

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

O Estudo da utilização da técnica de fotocatalise e sua influência nos fenômenos de corrosão e incrustação em dutos de petróleo
Geane da C.Santana^a, Sarah Maria D.Oliveira^b, Karina A.Kodel^c, Ana Carla S.Andrade^d,
Divanízia N.Souza^e

Abstract

In this work we studied the application of photocatalysis to degradation of organic pollutants present in water produced from oil wells, which may influence on corrosion and minerals scales development in the petroleum industries equipment. Experiments were performed using water produced *in natura* and water produced with TiO₂, as catalyst. The samples were kept in circulation in a hydraulic circuit, where it is possible to simulate similar experimental conditions as found in oil wells, while irradiated with UV radiation. It was observed that after the circulation there was materials encrusted in the walls test points circuit. These materials were identified by X-ray diffraction technique (XRD) as mainly of corrosion products Fe₂O₃, FeS and FeOOH. The experiment which did not use the catalyst also showed Fe₃O₄ phase, resulting from the corrosion by anaerobic microorganisms. The test points circuit were weighed and their microstructure analyzed by optical microscopy. It was observed that the weight loss due to corrosion was 48% lower in the experiment with photocatalysis in comparison to experiment without it. Thus, it is believed that the photocatalysis inhibited the growth of anaerobic microorganisms, reducing this type of corrosion.

Keywords: corrosion, scales, photocatalysis.

Resumo

Neste trabalho estudou-se a aplicação da fotocatalise na degradação de poluentes existentes na água produzida de poços de petróleo, que influenciam no desenvolvimento de corrosão e incrustação de minerais nos equipamentos das indústrias de petróleo. Foram realizados experimentos com água produzida *in natura* e água produzida com TiO₂, como catalisador. As amostras eram mantidas em circulação em um circuito hidráulico que simula, experimentalmente, condições similares às encontradas em poços de petróleo, enquanto irradiadas com radiação UV. Observou-se que após as circulações haviam materiais incrustados às paredes dos corpos de prova do circuito. Esses materiais foram identificados, através da técnica de difratometria de raios X (DRX), como sendo, principalmente, dos produtos de corrosão contendo Fe₂O₃, FeS e FeOOH. O experimento que não utilizou o catalisador apresentou também a fase Fe₃O₄, que resulta da corrosão por micro-organismos anaeróbicos. Os corpos de prova do circuito foram pesados e sua microestrutura analisada por microscopia ótica. Observou-se que a perda de massa, devido à corrosão, foi 48% menor no experimento com fotocatalise comparado ao sem fotocatalise. Assim, acredita-se que a fotocatalise inibiu o crescimento de micro-organismos anaeróbicos, reduzindo este tipo de corrosão.

^a Aluna de doutorado, Física- UFS

^b Aluna de graduação, Engenharia Ambiental-UFS

^c Doutora, Física-UFAL

^d Graduada, Química-UFS

^e Doutora, Física-UFS

Palavras-chave: corrosão, incrustação, fotocatalise.

Introdução

A corrosão e a incrustação de minerais nos equipamentos são os problemas mais comuns e sérios na indústria de petróleo em todo o mundo. Esses dois processos são agravados devido à presença de sais dissolvidos na água produzida utilizada na recuperação secundária (1,2). A recuperação secundária é necessária quando um poço de petróleo não possui energia natural suficiente para deslocar o fluxo de óleo para fora do reservatório, e assim é preciso a injeção de um fluido, normalmente água ou gás natural (3).

Entende-se por água produzida toda água obtida a partir do processo de extração do petróleo. Os problemas de incrustação começam a ser gerados quando a água subterrânea, de superfície, ou do mar, é injetada no interior do reservatório e ocorre a mistura desta com a água de formação. Nesta água estão presentes compostos orgânicos recalcitrantes, partículas de óleo em suspensão, produtos químicos adicionados nos diversos processos de produção, metais pesados e, por vezes, alguma radioatividade (4-6).

A corrosão decorre devido à deterioração de um material, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. No refino de petróleo, a presença de cloreto de cálcio e magnésio dissolvido na água pode provocar, sob ação do calor, a geração de ácido clorídrico, provocando corrosão. Além disso, a presença de diversos micro-organismos, tais como bactérias, algas, fungos e outros também podem gerar em seus metabolismos substâncias de caráter corrosivo, como H_2S , CO_2 . Alguns autores também identificaram outros elementos presentes na água produzida como agentes intensificadores de corrosão (2,7)

Nas indústrias petroquímicas a incrustação ocorre com a deposição de sais da salmoura nas paredes das tubulações devido à injeção nos reservatórios primários de um tipo de água (geralmente água do mar) quimicamente incompatível com a água original da formação na recuperação secundária. Como exemplo tem-se as incrustações de sulfato, cálcio, e produtos de corrosão ($FeCO_3$, FeS , $Fe(OH)_2$ etc.) (8, 9).

Como a fotocatalise é bastante estudada por ser uma técnica eficaz para a degradação em fase gasosa de uma série de poluentes de origem orgânica e biológica, levando à sua mineralização total (10, 11), esse trabalho teve como objetivo verificar a degradação de poluentes presentes na água produzida causadores de corrosão e incrustação através de experimentos fotocatalíticos.

Metodologia

Os procedimentos experimentais foram desenvolvidos nos Laboratórios de Física e de Química Analítica Ambiental da Universidade Federal de Sergipe – UFS. As amostras de água produzida foram coletadas de uma estação do campo petrolífero de Carmópolis (CP), em Sergipe, e analisadas através das técnicas de absorção atômica e cromatografia de troca iônica.

Para a realização desse trabalho foi utilizado um circuito hidráulico fechado, desenvolvido no Laboratório de Física da Universidade Federal de Sergipe, que simula experimentalmente as condições de temperatura, pressão e de turbulência que são encontradas em poços de petróleo. O circuito é formado por tubulação de policloreto de vinila clorado CPVC (nome IUPAC¹ policloroeteno), mais conhecido como PVC, e possui três corpos de prova (P1, P2 e P3) de aço-carbono (ESPECIFICAR O TIPO DE AÇO CARBONO), uma bomba que mantém a água em circulação e um reservatório cilíndrico de 20 L com uma lâmpada de UV no centro.

A água produzida foi colocada no reservatório do circuito e mantida em circulação por 72 h enquanto era irradiada com luz UVC, também chamada de UV curta ou "germicida".

Para a caracterização das incrustações, recolheram-se os materiais depositados no interior dos corpos de prova e esses foram analisados através da técnica de difratometria de raios X (DRX). Para o estudo da evolução da corrosão, os corpos de prova foram lavados com água, sabão e escova macia (DE QUE MATERIAL?), secos em estufa, pesados, cortados, fotografados e suas morfologias analisadas por microscopia óptica. Para evitar o entupimento do cromatógrafo foi necessário realizar a remoção de partículas sólidas existentes na água produzida utilizada no circuito através da filtragem em membranas de Millipore 0,45 µm.

Com as técnicas de cromatografia e de absorção atômica foram analisadas a água produzida *in natura* e a água produzida com 0,5 g/L de dióxido de titânio (TiO₂) antes e após a circulação, tendo como objetivo verificar a variação nos tipos de íons existentes na água produzida que contribuem para a formação de corrosão e incrustação em tubulações. Essa variação pode ser notada, pois a ação da radiação UV em um catalisador (TiO₂) resulta na formação de radicais hidroxila que, por sua vez, provocam a degradação dos poluentes geradores de íons causadores de corrosão e/ou incrustação.

Foi utilizado um difratômetro de raios X da marca Rigaku (DMAX 2000/PC), usando radiação do K α do Cu, em um intervalo de varredura 2 θ entre 5° e 80°. Os modos utilizados foram varredura contínua com velocidade de 2°/min, e *step-scan* com tempo de aquisição 10 s e passo de 0,02°. Um cromatógrafo iônico DIONEX, modelo ICS 3000 DUAL, configurado para análises simultâneas de cátions e ânions em amostras aquosas e de alta salinidade, O cromatógrafo é composto de uma bomba dual, célula de condutividade com estabilizador de detecção, coluna para análise de ânions (Ionpac AS 18.2 mm; Ionpac AG 18.2 mm), coluna para análise de cátions (Ionpac CS 16.3 mm; Ionpac CG 16.3 mm), uma supressora ASRS 2 mm para ânions, uma supressora CSRS-300 para cátions 2 mm, com um tempo máximo de corrida cromatográfica de aproximadamente 27 min. O espectrômetro de absorção atômica é do tipo atomizador por chama, fabricado pela Perkin Elmer 6800 Shimadzu. As massas das amostras foram determinadas em uma balança analítica com precisão de 0,001 g.

Resultados e discussão

O QUE ESTÁ MARCADO EM VERMELHO, COLOCAR EM METODOLOGIA

¹ IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

Foram realizados três diferentes procedimentos para cada amostra de água produzida. No experimento I a água produzida foi inserida dentro do circuito hidráulico, e permaneceu em constante circulação enquanto irradiadas por UV. No experimento II, foi realizado o mesmo procedimento descrito em I; no entanto, adicionou-se 0,5 g de TiO₂ por cada litro de água produzida, esse catalisador foi escolhido por sua não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH, além de possuir baixo custo (12). Foi realizado um estudo em um grupo teste, no qual as amostras eram mantidas em um recipiente, livres de qualquer movimentação e iluminação, chamado de experimento III. Esse experimento foi realizado para verificar a degradação natural dos íons presentes da água e compará-los com a degradação que ocorre devido à presença de luz UV e do catalisador. Amostras de água produzida foram recolhidas antes de serem colocadas no circuito, e após 72 h de circulação e irradiação com UV. Para melhor compreensão da nomenclatura, as amostras foram identificadas como X_y, em que “X” é igual a A, B ou C para o experimento I, II ou III, respectivamente; e o “y” representa o tempo decorrido para que a amostra seja recolhida, em que “y” igual a “i” representa que a amostra foi recolhida no início do experimento, e “f” que foi recolhida no final do experimento. Na Tabela 1 pode-se observar a nomenclatura com o tempo de circulação, irradiação e presença de catalisador de TiO₂ de cada amostra.

Tabela 1 - Identificação das amostras de água produzida

Amostra de água produzida	Procedimento			
	Tempo até a Coleta	Circulação	Presença de UV	0,5g/L de TiO ₂ (Catalisador)
A _i	0h	Sim	Sim	Não
A _f	72h	Sim	Sim	Não
B _i	0h	Sim	Sim	Sim
B _f	72h	Sim	Sim	Sim
C _i	0h	Não	Não	Não
C _f	72h	Não	Não	Não

Com o objetivo de verificar a ocorrência de perda de massa por corrosão, e/ou ganho de massa por incrustação, os corpos de prova do circuito foram pesados antes e após a circulação. Observou-se que após a circulação havia material aderido às paredes das tubulações dos corpos de prova, uma parte desse material foi recolhida para a verificação das fases formadas, por DRX, e o restante foi removido com uma simples lavagem. Os corpos de prova foram secados em estufa e pesados novamente.

A Tabela 2 apresenta os valores de massa iniciais dos corpos de prova, após a circulação e após a limpeza. Observa-se que, inicialmente, os corpos de prova apresentaram aumento da massa decorrente da incrustação aderida à superfície, e que após a limpeza foi possível perceber a perda de massa associada à corrosão.

VERIFICAR OS RESULTADOS DA TABELA 2 PARA O EXPERIMENTO 2, POIS ACREDITO QUE OS VALORES DE MASSA PARA O TEMPO 0 h ESTÃO TROCADOS COM OS VALORES DE MASSA PARA O TEMPO 72 h (SEM LAVAGEM).

Tabela 2 – Acompanhamento de ganho e perda de massa dos corpos de prova

Experimento	Tempo de circulação (h)	Corpo de prova - Massa (g)		
		P1	P2	P3
I	0	180,368	183,019	182,318
	72 (sem lavagem)	181,898	183,400	182,682
	72 (após a lavagem)	176,338	177,210	176,491
II	0	180,561	181,279	180,748
	72 (sem lavagem)	178,388	178,481	177,952
	72 (após a lavagem)	183,280	184,311	182,739

Os corpos de prova foram cortados e, através de microscopia ótica, analisados para verificação da corrosão. As Figuras 1.a e 1.b apresentam fotografias de pedaços dos corpos de prova antes e após a circulação. Imagens de microscopia ótica foram feitas logo em seguida e estão apresentadas nas figuras 2.a e 2.b. Observa-se que a corrosão ocorre uniformemente por toda a superfície analisada.

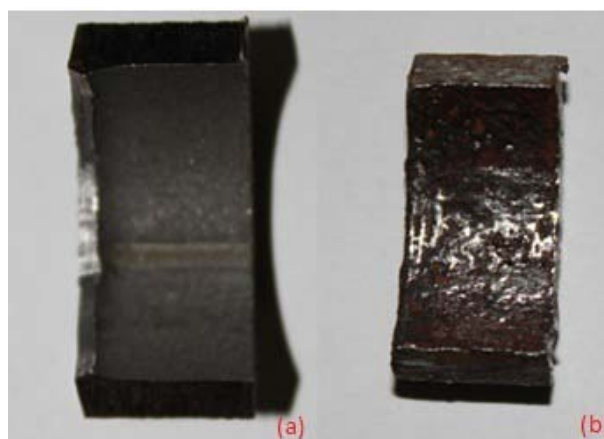


Figura 1 – Corte do corpo de prova: (a) Antes da utilização no circuito; (b) Após utilização no circuito.

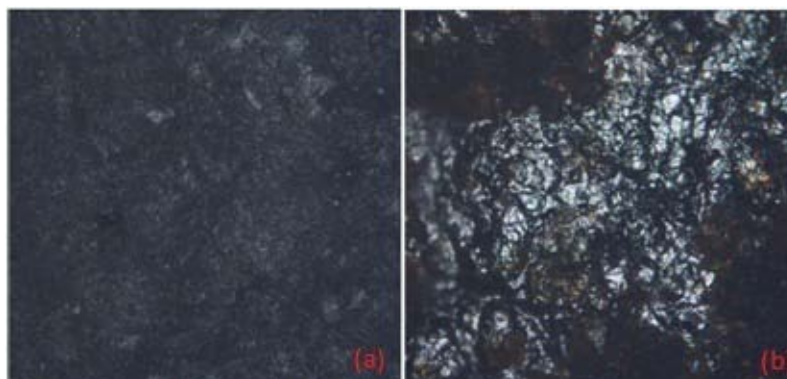


Figura 2 – Microscopia do corpo de prova: (a) Antes da utilização no circuito, aumento 100X; (b) Após a utilização no circuito, aumento 100X.

A taxa de corrosão uniforme (TC), usualmente expressa em mm/ano, foi calculada a partir dos dados de perda de massa, segundo a norma NACE RP 0775 de 2005, utilizando a Equação 1.

$$TC = 3.65 \times 10^5 \frac{\Delta M}{S \cdot t \cdot \rho} \quad (1)$$

Onde ΔM é a diferença de massa antes e após a exposição ao meio corrosivo, dado em g; S é a área exposta, dada em mm^2 ; t é o tempo de exposição, em dias e ρ é a massa específica do material corroído, em g/cm^3 .

A partir destes resultados foi possível classificar a taxa de corrosão, segundo a Tabela 3. A Tabela 4 apresenta os valores de perda de massa referentes aos corpos de prova utilizados nos experimentos I e II, e a taxa de corrosão. Percebe-se que a perda de massa dos corpos de prova do experimento II foi 48% menor que no experimento I. Todos os corpos de prova apresentaram taxa de corrosão muito severa.

Tabela 3 – Classificação da Taxa de Corrosão Uniforme (NACE RP 0775, 2005).

Classificação	Taxa de corrosão (mm/ano)
Baixa	<0,025
Moderada	0,025 – 0,12
Severa	0,13 – 0,25
Muito severa	> 0,25

Tabela 4 – Valores de perda de massa dos corpos de prova.

Experimento	Corpo de Prova	Perda de Massa (g)	Taxa de Corrosão (mm/ano)	Corrosão
I	P1	4,030	7,05	Muito Severa
	P2	5,801	10,16	Muito Severa
	P3	5,827	10,20	Muito Severa

II	P1	2,173	3,80	Muito Severa
	P2	2,798	4,90	Muito Severa
	P3	2,796	4,90	Muito Severa

Próximo à superfície do aço carbono, as amostras de incrustação dos corpos de prova apresentavam coloração escura, e avermelhada na superfície que se encontrava em contato com a água. Segundo Gentil (2003), essas características são típicas em tubulações de ferro e de aço carbono após algum tempo de utilização e que apresentam processo de corrosão. A região que se encontra em contato com o agente corrosivo, portanto região mais aerada, favorece a formação de tubérculos (incrustações) de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, que possui coloração avermelhada ou castanho-alaranjado. Esses tubérculos passam a formar uma barreira na superfície do metal, favorecendo o desenvolvimento de bactérias anaeróbicas, como as redutoras de sulfato que produzem gás sulfídrico durante o seu metabolismo, acelerando o processo de corrosão. Nesta região há predominância de formação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeO ou Fe_3O_4 . Também pode ocorrer a formação, em menor quantidade, de FeCO_3 , CaCO_3 , FeS , C (grafita), SiO_2 e MnO_2 (2).

O material foi coletado dos corpos de prova, seco em estufa a 100 °C e homogeneizado em almofariz; em seguida, foi analisado através da técnica de DRX. Os resultados do DRX para os experimentos I e II estão apresentados respectivamente nos difratogramas das Figuras 3 e 4. No experimento I é possível verificar ocorrência das fases Fe_2O_3 , FeOOH , Fe_3O_4 e FeS . Como discutido anteriormente, essas fases são próprias de produtos de corrosão. A presença de Fe_3O_4 indica o crescimento de micro-organismos anaeróbicos, estudos estão sendo realizados para comprovar a presença desses micro-organismos (2). Também foi verificada a formação das fases $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{FeN}_{0,056}$ em pequenas quantidades, não foi encontrada em nenhuma literatura a ocorrência de incrustação desses materiais.

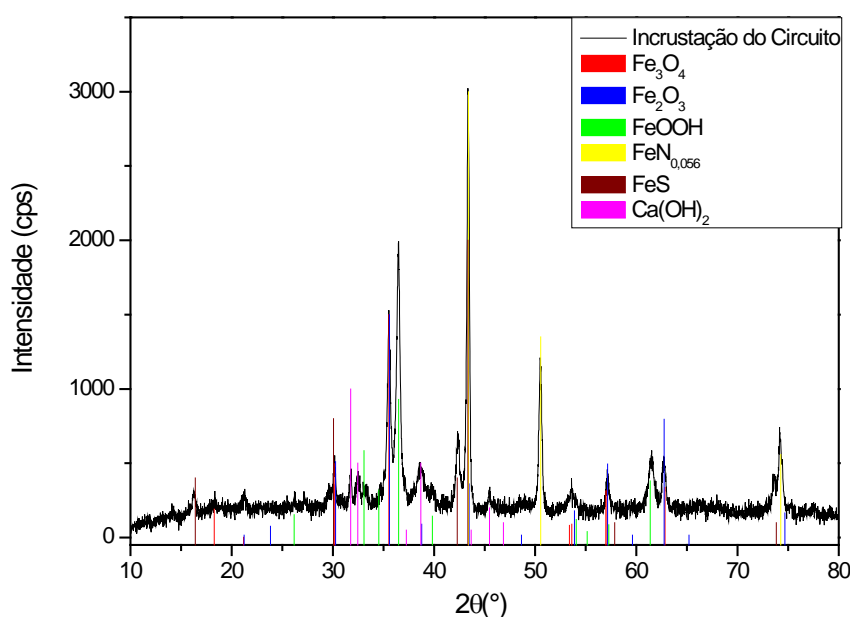


Figura 3 - Difratograma de raios X do material incrustado nos corpos de prova no experimento I.

No experimento II também foi observado a formação de fases de produtos de corrosão, como Fe_2O_3 , FeS e FeOOH , essas fases decorrem da corrosão em presença de oxigênio. Não foi encontrado nenhum indicativo de corrosão por micro-organismos anaeróbicos, o que indica que a fotocatalise está inibindo o crescimento desses microrganismos e evitando esse tipo de corrosão. A ausência da corrosão aeróbica resultou em uma menor perda de massa no experimento II comparado ao experimento I.

Ainda no experimento II, foi observada a formação de NaCl , que pode ter sido decorrente da evaporação da água que estava presente nas amostras antes da secagem. Também foi observado a deposição do catalisador (TiO_2) nas paredes das tubulações.

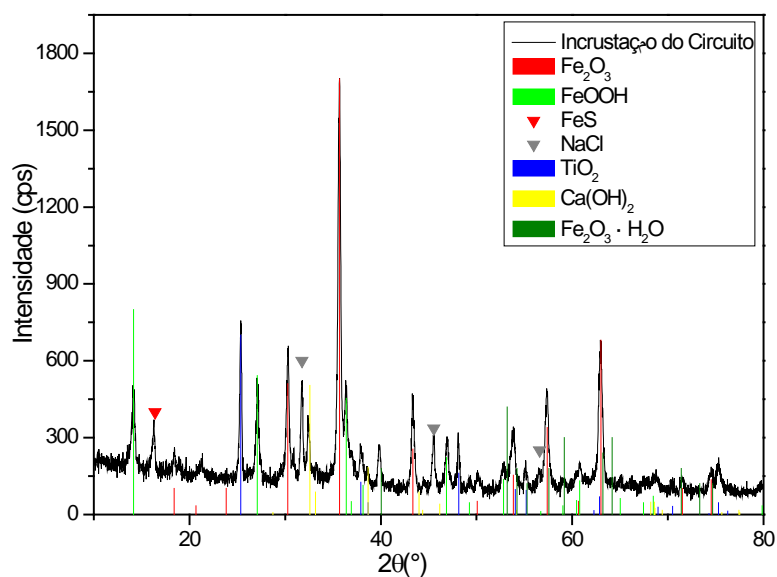


Figura 4 - Difratograma de raios X do material incrustado nos corpos de prova no experimento II

Foi observado que após a circulação a água produzida apresentou uma coloração avermelhada; a literatura relata essa coloração deve-se ao desprendimento dos tubérculos de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ das tubulações, devido à alteração hidráulica durante a admissão de ar na bomba (2). A água produzida foi filtrada e o resíduo foi analisado pela técnica de DRX, sendo confirmado o desprendimento de tubérculos de Fe_2O_3 e FeOOH das tubulações, conforme mostra o difratograma apresentado na Figura 5. Foi observada a formação de uma fase ainda não identificada.

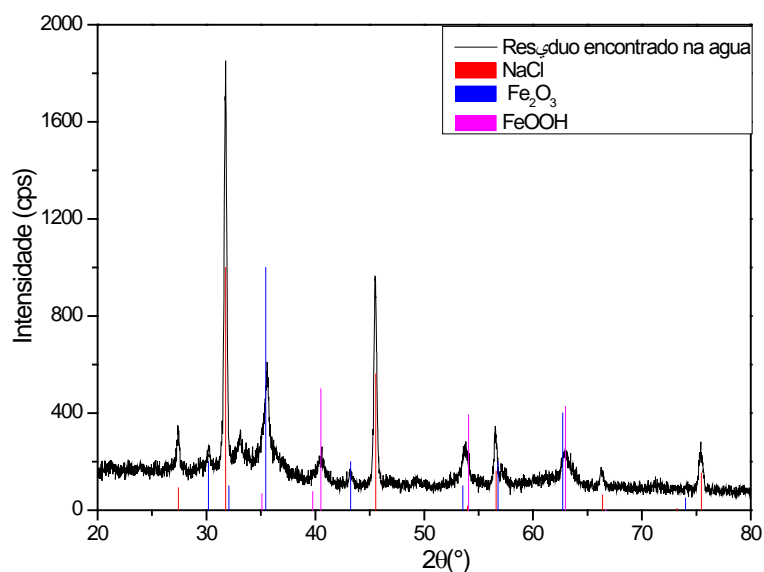


Figura 5 - Difratoograma de raios X do resíduo dissolvido na água produzida após a circulação no experimento I

Os parâmetros físico-químicos das águas foram determinados através de cromatografia de íons e absorção atômica, e são apresentados na Tabela 3. Essas análises foram realizadas em amostras antes e após a circulação, nomeadas na Tabela 1, com o objetivo de avaliar as características da água e os possíveis elementos degradados durante o experimento fotocatalítico. As principais características avaliadas foram: a concentração de íons cloreto (Cl^-), que dá a classificação de água salina; concentração de íons cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}), classificando a dureza da água; sulfato (SO_4^{2-}) e bário (Ba^{2+}), que ao interagirem podem formar sais pouco solúveis; pH; sódio (Na^+); entre outros.

Tabela 3 - Concentrações, em mg/L, obtidas para as amostras analisadas através das técnicas de Cromatografia de íons e Absorção Atômica.

	Amostra					
	Experimento I		Experimento II		Experimento III	
	A_i	A_f	B_i	B_f	C_i	C_f
Fluoreto	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
Cloreto	48017,5	64187,1	49509,8	51709,8	47523,9	48676,8
Nitrito	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Brometo	128,6	183,6	139,8	148,5	131,9	147,7
Nitrato	84,6	25,4	25,0	24,4	45,1	15,4
Sulfato	133,2	142,7	104,4	109,3	113,9	105,5
Fosfato	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Lítio	1,7	3,5	2,3	1,8	1,9	1,6
Sódio	25655,1	25135,1	27113,2	27171,4	25435,1	25780,1

Amônio	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
Potássio	520,4	169,9	984,2	547,3	511,9	518,8
Magnésio	1123,1	< 0,09	1244,3	1160,1	1100,9	1124,9
Cálcio	1994,4	< 0,2	2126,1	2017,4	2031,01	2074
Bário	27,46	22,99	26,65	23,61	27,22	28,97
pH	7,1	7,14	6,92	7,01	6,98	7,04

Foi observado que todas as amostras de água produzida apresentaram uma grande quantidade de sódio, e que esses valores não sofreram alteração significativa após a circulação. Verificase o crescimento da quantidade de cloretos após a circulação, em comparação com os valores iniciais no experimento I (que utilizou apenas a água *in natura* no circuito), e no experimento II (água produzida + catalisador). Esse aumento pode ser decorrente da evaporação da água no circuito durante a circulação. A grande quantidade de íons cloreto e sódio favorece a formação de halita (NaCl), que contribui com a ocorrência de corrosão nos equipamentos ou tubulações das indústrias petroquímicas. É ainda importante ressaltar que a presença de ânions cloretos prejudica o processo de degradação de poluentes por fotocatalise, pois eles podem competir pelos sítios ativos com as espécies orgânicas. Competem também com o oxigênio pelo elétron fotogerado, o que reduziria a formação de radicais superóxidos, bloqueando as reações em cadeia dos radicais livres hidroxila. Podem ainda, promover a recombinação com radicais livres durante a reação, alterando a reatividade entre o poluente e o radical livre (13). A presença de sulfato e fosfato também afeta ligeiramente a eficiência de degradação (14).

Na Tabela 3 também é possível perceber que a concentração de sulfato, nos experimentos I e II, sofreu um aumento após a circulação, enquanto que, no experimento III, ocorreu uma redução. Como há uma grande concentração de micro-organismos, presentes na água produzida, é possível que existam bactérias redutoras de sulfato nas águas que foram analisadas. Estudos preliminares já detectaram três tipos diferentes de micro-organismos nas águas produzidas utilizadas, mas ainda não foi possível identificar as espécies. Rever a frase assinalada em amarelo, pois o sulfato não se OXIDA a ácido sulfúrico em nem a sulfeto!!! O sulfato pode ser utilizado por micro-organismos anaeróbicos de duas formas: ser re-oxidado formando ácido sulfúrico, ou formando sulfeto na presença de nitratos (15). Assim, no experimento III observa-se que ocorreu uma redução natural do sulfato ao longo do tempo, possivelmente, devido à presença dessas bactérias, como também à redução do nitrato, que pode estar sendo utilizado pelos micro-organismos formando sulfetos. No experimento II, ao contrário do que observado anteriormente, ocorreu o aumento do valor do sulfato, desta forma, acredita-se que a fotocatalise inibiu o crescimento de micro-organismos anaeróbicos, como confirmado pelo DRX das amostras coletadas dos corpos de prova, e assim não teve a influência desses micro-organismos na redução do sulfato. Por outro lado, estudos de Herrmann e colaboradores (1993) mostraram que o sulfeto e poluentes contendo átomos de enxofre são mineralizados em íons sulfatos nos experimentos fotocatalíticos, provocando esse leve aumento da proporção de sulfato após a circulação nesse experimento (16). Em relação ao experimento I, ainda não foi possível identificar a causa do aumento do sulfato, pois as análises de DRX dessas amostras apresentaram produtos de corrosão decorrentes do metabolismo de micro-organismos, o que deveria causar a redução do sulfato; como não foi utilizado fotocatalise nessa amostra, não era esperada a ocorrência da degradação do sulfeto e de poluentes contendo enxofre e gerando sulfato.

Durante o processo fotocatalítico, os poluentes contendo nitrogênio podem ser degradados formando subprodutos como o nitrito, nitrato e amônio, aumentando a concentração desses íons em solução. Na Tabela 3, verifica-se que o nitrito e o amônio apresentaram valores inferiores aos limites de detecção em todos os experimentos, não sendo possível a determinação das variações de concentração. Em relação ao nitrato, é possível perceber que nos experimentos I e III ocorreu uma redução na sua concentração após 72 h, provavelmente, devido a uma degradação natural desse íon na água produzida ao longo do tempo e/ou, na presença de micro-organismos, reduzindo o sulfato a sulfeto, como dito anteriormente. No experimento II a redução de nitrato foi muito baixa, possivelmente, porque só ocorreu degradação natural ao longo do tempo, já que não há presença dos micro-organismos.

Após a circulação da água, no experimento I, as concentrações de íons cálcio e magnésio diminuíram drasticamente em relação aos valores antes da circulação, ficando menor que o limite de detecção, enquanto que no experimento II ocorreu uma pequena redução, não muito significativa, e no experimento III houve um aumento na concentração destes íons. Como observado no DRX das amostras de incrustação coletadas dos corpos de prova do experimento I, é possível perceber a formação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Assim, acredita-se que ocorreu a decomposição do cálcio que estava dissolvido na água nas paredes das tubulação. Até o momento ainda não foi identificado o que levou a essa deposição, nem também o motivo da diminuição na concentração de íons magnésio após a circulação. A presença destes dois íons junto com o íon cloreto pode formar cloreto de cálcio e magnésio, que sob a ação do calor podem gerar ácido clorídrico, provocando corrosão.

As concentrações de íons bário presentes nas amostras foram determinadas por absorção atômica. No experimento I e II ocorreu uma redução na concentração de íons bário após a circulação. Há uma probabilidade desta redução ter ocorrido devido à ligação do íon bário com o íon sulfato, originando incrustações de BaSO_4 , mas por ser em uma quantidade muito pequena não foi possível sua identificação por DRX.

Como dito anteriormente, a presença de micro-organismos pode gerar ácidos na água como produto do seu metabolismo, contribuindo para a corrosão. No entanto, foi observado que os valores de pH não sofreram alterações significativas após a circulação. Isso significa que a acidez gerada é localizada, ficando entre a tubulação e os tubérculos, essa acidez localizada pode ser percebida pela fotografia dos corpos de prova, mostrados anteriormente, no qual foi observada corrosão generalizada.

Conclusões

Através da cromatografia foi possível observar a probabilidade da formação de halita (NaCl), devido a grande concentração de íons cloreto e sódio dissolvidos na água produzida, contribuindo para a ocorrência de corrosão nos equipamentos ou tubulações das indústrias petroquímicas.

Os resultados obtidos através da DRX das incrustações coletadas nos corpos de prova mostraram a ocorrência de formação de produto de corrosão após a circulação, sendo possível perceber, após a limpeza dos corpos de prova, a perda de massa de aproximadamente 3,19%. Observou-se que a taxa de corrosão nos experimentos foi de até 10,20 mm/ano, sendo classificada como muito severa. No experimento fotocatalítico, experimento II, a perda de

massa foi 48% menor que no experimento sem a fotocatalise, experimento I; no entanto, mesmo com esta reduçao da corrosao a perda de massa ainda permaneceu na faixa de muito severo. Nas anises de fase utilizando a tecnica de DRX dos materiais incrustados nos corpos de prova foi observado a formacao da fase Fe_3O_4 no experimento I, essa fase e caracteristica de corrosao causada por micro-organismos anaerobicos. Ja no experimento II, esta fase nao foi detectada. Acredita-se que a fotocatalise agiu inibindo o crescimento desses micro-organismos, e assim, diminuindo a formacao dos acidos corrosivos gerados durante seu metabolismo, que sao responsaveis pela formacao desta fase. Pelas imagens de microscopia optica verificou-se que as tubulacoes apresentaram corrosao uniforme.

Referências bibliográficas

- (1)BINMERDHAH, A.B.; YASSIN, A.A.; MUHEREI, M.A.; Laboratory and prediction of barium sulfate scaling at high-barium formation water. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 70, p. 79 – 88, 2010.
- (2)GENTIL, V.. **Corrosão**. 5ª ed., Rio de Janeiro. Ed. LTC, 2007.
- (3)THOMAS, J.E., **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, 2º Ed. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2001.
- (4)POLAN, N. W. **Metals Handbook: Corrosion of Copper and Copper Alloys**. v. 13: Corrosion, 9 ed., 1987.
- (5)DUARTE, C. L.; GERALDO, L. L. ; P. JUNIOR, O. A.; BORRELY, S. I.; SATO, I. M.; SAMPA, M. H. O. Treatment of Effluents from Pretroleum Production by Electron Beam Irradiation, **Radiation Physics and Chermistry**, V. 71, p. 443-447, 2004.
- (6)GRIGSON, S. J. W.; WILKINSON, A.; JOHNSON, P.; Moffat, C. F.; MCINTOSH, A. D. Measurement of oilfield chemical residues in produced water discharges and marine sediments, **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v 14, p. 2210–2219, 2000.
- (7)NUNES, L.P., **Fundamentos de Resistência à corrosão**, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2007.
- (8)GUIMARÃES, L.J. N., GENS, A., OLIVELLA S., Estudo da Mistura de ÁguasIncompatíveis Através da Modelagem de Transporte Reativo no Reservatório, **Anais de Congresso**, In: 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás. 2003.
- (9)GARCÍA, A.V.; THOMSEN, K.; STENBY, E.H.; Prediction of mineral scale formation in geothermal and oilfield operations using the extend UNIQUAC model. Part I. Surface scaling minerals, **Geothermics**, Denmark, v. 34, p. 61 – 97, 2005.
- (10)FERREIRA, I.V.L. DANIEL, L.A. Fotocatálise Heterogênea com TiO_2 Aplicada ao Tratamento de Esgoto Sanitário Secundário, **Engenharia Sanitária e Ambiental**, V. 9 – nº 4, p. 335-342, 2004.
- (11)IBHADON, A. O.; GREENWAY G.M.; YUE Y.; FALARAS P.; TSOUKLERIS D. The photocatalytic activity and kinetics of the degradation of an anionic azo-dye in a UV irradiated porous titania foam, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, p.251-355, 2008.
- (12)NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicacao ambiental. **Química Nova**, p. 69- 72, 1997.
- (13)PISCOPO, A.; ROBERT,D.; WEBER,J.V. Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds. Part I. Effect on the benzamide and para-hydroxybenzoic acid in TiO_2 aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 35, p.117-124. 2001

- (14) ALFANO, O.M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO A.E.; DILLERT, R.; GOSLICH, R. (2000). Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. **Catalysis Today**, v. 58, p. 199-230.
- (15) JAMBO, H.C.M., FÓFANO, S. **Corrosão: Fundamentos Monitoração e Controle**, Ed. Ciência Moderna, 2008.
- (16) HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, p. 115- 129. 1999.