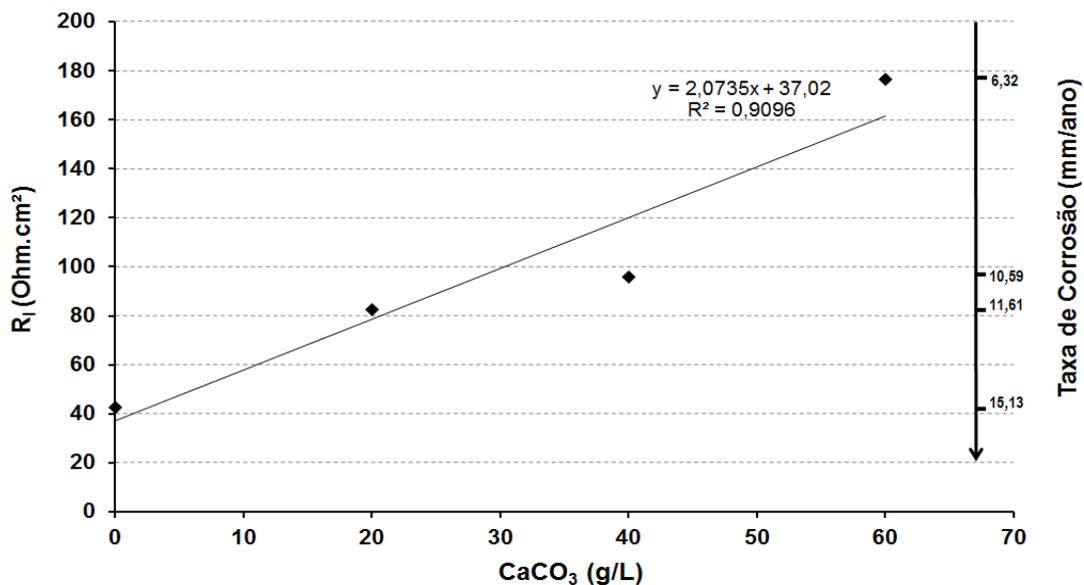


Figura 53: Gráfico R_I (Ohm.cm^2) versus concentração CaCO₃ para o aço carbono nos ensaio com as soluções de HCl 5% - T_{amb}

Para a solução de HCl 15%, podem ser observados duas situações distintas, representadas nas Figuras 54 e 55. Até a concentração de 100 g/L (figura 54) observa-se que o ajuste linear representa muito bem o processo de dissolução de CaCO_3 no meio. Porém, por a concentração de 200 g/L apresentar um valor de impedância muito maior que os demais, o ajuste linear não se torna viável, mas este ponto pode representar o final da curva de dissolução para este meio em operações de remoção de CaCO_3 – Figura 55.

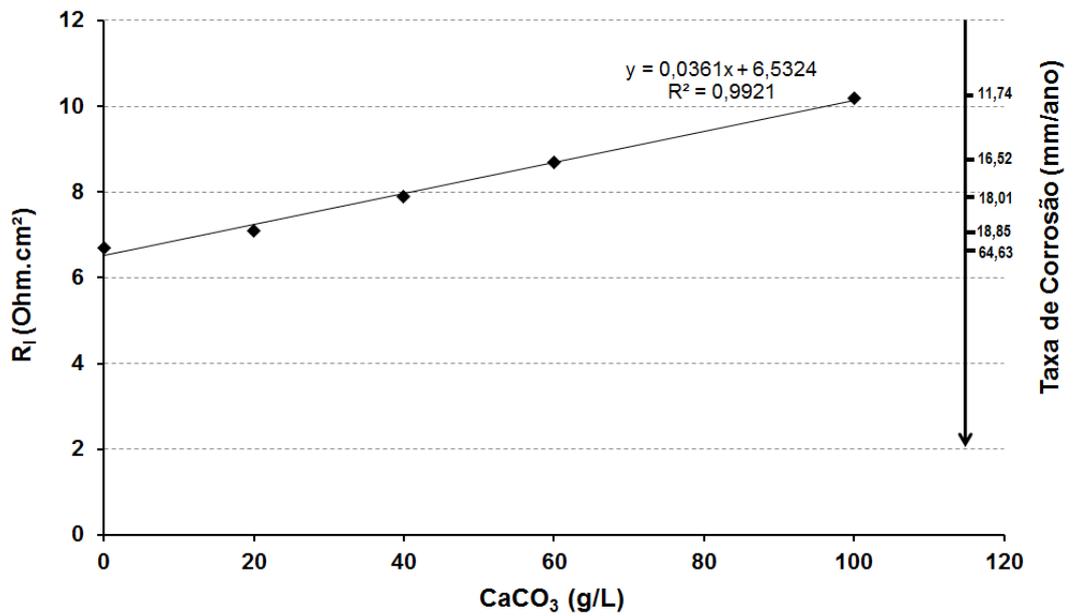


Figura 54: Gráfico R_1 (Ohm.cm²) versus concentração CaCO_3 para o aço carbono nos ensaios com as soluções de HCl 15% - T_{amb}

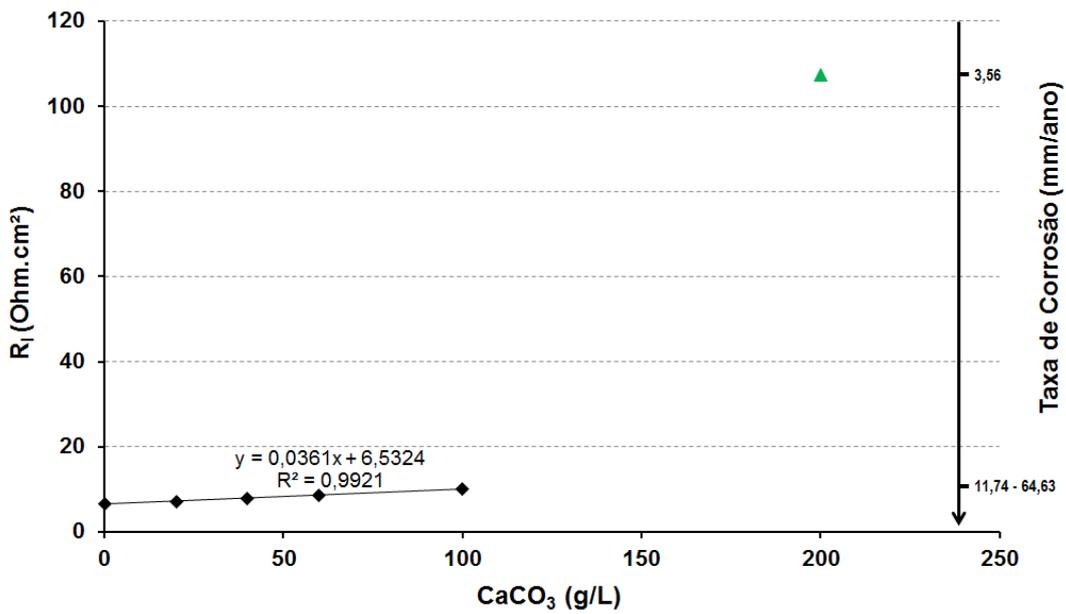


Figura 55: Gráfico R_I (Ohm.cm²) versus concentração CaCO_3 para o aço carbono nos ensaio com as soluções de HCl 15% - T_{amb} – detalhe p/ concentração de 200g/L

A Figura 56 também apresenta um bom ajuste linear para a representação gráfica de R_I versus concentração de carbonato de cálcio para a solução de HAc/HFor.

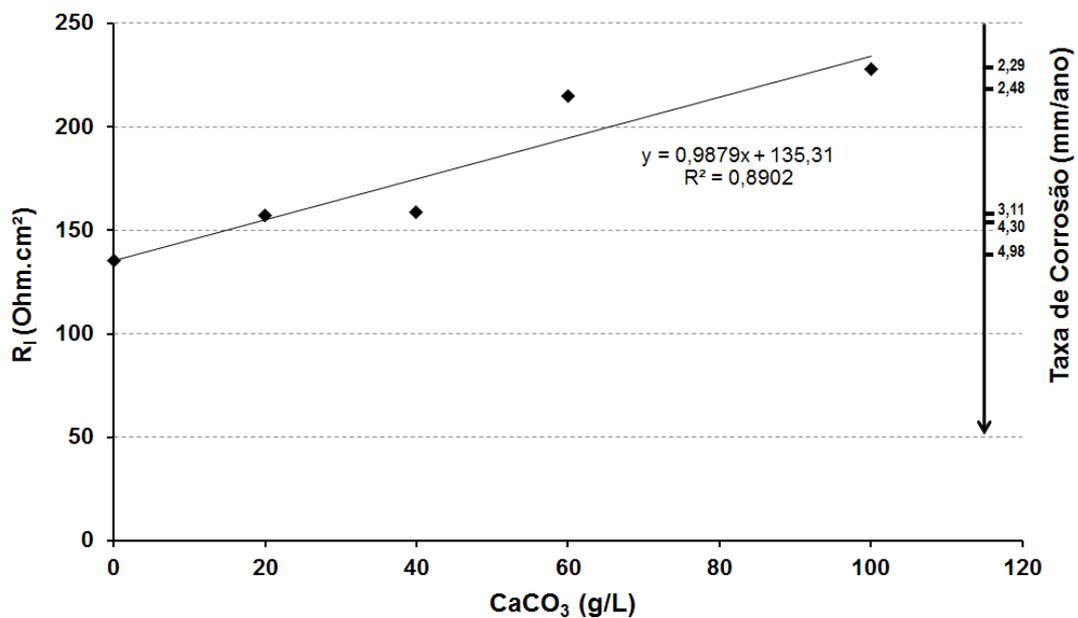


Figura 56: Gráfico R_I (Ohm.cm²) versus concentração CaCO_3 para o aço carbono nos ensaio com as soluções de HAc/HFor - T_{amb}

4.6.2 Aço duplex 22%Cr

Para o aço duplex 22%Cr, a alternativa para o acompanhamento das operações de remoção de incrustações formadas por carbonato de cálcio utilizando o acompanhamento dos valores de R_I , só é viável para a solução de HCl 15% visto que nesta praticamente não há alteração no mecanismo de dissolução do metal, com exceção da concentração de 200 g/L de carbonato de cálcio. Para a solução de HCl 5% o formato do diagrama de Nyquist, considerando as diferentes concentrações de CaCO_3 , é muito variável e, a solução de mistura de ácidos orgânicos apresenta taxas de corrosão ínfimas para este aço. Considerando a solução de HAC/HFor observou-se a presença de apenas um arco capacitivo bem definido, que não se fecha, para todas as concentrações de CaCO_3 estudadas.

A Figura 57 apresenta a representação gráfica de R_I versus concentração de carbonato de cálcio para a solução de HCl 15%. Pela figura observa-se que o ajuste linear da curva pode representar bem o processo de dissolução de carbonato de cálcio neste meio.

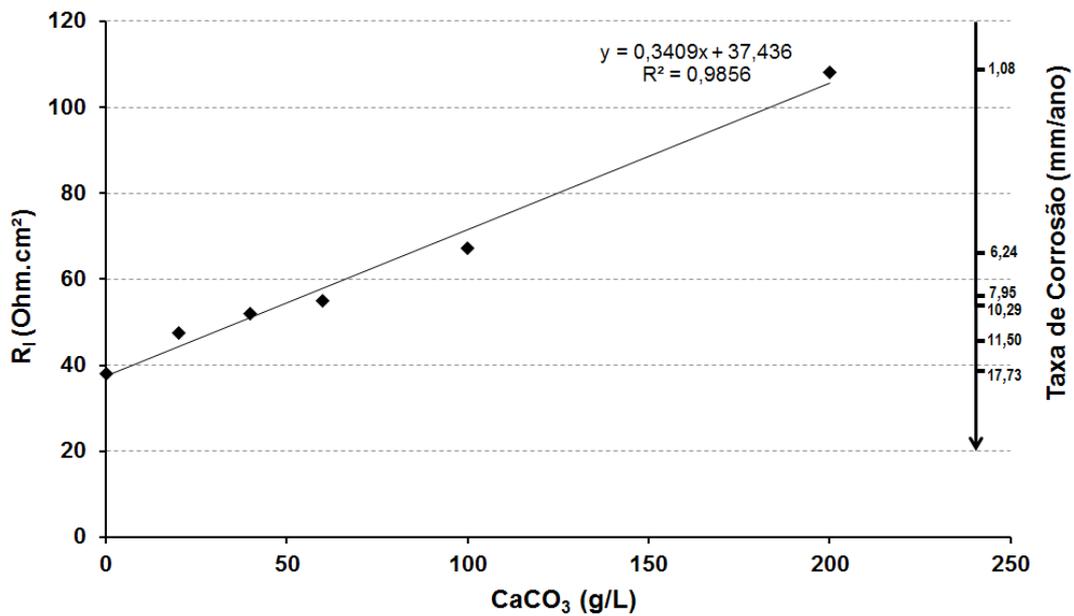


Figura 57: Gráfico R_I (Ohm.cm²) versus concentração CaCO_3 para o aço duplex nos ensaios com as soluções de HCl 15% - T_{amb}

5 CONCLUSÕES

A avaliação da corrosão dos aços carbono AISI 1020 e aço duplex 22%Cr (2205) nas soluções ácidas de HCl 5% (p/v), HCl 15% (p/v) e mistura de ácidos acético 5% (p/v) e fórmico 7% (p/v), com diferentes concentrações de carbonato de cálcio, à temperatura ambiente, objetivando sua aplicação em operações de remoção química de incrustações carbonáticas em campos produtores de petróleo, permitiram concluir que:

As taxas de corrosão generalizada se reduzem com o incremento da concentração de CaCO_3 nos meios utilizados, com conseqüente aumento de pH. Como esperado, a mistura de ácidos orgânicos (ácido acético/ácido fórmico) apresentou menores taxas de corrosão, ficando abaixo de 5 mm/ano para o aço carbono 1020 e próximas a zero para o aço duplex 22%Cr. A solução de HCl 5% só apresentou taxa de corrosão dentro da aceita como padrão (até 5 mm/ano) para o aço duplex 22%Cr, em todas as concentrações de CaCO_3 avaliadas. Considerando a solução com 15% de material ativo, somente com o incremento de 200 g/L de carbonato de cálcio na mesma obteve-se taxas de corrosão abaixo de 5 mm/ano, tanto para o aço carbono como para o duplex.

Através de ensaios eletroquímicos como o EIS foi possível avaliar o mecanismo e intensidade de corrosão para os aços e meios estudados. Considerando o aço carbono, não foi verificada alteração significativa no mecanismo de dissolução em cada meio com a incorporação de carbonato de cálcio às soluções e variação do pH. Para o aço duplex, também não houve alteração significativa considerando as soluções de HCl 15% e HAc/HFor, porém para a solução de HCl 5% observou-se alteração dos diagramas de Nyquist considerando as diferentes concentrações de CaCO_3 , evidenciando mudança no mecanismo de dissolução do aço neste meio.

Nos ensaios de polarização, a análise das curvas anódicas e catódicas tiveram um caráter qualitativo, indicando dissolução ativa do aço carbono em todas as condições avaliadas. Para o aço duplex não foi observada dissolução ativa do aço para a mistura de ácidos orgânicos. Considerando as soluções de ácido clorídrico a 5%, observou-se que para as concentrações de 40 g/L e de 60g/L o E_{corr} foi deslocado no sentido anódico em torno de 400 mV_{ECS} e a densidade de corrente, tanto na curva anódica quanto na

catódica, sofreu redução significativa. Esta redução também foi observada para a solução de HCl 15%, somente para a concentração de 200 g/L de CaCO₃.

Portanto, a corrosividade das soluções ácidas com CaCO₃ dissolvido (ácido “gasto”) é menor do que a solução ácida sem a presença deste componente (ácido “fresco”). Foi observado também que a cinética de formação do ácido “gasto” é considerada rápida. Desta forma, a quantificação do volume e eficiência dos inibidores de corrosão para estas operações, que atualmente, são realizadas com o ácido “fresco”, poderia ser calculada em relação ao ácido “gasto”, o que poderia diminuir o montante de produto utilizado.

Uma alternativa para o acompanhamento das operações de remoção de incrustações formadas por carbonato de cálcio sugerida por este estudo foi o acompanhamento dos valores de R_I para o aço carbono nas soluções estudadas. Estes valores foram obtidos para região de baixa frequência ($< 0,5\text{Hz}$), considerando as soluções de limpeza estudadas (HCl 5%, HCl 15% e HAc/HFor). Foi observado que a representação gráfica de R_I versus concentração de CaCO₃ apresentou bom ajuste linear para as soluções de HCl 5% e HAc/HFor. Para a solução de HCl 15% este ajuste também se mostrou satisfatório para concentrações menores ou igual a 100 g/L de CaCO₃. Para a concentração de 200 g/L nesta solução observou-se um valor de impedância muito maior que os demais, podendo este ponto representar o final da curva de dissolução para este meio em operações de remoção de CaCO₃.

Para o aço duplex 22%Cr, a alternativa para o acompanhamento das operações de remoção de incrustações formadas por carbonato de cálcio utilizando o acompanhamento dos valores de R_I , só é viável para a solução de HCl 15% visto que nesta praticamente não há alteração no mecanismo de dissolução do metal, com exceção da concentração de 200 g/L de carbonato de cálcio. Para a solução de HCl 5% o formato do diagrama de Nyquist considerando as diferentes concentrações de CaCO₃ é muito variável e, a solução de mistura de ácidos orgânicos apresenta taxas de corrosão ínfimas para este aço.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliação da eficiência de inibidores de corrosão em soluções ácidas sem a presença de carbonato de cálcio (ácido “fresco”) e com a presença de CaCO_3 , ácido “gasto”.

Avaliação em campo do acompanhamento de operações de remoção de incrustação através da componente R_I obtida por impedância eletroquímica.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MARQUES, L.C.C., PEREIRA, A.Z.I., MEIRELLES, R.O., *et al.*, 2001, “How PETROBRAS Has Faced Oilfield Scale Problems: Evolution of Concepts and Lessons Learned in Campos Basin, Brazil“. SPE paper 68327 *SPE International Symposium on Oilfield Scale*, held in Aberdeen, UK, 30-31 January
- [2] MACKAY, E.J. and SORBIE, K.S., 1999, “An Evaluation of Simulation Techniques for Modelling Squeeze Treatments“. SPE paper 56775 presented at *1999 SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Houston, TX, 3-6 October
- [3] OLIVEIRA, M.C.K., 1997, *Estudo do Processo de Precipitação de Sulfato de Bário para a Reinjeção de Água Produzida em Poços Petrolíferos*. Tese de M.Sc., IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
- [4] HE, S., ODDO, J.E., TOMSON, M.B., 1995, “The nucleation kinetics of Barium Sulfate in NaCl solutions up to 6 m and 90°C”, *Journal of Colloid and Interface Science* v.174, pp. 319-326.
- [5] JORDAN, M.M., FEASEY, N.D., JOHNSTON, C.J., 2005, “Inorganic scale control within MEG/Methanol treated produced fluids”. *SPE Journal*, SPE 95034.
- [6] BARAKA-LOKMANE, S., SORBIE, K.S., 2010, “Effect of pH and scale inhibitor concentration on phosphonate-carbonate interaction” *Journal of Petroleum Science Engineering* v.70 pp.10 – 27.
- [7] KALFAYAN, Leonard, 2008, *Production enhancement with acid stimulation*. 2ª edição, Penn Well Books.
- [8] BELLARBY, J., 2009, *Well Completion Design*. Elsevier – Developments in Petroleum Science. v. 56, 711p.
- [9] REBESCHINI, J., 2010, *Avaliação de aditivos químicos para dissolver incrustação inorgânica de sulfato de bário em poços de petróleo*. Tese de M.Sc., UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.
- [10] PACHECO, C. B., 2005, *Manual de Injeção de Água*. revisão 3, Petrobras.

- [11] MACKAY, E. J.; GRAHAM, G. M., 2003, “The Use of Flow Models in Assessing the Risk of Scale Damage”. SPE paper 80252 apresentado em *SPE international symposium oilfield chemistry*, sediado em Houston, Texas, USA, 5 à 7 de Fevereiro.
- [12] BADER, M.S.H., 2007, “Sulfate removal technologies for oil fields seawater injection operations”, *Journal of Petroleum Science and Engineering* v.55 pp. 93-110.
- [13] REIS, M. I. P.; DA SILVA, F. C.; ROMEIRO, G. A.; *et al.*, “Deposição mineral em superfícies: problemas e oportunidades na indústria de petróleo”. *Revista Virtual Química*
- [14] Kan, A.T. *et al.*, 2015, “Scale Prediction and Control at Ultra HTHP”. SPE paper 173803-MS. *International Symposium on Oilfield Chemistry*, held in The Woodlands, Texas, USA, 13-15 April
- [15] DAHER, J.S., ROSÁRIO, F.F., BEZERRA, M.C.M., *et al.*, 2003, *Avaliação de Incrustação no Campo de Marlim*, Comunicação Interna Petrobras
- [16] NANCOLLAS, G.H., WANG, L., HENNEMAN, Z.J., *et al.*, 2007, “New Models for Scale Formation and Dissolution”, Paper nº 07050, *NACE Corrosion Conference & Expo / 2007*, Houston
- [17] ROCHA, A.A., FRYDMAN, M., FONTOURA, S.A.B., *et al.*, 2001, “Numerical Modeling of Salt Precipitation During Produced Water Reinjection“, *Society of Petroleum Engineers (SPE)*, nº 68336, janeiro/2001
- [18] CRABTREE, M.; ESLINGER, D.; MILLER, P. F. M.; *et al.*, 1999, Fighting scale – removal and prevention. *SPE Oilfield Review*.
- [19] LABILLE, S., *et al.*, 2002, “An Assessment of Adhesion of Scale and Electrochemical Pre-treatment for the Prevention of Scale Deposition on Metal Surfaces“, *Society of Petroleum Engineers (SPE)*, nº 74676, janeiro/2002
- [20] FRENIER, W.W., ZIAUDDIN, M., 2008, Formation, Removal, and Inhibition of Inorganic Scale in the Oilfield Environment, 230 p., *Society of Petroleum Engineers*, Richardson, TX, USA.
- [21] THOMAS, J.E., 2001, *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, Rio de Janeiro: Interciência. 272 p.

- [22] CASTRO, B.B., 2011, *Avaliação da Exposição aos Materiais Radioativos Associados às Incrustações na Indústria do Petróleo*. Monografia Pós-Graduação. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [23] BEZERRA, M.C.M., ROSARIO, F.F., PRAIS, F. *et al.*, 1999, “Process for the Controlled Precipitation of the Inhibitor Scale in a Subterranean Formation“, *Society of Petroleum Engineers (SPE)*, nº 50774, fevereiro/1999
- [24] OSTVOLD, T., e RANDHOL, P., 2001, “Kinetics of CaCO₃ Scale Formation. The Influence of Temperature, Supersaturation and Ionic Composition”, *Society of Petroleum Engineers (SPE)*, nº 68302, janeiro/2001
- [25] BETHKE, C.M., 1994, *The Geochemist's Workbench™: A User Guide to Rxn, Tact, React and Gtplot*, Hydrogeology Program, University of Illinois
- [26] JORDAN, M.M., COLLINS, I.R., MACKAY, E.J., 2006, “Low Sulfate Seawater Injection for Barium Sulfate Scale Control: A Life-of-Field Solution to a Complex Challenge”, Paper SPE nº 98096, *SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control*, Lafayette, L.A., 15–17 february
- [27] ATKINSON, G., RAJU, U.G., 1991, *OKSCALE*, copyright
- [28] KAASA, B., 1998, *MULTISCALE*, user manual
- [29] KHARAKA, Y.K. *et al.*, 1988, “SOLMINEQ88, A Computer Program for Geochemical Modeling of Water-Rock Interactions“, *U.S. Geological Survey Water Resources Investigation Report* nº 88 / 4227
- [30] JORDAN, M.M., HISCOX, I., DALTON, J.F., *et al.*, 2002, “The Design and Deployment of Enhanced Scale Dissolver / Squeeze Treatment in Subsea Horizontal Production Wells, North Sea Basin“, *Society of Petroleum Engineers (SPE)*, nº 73717, fevereiro/2002
- [31] BEZERRA, M.C.M., ROSARIO, F.F., ROSA, K.R.S.A., 2013, “Scale Management in Deep and Ultradeep Water Fields”, OTC nº 24508, *Offshore Technology Conference*, Rio de Janeiro, outubro/2013
- [32] HINRICHSSEN, C.J., 1998, “Preventing Scale Deposition in Oil Production Facilities: An Industry Review“, *CORROSION/98*, paper nº 61 (Houston, TX: NACE International, 1998)

- [33] JORDAN, M. M., K. SORBIE, S.; GRAHAM, G. M.; *et al.*, 1996, “Selection and Application Methods for Adsorption and Precipitation Scale Inhibitors for Squeeze Treatments in North Sea Oilfields“, *Society of Petroleum Engineers (SPE)*, n° 31125, fevereiro/1996
- [34] VAZQUEZ, O., SORBIE, K.S. and MACKAY, E.J., 2010, “A general Coupled Kinetic Adsorption/Precipitation Transport Model for Scale Inhibitor Retention in Porous Media: II. Sensitivity Calculations and Field Predictions”, *Society of Petroleum Engineers (SPE)*, n° 130703
- [35] JORDANA, R. and HOWE, R.F., 2012, “Retention and Release of Scale Inhibitor in Different Clay Minerals” *Society of Petroleum Engineers (SPE)*, n° 156019
- [36] RAJU, K.U., *et al.*, 2010, “Scale Inhibitor Squeeze Treatments based on Modelling Studies“, *Society of Petroleum Engineers (SPE)*, n° 130280, maio/2010.
- [37] LEE, S.; KIM, J.; LEE, C., 1999, A“nalysis of CaSO₄ scale formation mechanism in various nanofiltration modules“, *Journal of Membrane Science*, v.163, n. 1, p. 63–74, outubro/1999
- [38] DAVIS, R.A.; Southwell, G., 2007, “Practical Considerations in Ensuring Cost Minimization in the Design and Operation of Sulfate-Removal Systems”, *Society of Petroleum Engineers (SPE)*, n° 109129, junho/2007
- [39] BALDONI-ANDREY, P., LESAGE, N., PEDENAUD, P., *et al.*, 2015, “Detection and Monitoring of Biofilm Growth in the Seawater Sulfate Removal Units”, *Society of Petroleum Engineers (SPE)*, n° 174562-MS, maio/2015
- [40] MUNRO, A.M., *et al.*, 2001, “Seawater Membrane Filtration Used to Control Scale in Syd Arne Reservoir: Option to Chemical Injection”, <http://www.dow.com>, acessada em março de 2011
- [41] CORREA, O.L.S., 2003, *Petróleo – Noções sobre Exploração, Perfuração, Produção e Microbiologia*, Rio de Janeiro: Interciência. 90 p.
- [42] SANTOS, T.N., *et al.*, 2008, “Evaluation of the Performance of Different Scale Inhibitors to Sulfate Removal Unit“, *Society of Petroleum Engineers (SPE)*, n° 114109, maio/2008
- [43] DONALSON, J., 1989, *The Application of Magnetic Devices to Control Scale*, Brunel University

- [44] da MOTTA, E.P, et al., 1998, “Acidizing Gas Wells in the Merluza Field Using an Acetic/Formic Acid Mixture and Foam Pigs”, Paper n° 39424, *SPE International Symposium on Formation Damage Control*, Lafayette, Louisiana, 18–19 february, p. 67-74
- [45] MENDOZA, A., 1998, *Barium Sulphate Dissolution: the Development of an Apropriate Testing Methodology & New Findins in their Dissolution Mechanisms with Scale Dissolvers*, thesis of master philosophy, Department of Petroleum Engeneering, Heriot-Watt University – Endinburgh/UK
- [46] SHANK, R. A.; McCARTNEY, T. R., 2013, “Comparative Study of Commercially Available Propargyl Alcohol-Free Corrosion Inhibitors for Hydrochloric Acid Systems” *NACE – Paper No. 2760*
- [47] MOWERY, C.L, 1985, “Formulation of a Cost-Effective Chemical Treatment”, Paper SPE n° 14406, *60th Annual Technical Conference*, Las Vegas, 22–25 september
- [48] FILHO, J.T.S. 2012, *Limpeza Química do Resfriador do Terceiro Estágio o Sistema de Compressão de Gás da P-35*, Comunicação Interna Petrobras
- [49] JOIA, C.J.B.M., et al, 2001, “Performance of Corrosion Inhibitors for Aciding Jobs in Horizontal Wells Completed with CRA – Laboratory Tests” *Corrosion 2001*, n°1007, NACE, Houston.
- [50] JONES, D.A., 1996, *Principles and prevention of corrosion*. Second Editions. Prentice Hall. Upper Saddlle River.
- [51] PANOSSIAN, Z, *Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas*. Vol. 2. 1a ed. São Paulo, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993.
- [52] SOUZA, S. A. de, *Composição Química dos Aços*. 1a ed. São Paulo, Editora Edgard Blücher LTDA, 2001.
- [53](<http://demec.ufpr.br/pesquisas/superfice/material%20didatico/Acos%20inoxidaveis.pdf>), último acesso em 12/04/2015
- [54] COELHO, A. S., 2005, *Estudo de Inibidores de Corrosão em Meios Ácidos – Formulação para Misturas de Ácidos Acético, Fórmico e Fluorídrico*. Tese de Mestrado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- [55] CARDOSO, S. P., 2005, *Avaliação Experimental e Teórica de Potenciais Inibidores de Corrosão para Aços em Ácido Clorídrico*. Tese de Doutorado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [56] OLIVEIRA, G. S. De, 2002, *Avaliação de potenciais inibidores de corrosão de aços para operações de acidificação em poços de petróleo*. Tese de Mestrado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [57](<http://www.esalq.usp.br/departamentos/lpv/eventos/palestras/ProcessamentoMinimo2006.pdf>), último acesso em 17/06/2015.
- [58]<http://www.fundinox.com.br/imagens/publishing/fundicaoeservicos.pdf>, MARTINS, M., CASTELETTI, L.M., Aços Inoxidáveis Duplex e Super Duplex – Obtenção e Caracterização, apostila, último acesso 17/06/2015.
- [59] SILVA, A.L.V.C.; MEI, P.R., 2006, *Aços e Ligas Especiais*, São Paulo: Blucher. 2ª edição. 646 p.
- [60] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM A890/A890M-13, 2013, *Standard Specification for Castings, Iron-Chromium-Nickel-Molybdenum Corrosion Resistant, Duplex (Austenitic/Ferritic) for General Application*. Published December
- [61] HENRIQUES, C.C.D., JOIA, C.J.B.M., BAPTISTA, I.P., GUEDES, F.M.F., 2012, “Material Selection for Brazilian Presalt Fields”, OTC nº 23320, *Offshore Technology Conference*, Texas, 30 april – 03 may
- [62] SHREIR, L.L., *Corrosion*. Vol. 2, New York, John Wiley & Sons, 1963.
- [63] DANAEI, I., ZADEH, A.R.H., MADDAHY, M.H., 2013, *Thermodynamic and Adsorption Behaviour of Medicinal Nitramine as a Corrosion Inhibitor for AISI Steel Alloy in HCl Solution*
- [64] UHLIG, G.H., 1967, *Corrosion and Corrosion Control*, 1st ed., John Wiley, NY;
- [65] EVANS, V.K., 1967, *The Corrosion and Oxidation of Metals*, 3rd ed., Edward Arnold;
- [66] WEST, I.M., 2001, *Electrodeposition and Corrosion Process*, 2nd ed., Van Nostrand, Londres;

- [67] SILVA, P.F., 1981, *Introdução à Corrosão e Proteção das Superfícies Metálicas*. Imprensa Universitária, UFMG, Belo Horizonte
- [68] SCHMITT, G., “Inhibition in acid media” In: *A working party report on corrosion inhibitors*, European Federation of Corrosion Publications no 11, chapter 5, Published for The European Federation of Corrosion by The Institute of Materials
- [69] OLBERTZ, B., 1980, *Acid Inhibitors II Influence of Quaternary Ammonium Salts on the Hydrogen Absorption of Mild Steel in H₂S-Free and H₂S-Saturated Hydrochloric Acid*, PhD Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule, Aachen, Germany
- [70] AL-TAQ, A.A. et al., 2012, “Performance of Synthesized Amine-based Corrosion Inhibitors in Concentrated HCl Acid Solutions: Effect of Intensifier”. *Society of Petroleum Engineers (SPE)*, n° 154957.
- [71] AL-TAQ, A.A. et al., 2008, “Inhibition Performance of a New Series of Mono-/Diamine-Based Corrosion Inhibitors for HCl Solutions” *Society of Petroleum Engineers (SPE)*, n° 114087.
- [72] DAMBORENEA, J. de, BASTIDAS, J.M., VÁZQUEZ, A.J., 1997, “Adsorption and inhibitive properties of four primary aliphatic amines on mild steel in 2 M hydrochloric acid”, *Electrochimica Acta* v.42, n, 3, pp. 455-459.
- [73] ARAMAKI, K., FUJIOKA, E., 1997, “Spectroscopic investigations on the inhibition mechanism of propargyl alcohol for iron corrosion in hydrochloric acid at elevated temperatures” *Corrosion* v.53, n. 4, pp. 319-326.
- [74] SCHMITT, G., 1994, “Inhibition in acid media” *Corrosion Inhibitors*, no 5, Europe Federation of Corrosion by The Institute of Materials.
- [75] DONNELLY, B., DOWNIE, T.C. GRZESKOWIAK, R., 1974, “A Study of the Properties of some Derivatives of Thiourea” *Corrosion Science* v.14, pp. 597-606.
- [76] NORMA ASTM G31-72: *Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing Materials*. ASTM International, 2004
- [77] TAN, H.; JIANG, Y.M.; DENG, B.; SUN, T.; et al., 2009 *Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of duplex stainless*. *Mater. Charact.*, 60, 1049-1054.

- [78] CASTRO, B.B., FERREIRA, S.S., GOMES, J.A.C.P., 2014, “Influência de Inibidores de Corrosão na Dissolução de Incrustações Carbonáticas”, INTERCORR, nº 040, maio/2014, Fortaleza/CE.
- [79] BENTES, F., TRASNEL, M., LAGRENEE, M. “The substituted 1,3,4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media” *Corrosion Science* v. 42, n. 1, pp. 127-146, 2000
- [80] FRENIER, W.W., GROWCOCK, F.B., 1989, “Corrosion Inhibitors for Chemical Cleaning Solvents,: A Review of Recent Literature”, Paper nº 440, *NACE International Corrosion / 89*, Houston
- [81] GENTIL, V., 2011, *Corrosão*, Rio de Janeiro: Editora LTC. 6ª edição. 360 p.