

Herllaine de Almeida Rangel

Emprego da técnica de emissão por fluorescência de ultravioleta no monitoramento de inibidores de corrosão em água produzida



Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Ambiental

**Orientadores: Prof.Dr. Fábio Merçon
Dr^a. Monica Teixeira da Silva**

**Rio de Janeiro
2009**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

R196 Rangel, Herllaine de Almeida.
Emprego da técnica de emissão por fluorescência de ultravioleta no monitoramento de inibidores de corrosão em água produzida. / Herllaine de Almeida Rangel – 2009.
169 f.

Orientador: Fábio Merçon.

Orientador: Monica Teixeira da Silva.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Corrosão – Teses. 2. Agentes ativos de superfícies – Teses. 3. Fluorescência – Teses. 4. Água – Controle de qualidade – Teses. I. Merçon, Fábio. II. Silva, Monica Teixeira da. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 620.197.3

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

Assinatura

Data

Herllaine de Almeida Rangel

Emprego da técnica de emissão por fluorescência de ultravioleta no monitoramento de inibidores de corrosão em água produzida

Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Meio Ambiente.

Aprovado em _____

Banca Examinadora :

Prof. Dr. Fábio Merçon (Orientador)
Instituto de Química - UERJ

Dr^a. Monica Teixeira da Silva (Co-orientador)
Cenpes - PETROBRAS

Prof^a. Dr. Fernando Benedicto Mainier
Escola de Engenharia - UFF

Prof. Dr. Pedro Ivo Canesso Guimarães
Instituto de Química - UERJ

Rio de Janeiro

2009

DEDICATÓRIA

Ao espírito de:

- meu pai Delvair Rangel, pelos saudosos anos juntos, por acreditar em mim, por insistir que eu poderia ser mais, pelo amor e carinho.
- minha avó Lindaura, sinônimo de caridade e força espiritual, por ser a melhor e maior pessoa que já passou pela minha vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus e seus domínios aqui na terra, pela proteção no dia de ontem, hoje e sempre.

À Santa Clara, São Cosme e Damião e a todos Santos e Anjos, pela força renovadora em cada fase difícil que enfrentei.

À minha mãe, Jurema, pela fé no trabalho, pelo ensinamento do valor das coisas e pessoas, pela devoção, pelo amor, pelos sacrifícios ao longo de sua jornada como mãe, pela doação. Eu te amo. Perdão pelo excesso de “foco”.

Ao meu amor, amigo e esposo Alexandre pela paciência, por todo apoio e compreensão.

Aos meus queridos primos-filhos Ruan e Rayanne, os quais eu amo muito, pelos momentos de risos e carnaval fora de época e pelas inúmeras perguntas do tipo: “Porque que você faz todo dia esse negócio de dissertação?”

Aos meus tios Lúcio e Jorge pelos momentos em que o carinho e orientação foram muito necessários.

Ao querido amigo, professor e orientador Fábio Merçon, que aceitou o desafio deste projeto, pela acolhida, ensinamentos, amizade e compreensão nos momentos difíceis.

Ao Cenpes/PETROBRAS, representado pela figura de minha orientadora Monica Teixeira da Silva, pela permissão para utilização dos dados. À Monica agradeço também a oportunidade e os ensinamentos.

Aos amigos Alvinho, Claudia, Ítalo, Maria Marta, Monique e Sacorague, do Laboratório de Espectroscopia ótica do Cenpes, por todo o apoio.

Gecilaine...Gê...tenho saudades...Obrigada por tudo.

Ao amigo Leo pela ajuda nas discussões, nas tabelas e figuras, pela presença marcante e calma.

Aos amigos do Cenpes por todo incentivo e colaboração: Klaire biscoitão (pela mãozona até tarde), Lili (valeu pelas análises!), Cristina Sobrinho, Fabinho da Beija-Flor, Fábio Papai, Jussara, Maria José, Guima, Eliana (minha *personal* "biblioteca" da PUC), Gabi, Michelle Gama, Manu, Amaury (o que é fluorescência?, tem frasco sobrando?).

À Jussara de JPA pela ajuda no abstract.

A todos que não foram citados nominalmente, mas que contribuíram de alguma forma na realização deste projeto.

**O mundo pode tentar
te tirar tudo, mas na verdade a coisa
mais preciosa que um pai pode deixar
para um filho é sua educação.**

Meu pai, Delvair Rangel

RESUMO

RANGEL, Herllaine de Almeida. ***Emprego da técnica de emissão por fluorescência de ultravioleta no monitoramento de inibidores de corrosão em água produzida***, 2009. 169 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

Para aumentar os volumes de extração de petróleo, resolver e prevenir problemas nas operações de produção são utilizados diversos produtos químicos, dentre os quais se destacam os inibidores de corrosão, que são utilizados em toda cadeia produtiva do petróleo visando proteger o sistema da deterioração por corrosão. Os sais de amônio quaternário são uma das classes de inibidores mais utilizadas pela indústria do petróleo devido a sua grande eficiência. Entretanto, sua solubilidade em água faz com que estejam presentes na água produzida representando um risco para contaminação ambiental, visto que possuem baixa biodegradabilidade e potencial de bioacumulação. Como se encontram misturados a outros produtos químicos e sob efeitos das variações do ambiente em que são aplicados, definir um método de análise confiável e viável para monitoramento em linha representa um desafio para os laboratórios de campos de produção. Neste trabalho, foi estudado o emprego da fluorescência de ultravioleta na quantificação de um inibidor de corrosão do tipo sal de amônio quaternário em água. Foram obtidos espectros de emissão do produto comercial em água, além do estudo de variáveis instrumentais e interferentes presentes na água produzida. A comparação com padrões de sal de amônio quaternário permitiu identificar como principal fluorófilo, um sal alquil-aril de amônio quaternário. Estudos de estabilidade revelaram que a adsorção do inibidor de corrosão nas superfícies dos frascos plásticos provoca a queda do sinal fluorescente e que a adição de isopropanol reduz este efeito de 40 para 24%. Foram obtidas curvas de calibração com a formulação comercial e com o cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio com uma boa correlação. Amostras sintéticas do inibidor foram determinadas com um erro relativo de 2,70 a 13,32%. O método de adição padrão foi avaliado usando uma amostra de água produzida, e os resultados não foram satisfatórios, devido à interferência, principalmente, de compostos orgânicos aromáticos presentes.

Palavras-chave: Inibidores de corrosão, sais de amônio quaternário, água produzida, água descartada, fluorescência.

ABSTRACT

In order to increase the volume of oil extraction, solve and prevent problems in oil production, several chemical products are used. Corrosion inhibitors are the main chemical products used in the whole oil production chain, whose objective is to protect the system from deterioration caused by corrosion. The quaternary ammonium salts are the kind of inhibitor which is more frequently used by the oil industry due to its great efficiency. However, its solubility in water allows them to remain in the produced water representing a risk of environmental contamination, since they have low biodegradability and tendency to bioaccumulation. Once they are mixed to other chemical products and affected by the variations of the environment where they are applied, it becomes a challenge to production field laboratories to select a reliable and viable analysis method for on-line monitoring. This essay tends to focus on the use of the ultraviolet fluorescence in the quantification of an inhibitor of corrosion of the quaternary ammonium salt type in water. There has been obtained emission spectra of the commercial product in water besides the study of instrumental variables and interference of chemical substances in the produced water. The comparison with quaternary ammonium salt standards allow identifying an alkyl-aryl quaternary ammonium salt as the main fluorophore. Tests of stability have demonstrated that the addition of isopropyl alcohol reduces the fall of the fluorescent signal from 40 to 24% in three days' time. This fall is caused by the adsorption of corrosion inhibitor in the surface of plastic containers. Good correlation curves of calibration have been obtained with commercial formularization and methyl dodecylbenzyl trimethyl ammonium chloride. Synthetic samples of inhibitor have been determined with a relative error from 2,70 to 13,32%. One produced water sample from a production field has been used to evaluate the standard addition method. Satisfactory results have not been successfully achieved, principally, due to the interference of aromatics organic compounds found in the water sample.

Keywords: corrosion inhibitor, quaternary ammonium salts, produced water, discharged water, fluorescence.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	21
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
1.1 Petróleo	24
1.1.1 <u>Produtos químicos utilizados na produção de petróleo</u>	27
1.2 Inibidores de corrosão	30
1.2.1 <u>Tipos de inibidores de corrosão</u>	30
1.2.2 <u>Programa de inibição da corrosão</u>	33
1.2.3 <u>A água produzida e os impactos ambientais causados pelos inibidores de corrosão</u>	34
1.2.3.1 Água produzida.....	34
1.2.3.2 Compostos dissolvidos na água produzida.....	36
1.2.3.3 Impacto e Legislação Ambiental	39
1.3 Inibidores de corrosão: sais de amônio quaternário	42
1.3.1 <u>Propriedades físico-químicas</u>	43
1.4 Técnicas de análise	46
1.4.1 <u>Experimentos de partição</u>	47
1.4.2 <u>Métodos espectroscópicos</u>	49
1.4.2.1 Espectrometria de absorção no visível	49
1.4.2.2 Espectrometria de absorção no ultravioleta (UV)	51
1.4.2.3 Espectrometria de Fluorescência no ultravioleta (UV)	53
1.4.2.4 Fotometria de pulso	57
1.4.2.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ..	57
1.4.3 <u>Métodos cromatográficos</u>	58
1.4.3.1 Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG/EM).....	59
1.4.3.2 Cromatografia líquida de alta resolução (CLAR)	60
1.4.4 <u>Outros Métodos</u>	62
1.5 Espectrometria de fluorescência molecular	63
1.5.1 <u>Fenômenos fotoluminescentes</u>	65
1.5.2 <u>Fluorescência e estrutura</u>	69

1.5.3	<u>Fatores que afetam a fluorescência</u>	70
2	MATERIAL E MÉTODOS	72
2.1	Material	72
2.1.1	<u>Reagentes</u>	72
2.1.2	<u>Inibidor de Corrosão</u>	72
2.1.3	<u>Água produzida</u>	73
2.1.4	<u>Equipamentos</u>	74
2.1.4.1	Espectrofotômetro ultravioleta-visível.....	74
2.1.4.2	Espectrofluorímetro.....	74
2.1.4.3	Outros.....	76
2.2	Métodos	76
2.2.1	<u>Determinação do comprimento de onda de excitação do cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio, do cloreto de dodecil-trimetil amônio e do inibidor de corrosão comercial por espectrometria de absorção no ultravioleta</u>	76
2.2.2	<u>Determinação da emissão por fluorescência de ultravioleta do cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio, do cloreto de dodecil-trimetil amônio e do inibidor de corrosão comercial</u>	77
2.2.3	<u>Estudos Preliminares</u>	77
2.2.3.1	Largura das fendas.....	78
2.2.3.2	Velocidade de Varredura.....	79
2.2.4	<u>Determinação de curva de calibração do cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio e do inibidor de corrosão comercial em água destilada por fluorescência de ultravioleta</u>	79
2.2.4.1	Determinação de cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio em água.....	79
2.2.4.2	Determinação de inibidor de corrosão comercial em água.....	80
2.2.5	<u>Estabilidade da leitura em função do tempo de estocagem</u>	80
2.2.6	<u>Estudo de interferentes</u>	81
2.2.6.1	Sais.....	82
2.2.6.2	Biocida.....	83
2.2.6.3	Hidrocarbonetos aromáticos.....	84

2.2.7	<u>Determinação de inibidor de corrosão comercial em água produzida</u>	85
2.2.7.1	Água produzida isenta de inibidor de corrosão comercial e biocida	85
2.2.7.2	Água produzida com inibidor de corrosão comercial e biocida.....	85
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
3.1	Determinação do comprimento de onda de excitação do cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio e do inibidor de corrosão comercial por espectrometria de absorção no ultravioleta	86
3.2	Determinação da emissão por fluorescência de ultravioleta do cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio, do cloreto de dodecil trimetil-amônio e do inibidor de corrosão comercial	90
3.3	Estudos preliminares	95
3.4	Determinação de curva de calibração do cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio e do inibidor de corrosão comercial em água destilada por fluorescência de ultravioleta	100
3.4.1	<u>Determinação de cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio em água</u> 100	
3.4.2	<u>Determinação de inibidor de corrosão comercial em água</u>	106
3.5	Estabilidade da leitura em função do tempo de estocagem	112
3.6	Estudo de interferentes	117
3.6.1	<u>Sais</u>	117
3.6.2	<u>Biocida</u>	125
3.6.3	<u>Hidrocarbonetos aromáticos</u>	130
3.7	Determinação de inibidor de corrosão comercial em água produzida ...	132
4	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	137
4.1	Conclusões	137
4.2	Sugestões de trabalhos futuros	139
	REFERÊNCIAS	134
	ANEXO A – Ficha de Informação de Segurança do biocida TOLCIDE PS75 de fabricação da RHODIA INC.....	153
	ANEXO B – Ficha de informação de segurança do inibidor de corrosão JRN 365 de fabricação da CHAMPIO TECHNOLOGIES DO BRASIL.....	162

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Reservatório de petróleo: fluidos existentes.....	25
Figura 2 – Exemplos de componentes usados nas formulações de inibidores de corrosão.	32
Figura 3 – Participação da água produzida durante a produção de um campo de petróleo no norte do Oceano Atlântico: petróleo (a) e água produzida (b).	35
Figura 4 – Contribuição dos componentes da água produzida no risco ambiental ...	40
Figura 5 – Estrutura molecular do brometo de hexadecil-trimetil amônio.....	42
Figura 6 – Esquema de formação do filme de um surfactante catiônico	43
Figura 7 – Estrutura molecular do cloreto de benzil-dodecil-dimetil amônio (a) e do cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio (b)	44
Figura 8 – Espectro ultravioleta-visível de um inibidor de corrosão residual no condensado	50
Figura 9 – Fragmentação termolítica em, principalmente, aminas alquil terciárias ...	60
Figura 10 – Diagrama de Pierre-Jablonski e ilustração das posições relativas de absorção, fluorescência e fosforescência em um espectro.....	66
Figura 11 – Fotografias do espectrofluorímetro Perkin Elmer (a) e do compartimento da cubeta (b).....	75
Figura 12 – Espectros de absorção no UV de soluções aquosas de cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio (12(a)), de cloreto de dodecil-trimetil amônio (12(b)) e do inibidor de corrosão comercial (12(c)).....	90
Figura 13 – Espectros de emissão ($\lambda_{ex} = 230nm$) de solução aquosa de $10,02 mgkg^{-1}$ de cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio (a); $10,28 mg.kg^{-1}$ de inibidor de corrosão comercial (b); $10,01 mg.kg^{-1}$ de cloreto de dodecil-trimetil amônio (c) e água destilada (d).	91
Figura 14 – Formação do exímero e as bandas fluorescentes do monômero e exímero, onde I_M e I_E são, respectivamente, as intensidades de fluorescência do monômero e do exímero e $h\nu_a$ é a energia luminosa.	93
Figura 15 – Espectros de emissão de solução aquosa $9,96 mg.kg^{-1}$ do inibidor de corrosão comercial ($\lambda_{ex} = 230nm$) utilizando diferentes combinações de	

largura de fenda de excitação e emissão: fenda de excitação 2,5 nm e de emissão 2,5 nm (C1); fenda de excitação 10 nm e de emissão 10 nm (C2); fenda de excitação 10 nm e de emissão 15 nm (C3); fenda de excitação 15 nm e de emissão 10 nm (C4); fenda de excitação 15 nm e de emissão 15 nm (C5).....97

Figura 16 – Espectros em detalhe de emissão fluorescente de solução aquosa 10,54 mg.kg⁻¹ do inibidor de corrosão comercial ($\lambda_{ex} = 230\text{nm}$) nas velocidades de varredura de 10 (a), 50 (b), 100 (c), 250 (d) e 500 (e) nm.min⁻¹: entre 290 e 340 nm (16(a)) e 540 e 630 nm (16(b)).....99

Figura 17 – Variação da intensidade do sinal fluorescente de uma solução aquosa 10,54 mg.kg⁻¹ do inibidor de corrosão comercial ($\lambda_{ex} = 230\text{nm}$) em função da velocidade de varredura em dois comprimentos de onda selecionados: (■)306 nm e (◆) 593 nm.100

Figura 18 – Espectros de emissão entre 250 e 330 nm da água destilada (a) e de solução aquosa de cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio ($\lambda_{ex} = 230\text{nm}$) nas concentrações de: 0,133 (b), 0,533 (c), 1,199 (d), 2,530 (e) 5,190 (f), 10,50 (g), 17,11 (h), 25,03 (i), 38,15 (J), 57,66(l) mg.kg⁻¹101

Figura 19 – Espectros de emissão entre 550 e 630 nm da água destilada (a) e de solução aquosa de cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio ($\lambda_{ex} = 230\text{nm}$) nas concentrações de: 0,133 (b), 0,533 (c), 1,199 (d), 2,530 (e) 5,190 (f), 10,50 (g), 17,11 (h), 25,03 (i), 38,15 (J), 57,66(l) mg.kg⁻¹102

Figura 20 – Variação da intensidade de fluorescência corrigida (IFC) de solução aquosa de cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio ($\lambda_{ex} = 230\text{nm}$) em dois comprimentos de onda selecionados: (▲)306 nm e (■) 593 nm.....103

Figura 21 – Variação da intensidade de fluorescência corrigida (IFC) de solução aquosa de cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio ($\lambda_{ex} = 230\text{nm}$) em dois comprimentos de onda selecionados: (▲)306 nm e (■)593 nm após a exclusão dos valores de concentração superiores a 5,19 mgkg⁻¹104

- Figura 22 – Espectros de emissão entre 250 e 330 nm da água destilada (a) e de solução aquosa de inibidor de corrosão comercial ($\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$) nas concentrações de: 0,136 (b), 0,541 (c), 1,219 (d), 2,573 (e) 4,602 (f), 7,304 (g), 12,70 (h), 19,42 (i), 27,46 (J), 40,78 (l), 54,02 (m) mg.kg^{-1} . 107
- Figura 23 – Espectros de emissão entre 550 e 630 nm da água destilada (a) e de solução aquosa de inibidor de corrosão comercial ($\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$) nas concentrações de: 0,136 (b), 0,541 (c), 1,219 (d), 2,573 (e) 4,602 (f), 7,304 (g), 12,70 (h), 19,42 (i), 27,46 (J), 40,78 (l), 54,02 (m) mg.kg^{-1} . 108
- Figura 24 – Variação da intensidade de fluorescência corrigida (IFC) de solução aquosa de inibidor de corrosão comercial ($\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$) em dois comprimentos de onda selecionados: (\blacktriangle)306 nm e (\blacksquare) 593 nm. 109
- Figura 25 – Variação da intensidade de fluorescência corrigida (IFC) de solução aquosa de inibidor de corrosão comercial ($\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$) em dois comprimentos de onda selecionados: (\blacktriangle)306 nm e (\blacksquare) 593 nm após a exclusão dos valores de concentração superiores a 19,42 mg.kg^{-1} 110
- Figura 26 – Variação da intensidade de fluorescência com o tempo de solução aquosa de 9,08 mg.kg^{-1} de inibidor de corrosão comercial ($\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$) em 306 nm..... 113
- Figura 27 – Espectros de emissão entre 245 e 395 nm de soluções de 10 mg.kg^{-1} de inibidor de corrosão comercial em misturas de solventes em água ($\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$), subdivididas nos gráficos (a) 10% metanol (Sol1), (b) 50% metanol (Sol2), (c) 10% isopropanol (Sol3) e (d) 50% isopropanol (Sol4): — (dia 1), — (dia2) e — (dia3). 114
- Figura 28 – Variação da intensidade de fluorescência com o tempo de solução 10 mg.kg^{-1} de inibidor de corrosão comercial em misturas de solventes em água ($\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$) em 306 nm: 10% metanol (Sol1; \blacklozenge), 50% metanol (Sol2; \blacksquare), 10% isopropanol (Sol3; \blacktriangle) e 50% isopropanol (Sol4; \times). ... 116
- Figura 29 – Variação da intensidade de fluorescência com o tempo de solução aquosa de 10 mg.kg^{-1} de inibidor de corrosão comercial preservada à 6,6 °C ($\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$) em 306 nm. 117
- Figura 30 – Espectros de fluorescência de ultravioleta de soluções salinas ($\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$), subdivididas nos gráficos em função da salinidade: (a) alta, (b) média, (c) baixa e (d) campos brasileiros (CB). 122

- Figura 31 – Variação da intensidade de fluorescência de soluções salinas com e sem inibidor de corrosão e submetidas ou não a filtração em: 306 nm (a) e 593 nm (b) 124
- Figura 32 – Espectros de fluorescência de ultravioleta ($\lambda_{ex} = 230nm$) da água destilada (—) e de soluções com diferentes concentrações de biocida em água: — 1,01 mg.kg⁻¹; — 10,02 mg.kg⁻¹; — 100,3 mg.kg⁻¹; — 493,1 mg.kg⁻¹; - - - 948,2 mg.kg⁻¹; - - - 1939,5 mg.kg⁻¹. 126
- Figura 33 – Variação da intensidade de fluorescência de soluções contendo inibidor de corrosão e biocida nos comprimentos de onda de 306 e 593 nm. . 127
- Figura 34 – Espectros de fluorescência de ultravioleta entre 245 e 395 nm de soluções com diferentes concentrações de biocida em água ($\lambda_{ex} = 230nm$): 9,8 mg.kg⁻¹ de inibidor de corrosão (a); 9,8 mg.kg⁻¹ inibidor de corrosão e 479,7 mg.kg⁻¹ de biocida (b); 10,4 mg.kg⁻¹ de inibidor de corrosão e 897,3 mg.kg⁻¹ de biocida (c) e 10,1 mg.kg⁻¹ de inibidor de corrosão e 1951,7 mg.kg⁻¹ de biocida (d)..... 129
- Figura 35 – Espectros de fluorescência de ultravioleta de soluções de BTEX em água ($\lambda_{ex} = 230nm$): 526,3 (—); 42,1 (—); 21,1 (—); 15,2 (—); 1,235 (—) e 0,61 (—) mg.kg⁻¹. 131
- Figura 36 – Espectros de fluorescência de ultravioleta de uma água produzida isenta de inibidor de corrosão e biocida ($\lambda_{ex} = 230nm$): sem diluição (a); diluída 1 para 1000 (v/v) (b) e diluída 1 para 2000 (v/v) (c)..... 132
- Figura 37 – Espectros de emissão entre 250 e 350 nm ($\lambda_{ex} = 230nm$) da água destilada (a), de uma água produzida contendo 99,33 e 2010 mg.kg⁻¹ de inibidor de corrosão e biocida, respectivamente, diluída 1 para 2000 v/v (b) e após adição padrão de uma solução 2952,8 mg.kg⁻¹ de inibidor de corrosão nesta água produzida diluída em diferentes concentrações: 0,049 (c); 0,147(d), 0,442 (e), 0,935 (f); 1,918 (g), 3,883 (h), 7,804 (i), 15,616 (j), 25,323 (l), 34,966 (m); 39,763 (n) mg.kg⁻¹. 133
- Figura 38 – Espectros de emissão entre 530 e 630 nm ($\lambda_{ex} = 593nm$) da água destilada (a), de uma água produzida contendo 99,33 e 2010 mg.kg⁻¹ de inibidor de corrosão e biocida, respectivamente, diluída 1 para 2000 v/v (b) e após adição padrão de uma solução 2952,8 mg.kg⁻¹ de inibidor de corrosão nesta água produzida diluída em diferentes concentrações:

0,049 (c); 0,147(d), 0,442 (e), 0,935 (f); 1,918 (g), 3,883 (h), 7,804 (i),
15,616 (j), 25,323 (l), 34,966 (m); 39,763 (n) mg.kg⁻¹. 134

Figura 39 – Variação da intensidade de fluorescência corrigida de inibidor de corrosão em uma água produzida contendo 99,33 e 2010 mg.kg⁻¹ de inibidor de corrosão e biocida, respectivamente, diluída 1 para 2000 v/v ($\lambda_{ex} = 230\text{nm}$) em dois comprimentos de onda selecionados: (▲)306 nm e (■) 593 nm. 135

Figura 40 – Variação da intensidade de fluorescência corrigida de inibidor de corrosão em uma água produzida contendo 99,33 e 2010 mg.kg⁻¹ de inibidor de corrosão e biocida, respectivamente, diluída 1 para 2000 v/v ($\lambda_{ex} = 230\text{nm}$) em dois comprimentos de onda selecionados: (▲)306 nm e (■) 593 nm após a exclusão dos valores de concentração superiores a 34,966 mg.kg⁻¹. 136

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1 – Os vários tipos de produtos químicos (OFC) e suas aplicações	28
Quadro 2 – Os vários tipos de luminescência	64
Quadro 3 – Características de processos de desativação	68
Quadro 4 – Características das amostras de água produzida	73

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Concentração média de espécies inorgânicas na água produzida da Bacia de Campos (RJ).....	37
Tabela 2 – Teor de compostos orgânicos presentes nas águas produzidas do Mar do Norte.....	38
Tabela 3 – Teor de diferentes produtos químicos nas águas produzidas do Mar do Norte.....	39
Tabela 4 – Propriedades de inibidores de corrosão tipicamente usados na produção de óleo.....	45
Tabela 5 – Inibidor de corrosão residual por complexação e espectrometria de absorção no ultravioleta (UV)	53
Tabela 6 – Comparação entre as técnicas de espectrometria de absorção no UV e fluorescência na quantificação de inibidor de corrosão na presença de sais e ácido dodecil-benzeno-sulfônico	55
Tabela 7 – Comparativo da reprodutibilidade relativa das técnicas de espectrometria de absorção no visível e fluorescência na quantificação de inibidores de corrosão.....	56
Tabela 8 – Efeito da substituição do benzeno na fluorescência.....	69
Tabela 9 – Fluorescência de hidrocarbonetos aromáticos em hexano em solução livre de oxigênio.....	70
Tabela 10 – Combinação da largura das fendas de excitação e emissão utilizadas para definir a largura ideal de obtenção do sinal fluorescente.....	78
Tabela 11 – Composição das soluções de misturas de solventes em água destilada contendo inibidor de corrosão comercial (ICC) para avaliar a estabilidade do sinal fluorescente.....	81
Tabela 12 – Composição de águas salina preparadas baseadas em águas produzidas do Mar do Norte e de alguns campos do Brasil	82
Tabela 13 – Concentração das soluções preparadas de inibidor de corrosão em solução	83
Tabela 14 – Composição das soluções do biocida em água destilada	83
Tabela 15 – Concentrações de soluções contendo inibidor de corrosão e biocida...	84

Tabela 16 – Absorção característica de compostos aromáticos em etanol.....	87
Tabela 17 – Posição da banda Raman de diferentes solventes em função do comprimento de onda de excitação.....	95
Tabela 18 – Intensidade do sinal fluorescente de solução aquosa 9,96 mg.kg ⁻¹ do inibidor de corrosão comercial ($\lambda_{ex} = 230\text{nm}$) utilizando diferentes combinações de largura de fenda de excitação e emissão	96
Tabela 19 – Intensidade de fluorescência de amostras de cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio em água destilada, concentrações e erros percentuais em 306nm	105
Tabela 20 – Intensidade de fluorescência de amostras de cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio em água destilada, concentrações e erros percentuais em 593nm	105
Tabela 21 – Intensidade de fluorescência de amostras de inibidor de corrosão comercial em água destilada, concentrações e erros percentuais em 306 nm.....	111
Tabela 22 – Intensidade de fluorescência de amostras de inibidor de corrosão comercial em água destilada, concentrações e erros percentuais em 593 nm.....	111

INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos que ao ser extraído do solo tem pouquíssimas aplicações. Para que sejam obtidos frações e derivados de utilidade comercial é necessário o processamento do petróleo, que se inicia ainda na plataforma com as operações de produção (THOMAS, 2004).

Ao ser extraído do poço, o óleo encontra-se misturado a água, oriunda dos poros da rocha, de aquíferos ou ainda remanescente de atividades de recuperação, outro componente é um gás composto de hidrocarbonetos leves. A mistura então é conduzida a uma planta de processamento primário, localizada no campo marítimo ou terrestre, onde são realizados processos de separação gás/óleo/água convencionais ou inovadores dependendo da vazão da unidade e de seu espaço disponível (THOMAS, 2004).

A retirada do petróleo do interior das rochas e o seu posterior processamento primário corresponde ao que se chama de produção dentro da indústria do petróleo. Nesta etapa, são utilizados produtos químicos para atender a demanda dos métodos cada vez mais sofisticados de produção e para solução de problemas operacionais, como a formação de espuma, emulsões, depósitos diversos e corrosão. A consequência deste fato é a geração de uma corrente aquosa, denominada água produzida, que contém uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos tais como: minerais originais da formação produtora dissolvidos, constituintes oleosos, sólidos e outros produtos químicos. Para manter as condições de pressão na rocha-reservatório, condição para a migração do petróleo para os poços, principalmente em produção marítima (*offshore*), normalmente é efetuada uma operação de injeção de água nas camadas inferiores do reservatório. Esta água de injeção contribui significativamente no volume total de água produzida (MCCORMACK et al., 2001; SOMERVILLE et al., 1987; THOMAS, 2004; LIMA et al., 2008).

A composição da água produzida varia em função da vida do campo, cujo volume tende a crescer à medida que o campo envelhece, podendo alcançar valores da ordem de 50% em volume e até mesmo próximo de 100% ao fim da vida

econômica dos poços. No Mar do Norte, por exemplo, a quantidade de água produzida com óleo é normalmente baixa (menos de 1% por volume) no início da produção, mas aumenta gradualmente atingindo valores superiores a 80% (MCCORMACK et al., 2001; SOMERVILLE et al., 1987; THOMAS, 2004).

Dentre os produtos químicos de elevada importância utilizados estão os inibidores de corrosão, que são aplicados desde o poço até os sistemas de gasodutos e oleodutos visando proteger todo o sistema da deterioração que pode provocar perdas econômicas, diminuição da eficiência de processos, contaminação de produtos, acidentes ambientais e riscos à vida humana. Os inibidores de corrosão são substâncias que a propriedade de atuar impedindo ou retardando as reações de formação dos produtos de corrosão. Em geral, na produção de petróleo são utilizados juntamente com biocidas e surfactantes em misturas complexas contendo dois ou mais componentes inibidores, como sais de amônio quaternário, amidas, imidazolinias, éster de fosfato e outros (GROCHOSKI, 2007; RHODIA, 2004).

Os sais de amônio quaternário têm um interesse em particular porque funcionam como surfactantes, inibidores de corrosão e biocidas. Eles são um dos tipos de inibidores de corrosão mais utilizados tanto na produção de óleo quanto na produção de gás. A solubilidade em água, associada à baixa biodegradabilidade destas classes de inibidores de corrosão, confere um risco potencial de bioacumulação em ambientes marinhos. A presença de inibidores de corrosão na água produzida pode contribuir significativamente para contaminação da fauna e da flora, comprometendo a alimentação de procedência marinha, provocando um impacto visual negativo e a perda temporária do uso de áreas qualificadas como pesqueiras, de recreação e lazer (OLIVEIRA; CARVALHO; OLIVEIRA, 2000).

As legislações mundiais como a EPA (*Environmental Protection Agency*) dos Estados Unidos e a Convenção de Paris para Prevenção de Poluição Marinha nos Oceanos Ártico e Atlântico Nordeste (PARCOM), a cada dia que passa, estabelecem novos e reduzidos limites para parâmetros já conhecidos como teor de óleos e graxas, metais pesados, índice de fenóis, dentre outros, na água produzida (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000). Além disso, as regulamentações estão mais restritivas quanto à utilização de produtos químicos como os inibidores de corrosão nas facilidades de produção. Estes produtos químicos devem obedecer a critérios que levam em conta toxicidade, biodegradação e bioacumulação. No Brasil, o

Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) estabelece o nível de qualidade para o descarte da água produzida. Estes padrões em geral são mais restritivos do que os valores encontrados, normalmente, pelos governos de outros países. (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000).

Determinar com precisão a concentração de sais de amônio quaternário em água é importante para atender os níveis admitidos na água produzida a ser descartada, visto que estas substâncias contribuem na quantidade total de compostos orgânicos presentes, parâmetro este controlado pelas legislações mundiais e nacionais (CALLAGHAN et al., 1990; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2005; KNUDSEN et al., 2006; MCWILLIAMS et al., 2001).

A escolha da técnica analítica para monitorar os sais de amônio quaternário na água produzida depende da exatidão, velocidade, sensibilidade e seletividade desejadas. Das técnicas aplicadas a este tipo de análise, a fluorescência é um método seletivo, pois nem todas as moléculas exibem fotoluminescência. O fenômeno da fluorescência é o processo inverso da absorção de radiação eletromagnética e é produzido pela emissão de um fóton a partir do retorno do estado eletrônico excitado para o fundamental de moléculas. Sendo um processo característico de moléculas que apresentam rigidez na estrutura molecular e presença de insaturações, tais como os compostos orgânicos aromáticos.

A presença de produtos químicos e compostos naturais da água proveniente de campos de petróleo localizados no mar devem ser avaliados, pois estes podem afetar as propriedades de fluorescência e, conseqüentemente, a sensibilidade do método. O presente trabalho tem por objetivo estudar a aplicabilidade da técnica de emissão por fluorescência de ultravioleta na quantificação do teor de inibidor de corrosão em água, que tem como matéria ativa um sal alquil-aril de amônio quaternário, e avaliar a interferência de alguns componentes da matriz de água produzida sobre o espectro produzido.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Petróleo

O petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa do que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro. Constituído, principalmente, por hidrocarbonetos, o petróleo, é uma importante fonte de energia e de derivados petroquímicos (THOMAS, 2004).

Inúmeras operações são realizadas desde a extração do petróleo até a obtenção de seus derivados compondo assim a indústria do petróleo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, 2007). Os segmentos básicos são os seguintes:

Exploração: Reconstrução da história geológica de uma área, através da observação de rochas e formações rochosas, juntamente com a utilização de medições gravimétricas, magnéticas e sísmicas, permitindo o mapeamento das estruturas rochosas e composições do subsolo.

Exploração: Engloba as técnicas de desenvolvimento e produção da reserva comprovada de hidrocarbonetos de um campo petrolífero.

Transporte: Pelo fato dos campos petrolíferos não serem localizados, necessariamente, próximos dos terminais e refinarias de óleo e gás, é necessário o transporte da produção através de embarcações, caminhões, vagões, ou tubulações (oleodutos e gasodutos).

Refino: Apesar da separação da água, óleo, gás e sólidos produzidos ocorrer em estações ou na própria unidade de produção, é necessário o processamento e refino da mistura de hidrocarbonetos proveniente da rocha reservatório, para a obtenção dos componentes que serão utilizados nas mais diversas aplicações (combustíveis, lubrificantes, plásticos, medicamentos, tintas, etc.).

Distribuição: Os produtos finais das estações e refinarias (gás natural, gás residual, gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina, nafta, querosene, lubrificantes, resíduos pesados e outros destilados) são comercializados pelas distribuidoras, que

os disponibilizam ao consumidor final tanto em sua forma original quanto acrescida de aditivos que visam melhorar suas propriedades.

As jazidas de hidrocarbonetos são compostas dos fluidos: óleo, água e gás, que se distribuem em três camadas, em função de suas diferentes densidades, não havendo fronteiras definidas entre elas. A camada superior é constituída de gás natural, a intermediária de óleo e a inferior de água, conforme apresentado na Figura 1 (THOMAS, 2004).

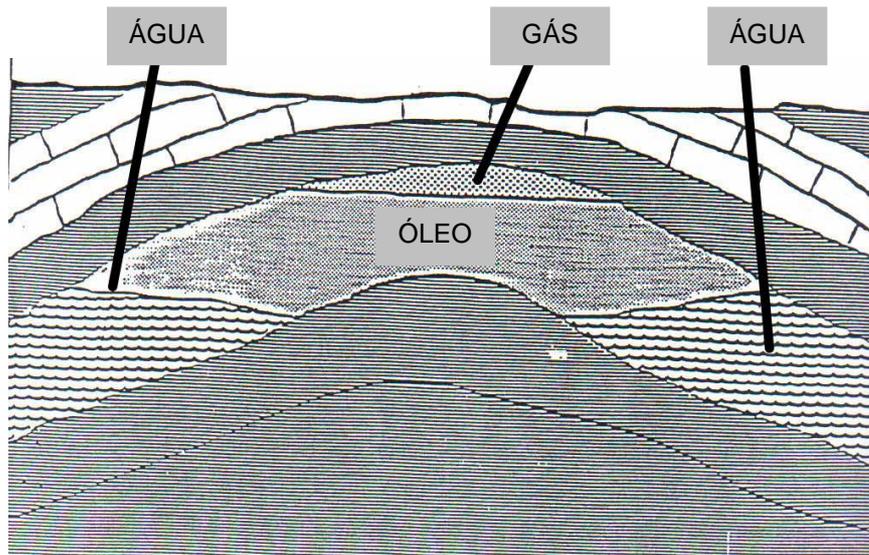


Figura 1 – Reservatório de petróleo: fluidos existentes

Fonte adaptada de: THOMAS, José Eduardo (Org.). *Fundamentos de engenharia de petróleo*. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.271 p.

O sistema de produção de petróleo é instalado de modo que a produção de vários poços seja transportada para a planta de processamento primário. Segundo Oliveira, Carvalho e Oliveira (2000), um sistema de coleta pode consistir de linhas de produção singelas ligando um poço ao seu equipamento de separação ou muitas linhas de produção conectadas a um tubo de comunicação (*header*) que também se conecta a estação de separação. Um tubo de comunicação em um sistema de coleta ou distribuição provê um meio de reunir várias linhas de produção em uma única linha de coleta de maior diâmetro.

Conforme os estudos de reservatório e de viabilidade técnico-econômica, um sistema de produção poderá ter uma planta de processamento primário (também

chamada de facilidades de produção) de baixa ou elevada complexidade. As plantas simplificadas efetuam apenas a separação gás/óleo/água, enquanto que as mais complexas incluem tratamento e estabilização do óleo, condicionamento e compressão de gás e tratamento de água oleosa, além do tratamento de água para injeção no reservatório, quando for o caso. Num sistema de produção simples a separação de fases é obtida por meio de separadores gravitacionais, conectados em série, que realizam a separação das três fases: gás, óleo e água. O líquido efluente é dirigido a um separador bifásico água - óleo e a água oriunda deste estágio é enviada a outro sistema de separação, que em geral é composto por hidrociclones, seguidos de uma unidade de flotação, sendo destinada posteriormente à injeção ou descarte no mar. Depois que tais etapas de separação são concluídas podem ser necessários tratamentos individuais das fases óleo, gás e água para que tais produtos se enquadrem nos regulamentos e especificações de venda, além da qualidade requerida pela legislação ambiental para a água ser descartada no mar (NUNES, 2005; THOMAS, 2004).

A estrutura de abastecimento de petróleo e derivados interliga, através de várias modalidades de transporte, três pontos distintos: fontes de produção, refinarias e centros de consumo. Destes três pontos, apenas as refinarias podem ter a sua posição definida por estudos logísticos. Os dutos, ou seja, a designação genérica de instalação constituída por tubos ligados entre si destinados à movimentação de petróleo e seus derivados (oleodutos) e gás natural (gasodutos), tornaram-se um meio de transporte preferencial tanto para atender ao abastecimento das refinarias como para suprir a necessidade dos grandes centros consumidores de derivados. Quando um oleoduto é utilizado para transporte de diversos tipos de produtos ele também pode ser chamado de poliduto (OLIVEIRA, OLIVEIRA, 2000; TRANSPORTE DUTOVIÁRIO, 2004).

Os dutos são pontos críticos na logística de todo o processo da indústria petrolífera. Um acidente interrompe o processo, causando prejuízos enormes, transtornos operacionais, contaminações ambientais e exposição de pessoas ao risco de contaminações, incêndios e explosões. Este risco é intensificado quando se considera que os dutos percorrem imensas distâncias por áreas onde estão sujeitos às atuações físico-químicas e as influências do meio, como variações térmicas e

movimentações do solo, e à ação de terceiros (OLIVEIRA; CARVALHO; OLIVEIRA, 2000).

1.1.1 Produtos químicos utilizados na produção de petróleo

Durante as etapas de produção, transferência e estocagem de petróleo são utilizados produtos químicos para aumentar a produção do óleo, auxiliar na separação do óleo da água, controlar a corrosão, prevenir a deposição de parafina, aumentar a fluidez do óleo cru, etc. A atividade de prospecção em reservatórios profundos depende tecnicamente e economicamente do uso de produtos químicos (*oil field chemicals_OFC*), que mantêm o fluxo adequado no poço, evitando a deposição de cera e sais minerais nas conexões, além de auxiliar nas técnicas de recuperação do fluido nos poços e nas unidades de processamento primário (KAPUSTA, 2003).

De 2000 até 2008 houve um aumento de cerca de 50% da produção de barris de petróleo no Brasil, que é acompanhado pelo crescimento das empresas de serviços de petróleo. A maioria destas empresas, nacionais e internacionais, fornece produtos e serviços com uma filosofia de solução tecnológica específicas, que possuem custos elevados e que são protegidos por patentes (ANP, 2009; Baker, 2009).

Os OFC podem ser comercializados individualmente ou em pacotes comerciais, como são chamados, para atender às necessidades das indústrias do ramo petrolífero. Entretanto, na maioria dos casos, são desenvolvidos produtos químicos combinados que desempenham múltiplas funções, associados às tecnologias e sistemas oferecidos ao cliente.

Os principais produtos químicos utilizados são: inibidores de incrustação, inibidores de corrosão, biocidas, desmulsificantes, coagulantes e floculantes, inibidores de parafinas/asfaltenos e antiespumantes (KAPUSTA, 2003).

No Quadro 1, a seguir, é feita uma breve apresentação de alguns produtos químicos, sendo que nos tópicos 1.2 e 1.3 será dada ênfase nos inibidores de corrosão para produção de óleo, objeto de estudo deste trabalho.

Quadro 1 – Os vários tipos de produtos químicos (OFC) e suas aplicações

Produtos químicos	Aplicação e Função	Exemplos	Referências
Biocida	A contaminação por BRS (bactérias redutoras de sulfato), oriundas dos reservatórios, das instalações de mar (<i>offshore</i>), oleodutos e tanques de armazenamento de água produzida e óleo nos terminais de petróleo, leva a formação de sulfeto de hidrogênio (H ₂ S), que gera da corrosão, e, portanto, custos operacionais altos, além de riscos ambientais e para a saúde. Função: Controlar a atividade microbiana pela inibição de seu metabolismo	formaldeído, iodoacetona, succinamida, sulfato de tetra-hidroximetilfosfônico (THPS)	Fink, 2003 Telegdi; Shaban; Ka'ima'n, 2000
inibidor de incrustação ou anti-incrustante	Partículas cristalinas de sulfatos e carbonatos de metais (Ba ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , etc), encontradas em petróleos leves e pesados. Podem se depositar, formando incrustação, que prejudica a produção devido à perda de carga, impede a troca térmica, e sobrecarrega o forno da torre de destilação aumentando a emissão de poluentes. Função: Impedir a deposição (incrustação) de sulfatos e carbonatos de metais	EDTA (ácido etilendiamino-tetracético)	Thomas, 2004 Fink, 2003 Pinto; 2004
Controle de hidratos de gás	Os depósitos causados pela formação dos hidratos (sólidos cristalinos formados por água e gases, como metano e o dióxido de carbono encapsulados). São uma ameaça à indústria do petróleo e gás em linhas de produção e durante a perfuração especialmente em águas profundas. Função: Inibir o crescimento do grão do cristal de hidrato de gás ou impedir a sua aglomeração	metanol glicol (etileno glicol e trietileno glicol)	Kellanda et al. 2006 Khokhar; Gudmundsson; Sloan, 1998

Quadro 1 – Continuação

Produtos químicos	Aplicação e Função	Exemplos	Referências
Dispersantes/ Inibidores de Asfaltenos	A precipitação e a deposição de asfaltenos, agregados de anéis aromáticos, podem ocorrer na superfície das facilidades de produção, nas tubulações do poço e em áreas próximas ao poço por variações de pressão e composição. Estes fenômenos reduzem a produtividade do poço. Função: estabilizar ou solubilizar os asfaltenos em óleo cru	polímeros dispersantes	Amro, 2005; Al-sahhaf; Fahim; Elkilani, 2002; Rocha; Ferreira; Ramos, 2006.
Dispersantes/ inibidores de parafinas	A deposição de parafinas, constituintes do petróleo, é o resultado de seu transporte em ambientes frios. Este fenômeno ocorre ao longo dos dutos conectados às plataformas de mar e terra, diminuindo a produção e causando danos mecânicos nas unidades de operação e equipamento., por exemplo. Função: Impedir a deposição de parafinas	copolímeros de etileno e acetato de vinila (EVA)	Fink, 2003, Santosa; Fernandes; Giuliettib, 2004; Towler; Rebbapragada, 2004
Anti-espumantes	Naturalmente o óleo cru contém gases dissolvidos pela ação da pressão do reservatório. Quando a pressão é reduzida pelas operações de extração estes gases são liberados e espuma pode ser desenvolvida. Função: diminuir a tensão superficial, desestabilizar a bolha, emulsificar e dispersar os gases	misturas de: hidrocarbonetos, poliéteres, silicones, fluorcarbonetos e sólidos dispersos	Fink, 2003
Desemulsificantes	As emulsões, misturas água-óleo, podem provocar problemas nas operações de separação óleo-água, favorecer a solubilização de contaminantes no petróleo, gerando uma carga extra a ser bombeada pelos oleodutos, promovendo a corrosão e erosão dos sistemas. Função: quebrar a emulsão	copolímeros em bloco de oxido de etileno/propileno com solventes aromáticos e/ou alifáticos.	Thomas, 2004

1.2 Inibidores de corrosão

A corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração representa alterações prejudiciais indesejáveis sofridas pelo material, tais como: desgaste, variações químicas ou modificações estruturais (GENTIL, 1987).

Problemas de corrosão podem ocorrer em numerosos sistemas dentro da indústria do petróleo, dentre os quais podemos destacar: instalações de perfuração do poço, unidades de produção de óleo, sistemas de proteção dos dutos, sistemas de resfriamento, tanques de estocagem de óleo, unidades de refino, geradores de vapor e equipamentos de embarcação. Uma das principais formas de ataque é a corrosão provocada pelo dióxido de carbono (CO_2), que induz a acidificação do meio devido a sua dissociação na água, sendo responsável por 60 % das falhas por corrosão encontradas na produção de óleo e gás. Outros destaques são o sulfeto de hidrogênio (H_2S), que se encontra nos fluidos de produção, e o oxigênio presente na água de injeção (FINK, 2003; RODRÍGUEZ-VALDEZ; VILLAMISAR; CASALES; GONZÁLEZ-RODRIGUEZ; MARTÍNEZ-VILLAFANDE; MARTINEZ; GLOSSMAN-MITNIK, 2006).

Os inibidores de corrosão são substâncias que adicionadas ao meio corrosivo objetivam evitar, prevenir ou impedir o desenvolvimento das reações de corrosão, sejam nas fases gasosas, aquosas ou oleosas. A eficiência de proteção oferecida pelos inibidores depende dos metais e ligas bem como da severidade do meio (MAINIER; SILVA, 2004)

1.2.1 Tipos de inibidores de corrosão

Os inibidores de corrosão foram apresentados com sucesso na metade dos anos 60 por R.L.Pearce e Billy Oakes, da Companhia Dow Química, que removiam o dióxido de carbono (CO_2) dos dutos pela introdução de aminas gasosas e

compostos químicos contendo aminas nas plantas de petróleo e gás (ASPERGER, 1992; KADNAR, 1999; OGRETIR; MINÇI; BERKET, 1999).

Existem diferentes classificações para os inibidores em função de sua composição e comportamento. Em relação à composição, ou seja, em função de sua natureza química, eles podem ser classificados como orgânicos ou inorgânicos; já quanto ao comportamento, podem ser: não oxidantes e oxidantes, pois requerem ou não oxigênio dissolvido para manutenção do filme de passivação; anódicos ou catódicos, visto que atuam retardando ou impedindo a reação no anodo ou, no caso do catodo, fornecendo íons metálicos capazes de reagir com a alcalinidade catódica; e os de adsorção, que formam películas protetoras sobre as áreas catódicas ou anódicas (GENTIL, 1987; GROCHOSKI, 2007).

Os compostos orgânicos são de longe os mais eficientes na inibição da corrosão eletroquímica e esta propriedade é atribuída a sua estrutura molecular, a planaridade e a presença de elétrons livres em heteroátomos, importantes características que determinam, dentre outras, a capacidade de adsorção destas moléculas na superfície do metal formando um filme. As moléculas orgânicas protegem a superfície do metal pela formação de um quelato ou um complexo na superfície que constitui o filme aderente desenvolvido. A eficiência do inibidor depende da estabilidade deste quelato ou complexo formado e a efetividade da capacidade de inibição da molécula orgânica dependem da natureza dos substituintes presentes. A molécula do inibidor deve ter centros capazes de formar ligações com a superfície do metal por transferência de elétrons, no qual o metal age como um eletrófilo e o inibidor atua como uma base de Lewis, cujos centros nucleofílicos são átomos de oxigênio e nitrogênio que possuem pares de elétrons livres e disponíveis para serem compartilhados. Em geral, acredita-se que os hidrocarbonetos do petróleo interagem com o filme do inibidor por co-adsorção sobre o filme, aumentando assim a hidrofobicidade do filme e promovendo uma barreira efetiva contra a corrosão (CHETOUANI et al., 2003; LI et al., 1999; MARCO et al., 2002; RODRÍGUEZ-VALDEZ; VILLAMISAR; CASALES; GONZÁLEZ-RODRIGUEZ; MARTÍNEZ-VILLAFANÉ; MARTINEZ; GLOSSMAN-MITNIK, 2006).

Os inibidores de corrosão podem ser líquidos ou sólidos e são constituídos de misturas de formadores e intensificadores de filmes, surfactantes, desemulsificantes, sequestrantes de oxigênio, dentre outros, em um solvente adequado ao sistema a

ser protegido. Muitos componentes inibidores de corrosão são nitrogenados, mas existem outros que contém fósforo, enxofre ou oxigênio na composição. Os tipos de substâncias que são comumente utilizados pela indústria do petróleo encontram-se representados na Figura 2 (OSMAN; EL-GHAZAWY; AL-SABAGH, 2003; SON; MUCKLEROY, 1997; SON; 2004).

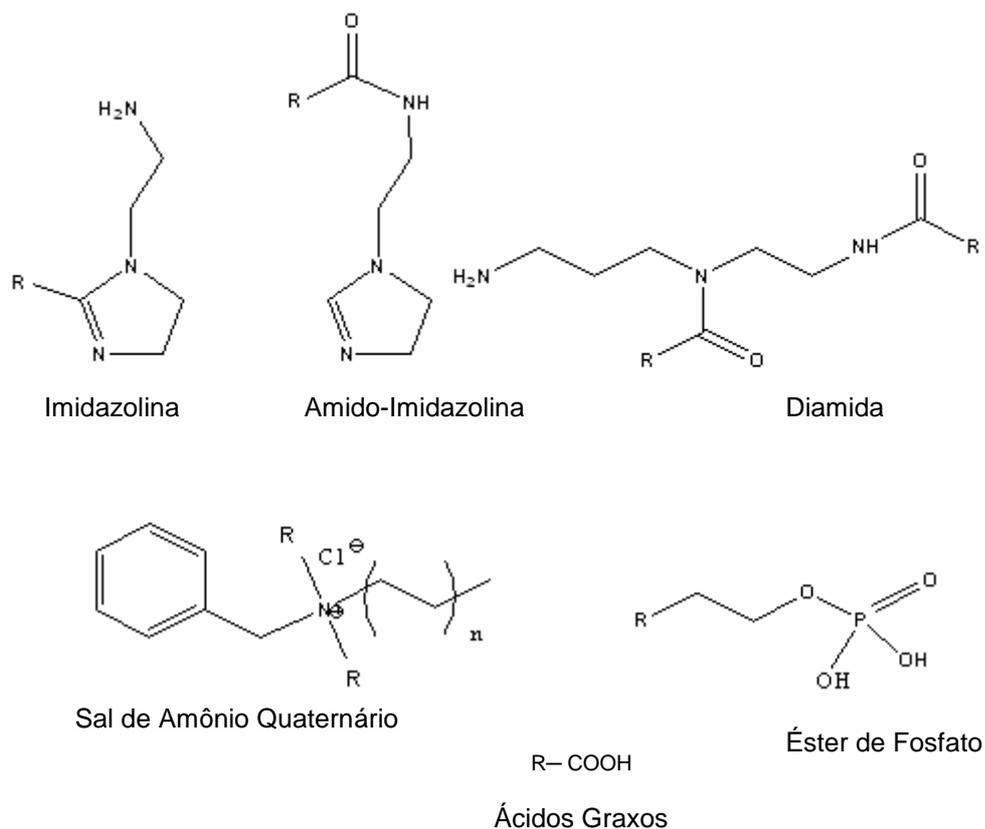


Figura 2 – Tipos de substâncias usados nas formulações de inibidores de corrosão
 Fonte adaptada de: SON, Adelina. J. Pitfalls in monitoring sweet corrosion inhibition

using residual analysis techniques. In: THE NACE ANNUAL CONFERENCE AND CORROSION SHOW, 2004. [S.l.: s.n.], 2004. p. 1-16.

SON, Adelina. J. Developments in the laboratory evaluation of corrosion inhibitors a review. In: THE NACE ANNUAL CONFERENCE AND CORROSION SHOW, 2007. [S.l.: s.n.], 2007. p. 07618\2-07618\29.

1.2.2 Programa de inibição da corrosão

Para definir um programa de inibição de corrosão em um sistema de produção, são necessários vários testes em laboratório visando estabelecer a concentração ótima, a tolerância ou compatibilidade com as mudanças do sistema (variações na quantidade de gás, óleo e água, salinidade, pH, temperatura, etc.), estabilidade da emulsão, o coeficiente de partição e a persistência do filme. O grau de solubilidade do inibidor ativo em um sistema multifásico (que contém gás, água, óleo ou vapor condensado) deve ser estabelecido (MARCO et al., 2002; SON, 2004).

Os inibidores de corrosão podem ser usados continuamente ou em batelada e todos os métodos devem aplicar o inibidor nas áreas problemáticas e manter a proteção de corrosão eficazmente. Quando o tratamento é realizado em batelada o sucesso do tratamento depende da definição precisa da frequência de aplicação. São realizados testes para avaliar a persistência do filme, em geral, através da avaliação da superfície utilizando corpos de prova (MARCO et al., 2002; SON, 2004).

O tipo de inibidor de corrosão aplicado depende de qual sistema será protegido. Para os derivados de petróleo, os inibidores mais utilizados são os ácidos graxos e no caso de produção e transporte de petróleo e gás são utilizados imidazolinias e sais de amônio quaternário em uma proporção variável, em misturas com maior concentração de sais de amônio quaternário para óleo e com a maior concentração de imidazolinias para gás (THOMAS, 2004). O escopo do trabalho está focado nos inibidores de corrosão usados na produção de óleo.

1.2.3 A água produzida e os impactos ambientais causados pelos inibidores de corrosão

1.2.3.1 Água produzida

Sempre que os hidrocarbonetos são produzidos de um reservatório, o fluxo do óleo e do gás é acompanhado por uma fração de água. Em geral, a quantidade de água produzida com gás é relativamente pequena, mas quantidades maiores acompanham normalmente a produção do óleo, podendo até alcançar proporções consideráveis, especialmente em campos de produção de petróleo gigantes e que se aproximam do fim de suas vidas produtivas. A maior parte desta água é natural dos poros das rochas, denominada água de formação, e contém uma variedade de substâncias químicas (STATOIL, 2003).

Para manter as condições de pressão na rocha-reservatório, condição para a migração do petróleo para os poços, principalmente em áreas *offshore*, normalmente é efetuada uma operação de injeção de água nas camadas inferiores do reservatório. Como a água do mar é injetada no interior do reservatório, ocorre a mistura da água do mar e a água de formação, gerando a água produzida (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2002; LIMA *et al*, 2008).

A participação da água produzida no óleo associado durante a produção de um campo de petróleo pode alcançar proporções consideráveis, especialmente em campos de produção de petróleo gigantes e que se aproximam do fim de suas vidas produtivas. Estudos de dados de produção nesta região demonstraram que um campo novo pode produzir de 5 a 15% de volume de água e à medida que a vida econômica deste poço se esgota, essa água pode atingir uma faixa de 75 a 90% v/v. A Figura 3, a seguir, mostra, como exemplo, a produção de petróleo no norte do Oceano Atlântico e o volume de água produzida gerado. Em 20 anos de produção a água passa a ser predominante quando comparada com o óleo (NATURE TECHNOLOGY SOLUTION, 2009).

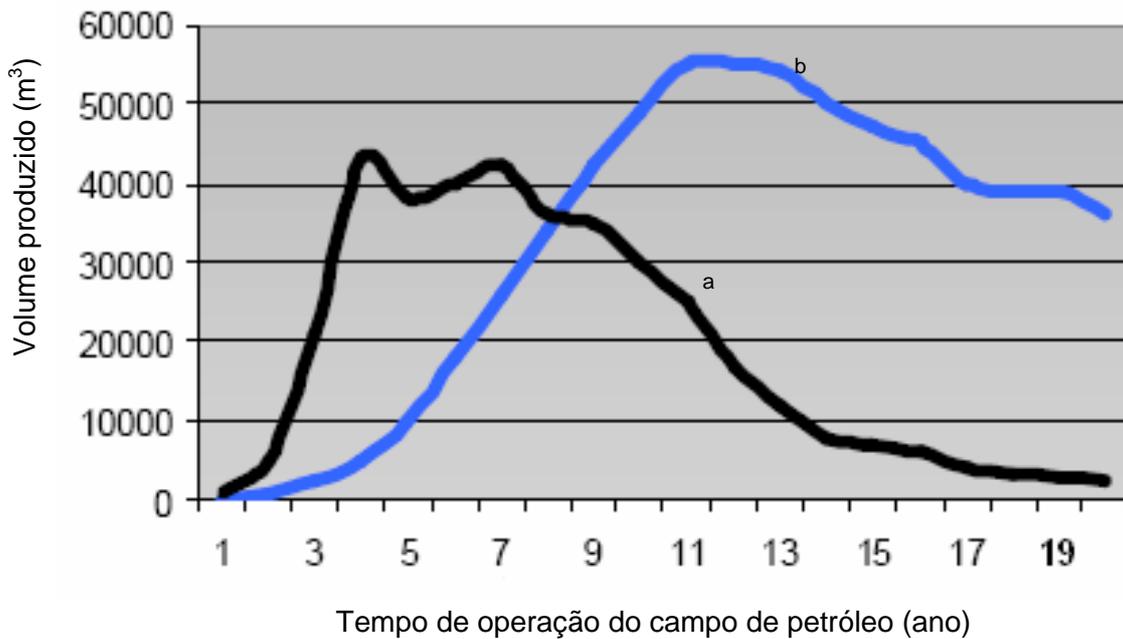


Figura 3 – Participação da água produzida durante a produção de um campo de petróleo no norte do Oceano Atlântico: petróleo (a) e água produzida (b)
 Fonte: NATURE TECHNOLOGY SOLUTION. Introduction to produced water treatment. 18 p. Disponível em: <http://www.naturetechsolution.com/images/introduction_to_produced_water_treatment.pdf>. Acesso em: 09 jun. 2009.

De acordo com a Associação das Indústrias do Petróleo na Noruega, o setor petrolífero tem produzido 0,7 m³ de água por cada metro cúbico de óleo. O volume total atual de 125 milhões de m³ por ano deverá aumentar para cerca de 250 m³ em 2012 no Mar do Norte (STATOIL, 2003).

Na maior região produtora do Brasil, a Bacia de Campos (RJ), responsável por cerca de 70% da produção nacional, pode ser observado um exemplo típico do problema da água produzida excessiva: apesar de ser considerada uma região de exploração recente, produz cerca de 2.000 a 40.000 m³/dia de água, em plataformas *offshore* de óleo, podendo chegar até 10 vezes mais que o volume de óleo extraído (LIMA *et al*, 2008; CAMPOS *et al.*, 2002).

1.2.3.2 Compostos dissolvidos na água produzida

A água de produção, geralmente, contém altos teores de sais e uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos, cuja composição varia durante a vida do campo, e cujo volume tende a crescer à medida que o campo envelhece.

No geral, os componentes da água de produção incluem: minerais dissolvidos oriundos da formação produtora, constituintes oleosos dissolvidos e dispersos, produtos químicos empregados durante o processo de produção, sólidos e gases dissolvidos. Parte desses compostos dissolvidos é bastante refratária aos processos de tratamento convencionais.

Diferentes fatores podem influenciar na quantidade de óleo presente nas águas de produção. Dentre estes fatores, destacam-se a composição do óleo, o pH, a salinidade, a temperatura, a razão água/óleo e o tipo e a quantidade de produtos químicos adicionados durante o processo de produção (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000).

- Compostos inorgânicos

A água produzida possui elevada concentração de sais, podendo apresentar, em sua constituição, diferentes concentrações dos cátions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} , entre outros, dos ânions Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , etc, normalmente expressos em função dos íons cloreto (Cl^-), pois representam 80% da concentração aniônica. Os radionucleotídeos, íons de $\text{K}40$, $\text{U}232$, $\text{Th}226$ e $\text{Ra}228$, também são encontrados na água de produção (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000). A Tabela 1, a seguir, apresenta a concentração média de espécies inorgânicas proveniente de plataformas em operação na Bacia de Campos.

Tabela 1 – Concentração média de espécies inorgânicas na água produzida da
Bacia de Campos (RJ)

Constituinte	Concentração (mg.kg⁻¹)	Constituinte	Concentração (mg.kg⁻¹)
Cl ⁻	29830	Li ⁺	1,6
Na ⁺	19410	Zn ²⁺	0,4
Ca ²⁺	1150	Se ⁴⁺	0,3
Mg ²⁺	520	Cu ²⁺	2,5 x 10 ⁻¹
K ⁺	281	Pb ²⁺	6,0 x 10 ⁻²
Sr ²⁺	150	As ^{3+/5+}	3,0 x 10 ⁻²
NH ₄ ⁺	103	Ni ²⁺	2,0 x 10 ⁻²
S ²⁻	86	Ag ⁺	< 1,0
Ba ²⁺	85	Al ³⁺	< 0,5
B ³⁺	35	Sn ⁴⁺	< 0,1
Cr ³⁺	7,7	F ⁻	< 0,1
SO ₄ ²⁻	6,0	Co ²⁺	< 0,05
Fe ³⁺	5,9	Sb ^{3+/5+}	< 0,05
Cd ²⁺	3,0	Mo ⁶⁺	< 0,05
Mn ²⁺	1,8	CN ⁻	< 0,01

Fonte: LIMA et al., 2008

- Compostos orgânicos

Os compostos orgânicos naturais, presentes nas águas produzidas, podem ser divididos em quatro grupos principais: alifáticos, incluindo os cíclicos conhecidos como naftênicos, aromáticos, polares e ácidos graxos. A quantidade relativa e a distribuição de peso molecular destes compostos variam de poço para poço. Os compostos alifáticos de maior interesse são aqueles mais leves (contendo até 5 carbonos), pois são os mais solúveis em água e contribuem para o total de carbono orgânico volátil. Compostos aromáticos, tais como: benzeno, tolueno, xileno e naftalenos, são relativamente solúveis na água, estando ainda presentes em pequenas quantidades os hidrocarbonetos aromáticos polinucleares de alto peso molecular. Os compostos aromáticos, juntamente com os alifáticos, constituem os chamados hidrocarbonetos da água produzida. Os compostos polares, como os fenóis, também são relativamente solúveis na água. Todavia, como estes compostos estão presentes em pequenas quantidades no petróleo, sua concentração na água produzida é menor do que a dos compostos aromáticos (OLIVEIRA; OLIVEIRA,

2000). Na Tabela 2, está apresentado o teor de diferentes compostos orgânicos presentes nas águas produzidas do Mar do Norte.

Tabela 2 – Teor de compostos orgânicos presentes nas águas produzidas do Mar do Norte

Constituintes	Campo de petróleo ($mg L^{-1}$)		Campo de Gás ($mg L^{-1}$)	
	Típico	Faixa	Típico	Faixa
Alifáticos (<C ₅)	1	0-6	1	0-6
Alifáticos (>C ₅)	5	0-30	10	0-60
Aromáticos (BTEX)	8	0-20	25	0-50
Naftalenos	1,5	0-4	1,5	0-4
Fenóis	5	1-11	5	0-22
Ácidos Graxos	300	30-800	--	--

Fonte: OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000

- Produtos químicos

Conforme já discutido no tópico 1.1.1, o sistema de produção de petróleo necessita utilizar diversos produtos químicos para prevenir ou resolver problemas operacionais. Estes produtos químicos podem se solubilizar na água elevando o nível de toxicidade das águas produzidas e tornando complexo o seu tratamento para posterior descarte.

A Tabela 3, a seguir, apresenta a concentração de alguns produtos químicos presentes nas águas produzidas do Mar do Norte. Cada tipo de sistema de produção é único na necessidade de utilização destes produtos químicos gerando, portanto, uma água produzida com características peculiares. Em geral, as águas oriundas de campos de petróleo possuem os inibidores de incrustação e corrosão em maior quantidade, enquanto que nos campos de gás, o metanol e o glicol representam a maior parcela (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000)

Tabela 3 – Teor de diferentes produtos químicos nas águas produzidas do Mar do Norte

Produto Químico	Campo de petróleo (mg/L)		Campo de Gás (mg/L)	
	Típico	Faixa	Típico	Faixa
Inibidor de Corrosão	4	2-10	4	2-10
Inibidor de Incrustação	10	2-10	-	-
Desemulsificante	1	0-2	-	-
Polieletrólito	2	0-10	-	-
Metanol	-	-	2000	1000-15000
Glicol	-	-	1000	500-2000

Fonte: OLIVEIRA; CARVALHO; OLIVEIRA, 2000.

1.2.3.3 Impacto e Legislação Ambiental

A poluição marinha por petróleo é uma decorrência da crescente demanda de energia experimentada pela nossa civilização e pela elevada participação dos derivados de petróleo na atual matriz energética. Na maioria dos casos, esta poluição é de caráter crônico e tem se agravado de forma sistemática ou acidental com a extração de petróleo em unidades de produção e transporte marítimo de elevados volumes de petróleo e derivado (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000).

Em relação aos efluentes gerados pelas atividades de exploração e produção é possível considerar a água produzida o principal deles. Fluidos de perfuração, emulsões oleosas, dentre outros efluentes envolvidos, contribuem, em volume, apenas com uma pequena parcela destes rejeitos, sendo a água produzida responsável pela maior parcela (FALLER, 2006)

Em 1989, estimou-se o descarte de cerca de 90000 toneladas de produtos químicos na água produzida mundial. No Brasil, em 1998, um volume estimado de $9,3 \times 10^9$ litros de água de produção foi liberado no mar por 7 plataformas fixadas na Bacia de Campos (MCCORMACK et al, 2001; VEGUERIA et al., 2002).

A Petrobras, maior produtora de petróleo no Brasil, manipula atualmente, mais de 3 milhões de barris por dia (cerca de 480 trilhões de litros) de água, entre injeção, reinjeção e produção. A crescente consciência ecológica e um rigor, cada

vez maior, da legislação ambiental tem levado a Petrobras a buscar alternativas para esse descarte, como a reinjeção no reservatório e o descarte em subsuperfície. A opção mais utilizada nas unidades da Petrobras para destino da água é o descarte, seja em superfície, principalmente no oceano, seja em subsuperfície, em formações não produtoras (SOUZA; FURTADO, 2006)

O impacto ambiental provocado pelo descarte da água produzida, é geralmente avaliado pela toxicidade dos constituintes e pela quantidade de compostos inorgânicos e orgânicos presentes. Estes últimos são considerados prioritários e, em geral, reduzir o risco ambiental está associado a reduzir a quantidade de óleo disperso. Os produtos químicos usados na produção são a maioria em relação aos componentes naturais do petróleo presentes na água produzida e a maior contribuição é dos inibidores de corrosão que representam 82% para o risco ambiental, conforme apresentado no gráfico da Figura 4 (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000)

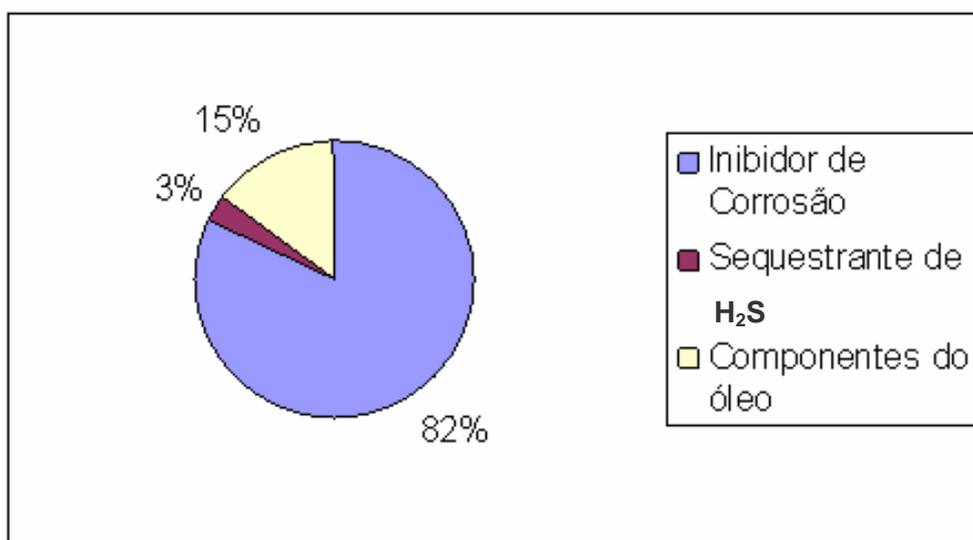


Figura 4 – Contribuição dos componentes da água produzida no risco ambiental
Fonte: KNUDSEN, B; SKJERVE, S.; FROST, T.K; GANGSTAD, A. Implementation of environmentally friendly corrosion inhibitor at the Stafjord Field. In: SPE INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEALTH, SAFETY, AND ENVIRONMENT IN OIL AND GAS EXPLORATION AND PRODUCTION, 2006, Abu Dhabi: Richardson: Society of petroleum Engineers, 2006. p. Não paginado.

O descarte no mar está regulamentado pela resolução 393/2007 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), sendo o teor de óleos e graxas (TOG) a principal característica de controle, que deverá obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L. As empresas operadoras de plataformas devem realizar monitoramento semestral da água produzida descartada das plataformas para identificar e quantificar a presença de diversos contaminantes, dentre eles, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). No prazo de um ano, a indústria petrolífera deverá apresentar ao CONAMA, proposta de metas de redução do teor de óleos e graxas no descarte de água produzida (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2007).

Os regulamentos de governos internacionais como a Comissão de Paris e Oslo (OSPAR) e a Convenção de Paris para prevenção de poluição marinha nos oceanos Ártico e Atlântico Nordeste (PARCOM), definiram níveis químicos permissíveis de descarga para os produtos químicos de produção de petróleo devido aos efeitos biológicos adversos dos excessos e resultados de toxicidade em algas do tipo *Isochrysis sp* (Tahiti) expostas a dois inibidores frequentemente utilizados no Mar do Norte. Os estudos revelaram que a Dose Letal (DL_{50}), ou seja, a dose de uma substância que provoca a morte de 50% de um grupo de animais quando administrada pela mesma via (exceto pulmonar), para um dos inibidores de corrosão foi de $1,08 \text{ mg.kg}^{-1}$, sendo é menor do que o valor para um tóxico de referência ($1,22 \text{ mg.kg}^{-1}$), o cromo hexavalente. Já para o outro inibidor a dose foi de $1,31 \text{ mg.kg}^{-1}$ (EVANS et al., 1994; SON; 2007).

Os efeitos potencialmente negativos dos inibidores de corrosão no ambiente marinho também foram indicados por Schimitt (2003), onde uma concentração de 1 a 10 mg.kg^{-1} já era suficiente para atingir a LC_{50} , ou seja, concentração letal a 50% da população (neste caso algas, crustáceos e peixes) exposta ao produto.

Com o objetivo de atender aos limites da legislação ambiental vigente em seus países para descarte na água do mar, tem sido desenvolvidas e implantadas tecnologias de tratamento das águas para remoção de compostos dispersos e dissolvidos, sejam eles orgânicos ou inorgânicos (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000).

Monitorar a concentração dos componentes da água produzida, principalmente os inibidores de corrosão que contribui grandemente para o TOG, é muito importante para enquadrá-la nos limites especificados pelas leis.

1.3 Inibidores de corrosão: sais de amônio quaternário

Os filmes sobre os metais formados pelas aminas e seus sais são os mais efetivos na proteção contra corrosão e por isso, os sais de amônio quaternário têm sido extensamente estudados contra a corrosão do aço-carbono em ambientes ácidos (MIGAHED; MOHAMED; AL-SABAGH, 2003).

Os sais de amônio quaternário são compostos com características surfactantes, ou seja, possuem atividade na superfície entre duas fases, tais como ar-água, óleo-água, e na superfície. Tais compostos caracterizam-se por possuir duas regiões distintas na mesma molécula: uma região polar (hidrofílica) e outra região não polar (hidrofóbica). Nos surfactantes catiônicos, os cátions da molécula são a espécie tensoativa. O brometo de hexadecil-trimetil amônio, conhecido como brometo de cetil-trimetil amônio, cuja estrutura química está ilustrada na Figura 5, é um bom exemplo desta natureza ambígua dos compostos tensoativos. Este apresenta uma longa cadeia alquílica ligada covalentemente a um nitrogênio tetravalente (MINATTI, 1999).

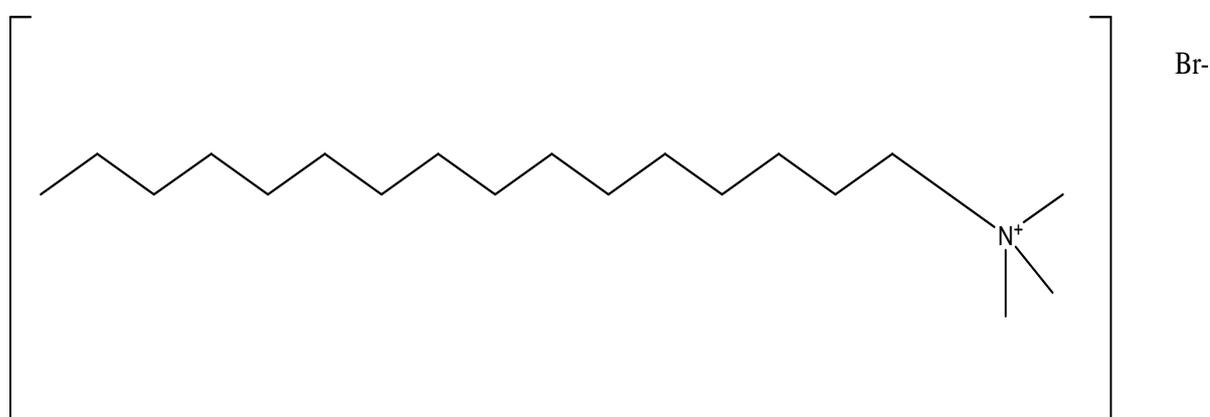


Figura 5 – Estrutura molecular do brometo de hexadecil-trimetil amônio

Os sais de amônio quaternário formam filmes não permeáveis que funcionam como uma barreira entre a superfície do metal e o fluido presente no ambiente devido à ligação entre o par de elétrons livres do nitrogênio e o metal. A Figura 6 ilustra o processo de formação da camada protetora, com a adsorção das moléculas sobre a superfície do metal através da porção hidrofílica e a cadeia hidrofóbica sendo orientada para fora da superfície (MIGAHED; MOHAMED; AL-SABAGH, 2003; SON; MUCKLEROY, 1997).

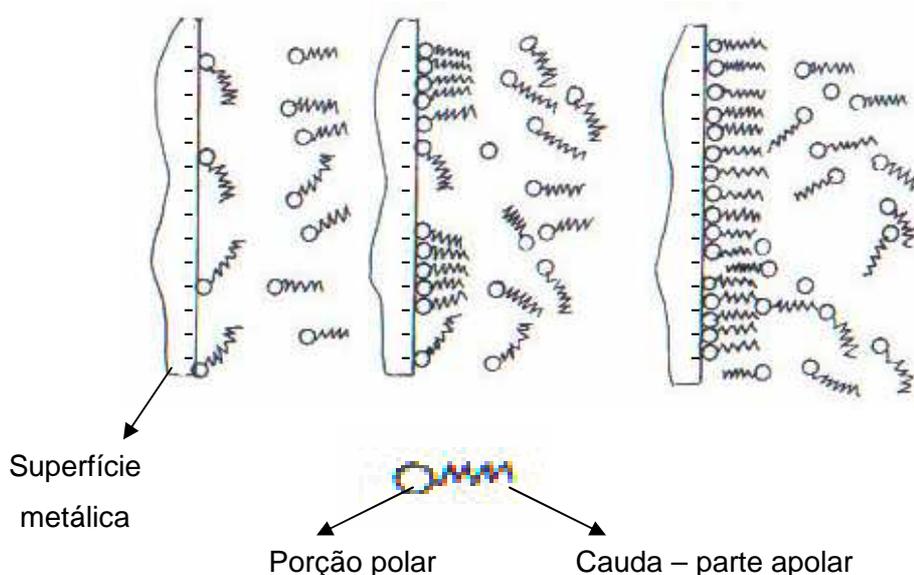


Figura 6 – Esquema de formação do filme de um surfactante catiônico

Fonte adaptada de: OSMAN, M.M.; EL-GHAZAWY, R. A.; AL-SABAGH, A. M. Corrosion inhibitors of some surfactants derived from maleic-oleic acid adduct on mild steel in 1 M H_2SO_4 . *Materials Chemistry and Physics*, n. 80, p. 55-62, 2003.

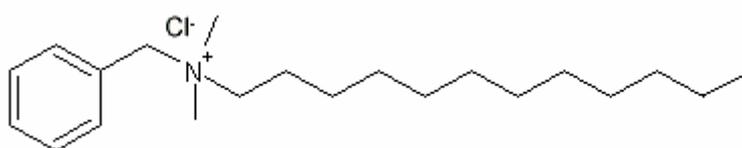
1.3.1 Propriedades físico-químicas

Em termos de estrutura molecular, estudos têm demonstrado a relação entre as propriedades inibitórias de surfactantes orgânicos, como os sais de amônio quaternário, e seu caráter hidrofóbico. A efetividade da inibição aumenta regularmente com o aumento do comprimento da cadeia alquílica, devido ao

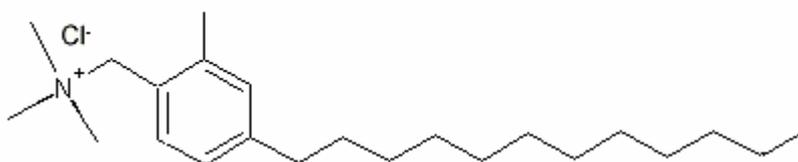
aumento da hidrofobicidade. Como na formação da monocamada de filme do surfactante, a cadeia hidrofóbica é orientada para fora, quanto maior seu tamanho, mais espessa e, portanto, mais efetiva é ação da barreira protetora, devido à distância gerada entre o metal e o fluido que passa. (OSMAN; EL-GHAZAWY; AL-SABAGH, 2003; VASUDEVAN; MURALIDHARAN; ALWARAPPAN; IYER, 1995; MIGAHED; MOHAMED; AL-SABAGH, 2003; SON; MUCKLEROY, 1997; MCMAHOW, 1991).

A estrutura molecular dos sais de amônio quaternário apresenta um nitrogênio carregado positivamente (N^+), esta carga formada potencializa a atração eletrostática e induz a cargas negativas na superfície do ferro (SALEH, ATIA, 2006)

O desenvolvimento de formulações comerciais de inibidores de corrosão é baseado em duas considerações: a primeira é que as espécies inibidoras devem ser sintetizadas convencionalmente a partir de materiais relativamente baratos; e a segunda é que elas devem conter um composto que apresente um átomo com uma nuvem de elétrons, tais como nos anéis aromáticos. A efetividade da inibição aumenta à medida que se aumenta o número de núcleos aromáticos. A Figura 7 representa a estrutura molecular de alguns inibidores de corrosão presentes em formulações comerciais (PATRU; PREDA, 2005; NEGM, ZAKI, 2007).



7(a)



7(b)

Figura 7 – Estrutura molecular do cloreto de benzil-dodecil-dimetil amônio (a) e do cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio (b)

A polaridade é uma importante característica que precisa ser considerada nos inibidores de corrosão. Os haletos são os mais efetivos derivados, pois aumentam a tendência da inibição dos íons positivos dos sais de amônio quaternário pelo efeito sinérgico (SCHWEINSBERG; ASHWORTH, 1988). De acordo com Driver e Meakins (1974), a explicação deste efeito sobre a inibição da corrosão, pode ser atribuída à adsorção dos íons positivamente carregados do sal à superfície do metal, acompanhado pela co-adsorção dos íons do brometo, por exemplo, levando a uma neutralização de cargas mais efetiva.

Quanto à solubilidade, a escolha de se usar um componente solúvel ou dispersível em água, solúvel em óleo depende da relação de óleo/gás/água no líquido da produção. Os sais de amônio quaternário são em geral de solúveis a dispersíveis em água e se dissociam em soluções aquosas produzindo ânions e cátions. A Tabela 4 apresenta outras propriedades de alguns inibidores de corrosão incluindo os sais de amônio quaternário (POPOVA; CHRISTOV; VASILEV, 2007; SON; 2004).

Tabela 4 – Propriedades de inibidores de corrosão tipicamente usados na produção de óleo

Nome Genérico	% de Partição água/óleo	Temperatura de Estabilidade (°C)	% de Solubilidade em óleo
Amidas Graxas	1-10	260-380	90-99
Imidazolinas	5-20	380-500	80-95
Compostos sais de amônio quaternário	40-100	200-300	60-70
Ésteres de Fosfato	5-60	180-220	40-95

Fonte: KAPUSTA; BERG; PLACE, 2003.

1.4 Técnicas de análise

A medida da concentração dos inibidores de corrosão é rotineiramente executada pela indústria do petróleo e gás, principalmente na produção e transporte dos fluidos produzidos. Os sais de amônio quaternário têm um interesse especial, pois podem funcionar como surfactante, inibidor de corrosão e biocida. Muitas técnicas de análise da concentração residual publicadas na literatura são desenvolvidas para os sais de amônio quaternário e atualmente têm sido aplicadas rotineiramente na análise de amostras. A concentração do inibidor de corrosão é calculada e expressa em termos do conteúdo de sal de amônio quaternário (COSSAR, 1993; SON, 2007).

A determinação com exatidão da concentração residual de inibidor de corrosão na água produzida está diretamente correlacionada com os seguintes aspectos:

- A análise de inibidor de corrosão residual confirma se o transporte do inibidor e a proteção dos sistemas estão ocorrendo de forma adequada nas operações de perfuração, produção, processamento, transportes através dos dutos e refino (SON, 2007).

- A efetividade do programa de inibição geralmente é monitorada por sensores, corrosão de corpos de prova e o aumento da concentração de ferro na água. Na ausência de um programa de monitoramento eficaz, ou associado a ele, a análise do inibidor residual pode definir ajustes dos níveis de tratamento para impedir problemas de corrosão ou recolocação de peças caras. Esta prática tem resultado em diminuição de custos de tratamento e manutenção (SON, 2007).

- A monitoração exata de concentrações residuais do inibidor é muito importante nos sistemas onde o volume da água é desconhecido ou é altamente variável. Os dutos que transportam o gás contendo vapor d'água são os exemplos principais onde o volume da água é desconhecido e é altamente variável. A corrosão mais severa ocorre nos pontos baixos onde a água acumula e normalmente são locais inacessíveis para monitorar com corpos de prova. Neste caso, a monitoração freqüente da concentração do inibidor na água é o método mais simples, e, as vezes, o único método usado para averiguar se a linha está sendo protegida.

Mudanças na taxa de corrosão podem ser freqüentemente correlacionadas diretamente com a concentração do inibidor na fase aquosa (FORTENBERRY et al., 1993).

- Os sistemas multifásicos, onde a condensação da água e/ou do hidrocarboneto ocorre, são mais difíceis de proteger contra corrosão. Assim monitorar a concentração do inibidor de corrosão é muito importante (SON, 2007).

- A determinação correta de inibidor de corrosão em baixas concentrações, principalmente em ambientes marinhos sensíveis como Golfo do México e Mar do Norte, dentre outros, é exigida por regulamentações governamentais, visando garantir níveis seguros dos aditivos químicos na água produzida descartada, evitando assim efeitos biológicos adversos possíveis, conforme já discutido no tópico 1.2.3.3 (SON, 2007).

Nos campos de produção, o número de pessoas disponíveis para execução das atividades, a experiência técnica e a proximidade com os laboratórios são fatores adicionais que devem ser considerados. Trabalhos com métodos cromatográficos e espectrofotométricos para análises de inibidores de corrosão em água, utilizados nos campos de produção, têm sido publicados. A escolha do método analítico depende da velocidade, exatidão, sensibilidade e seletividade requeridas. O custo de alguns instrumentos, como os de cromatografia líquida de alta resolução, limita seus usos a laboratórios dificultando assim a análise em linha. Outros laboratórios utilizam métodos menos onerosos como os espectroscópicos e os métodos clássicos baseados na complexação com corante, o que aumenta o tempo de análise, e possuem elevado erro associado (SON; CHAKRAVARTY, 1996; SON, 2004).

1.4.1 Experimentos de partição

No desenvolvimento de métodos de análise dos inibidores de corrosão é importante conhecer não somente o seu mecanismo de ação e o meio químico, como também suas propriedades físico-químicas como a solubilidade e o coeficiente de partição, pois os componentes da formulação estarão em concentrações distintas

nas diferentes fases. O grau de solubilidade dos componentes ativos do inibidor de corrosão na fase aquosa em um sistema multifásico, por exemplo, aliada às características de partição, devem ser estabelecidos, pois dependendo do fluido produzido (gás, óleo, vapor condensado e água) as concentrações ótimas de inibidor de corrosão para adequada proteção do sistema serão distintas. Em função de sua solubilidade, os inibidores de corrosão podem ser classificados em solúveis em óleo, solúveis em água e dispersíveis em água (SON; CHAKRAVARTY,1996; SON, 2004a, 2007b).

O efeito da salinidade também é investigado visando determinar se a ocorrência de aumentos repentinos na concentração de sal (*kicks*) nos poços, principalmente nos novos, durante a produção afetarão a partição do inibidor da corrosão entre o condensado e a fase aquosa. Frequentemente, a salinidade diminui a solubilidade do inibidor de corrosão. Novamente, cada fase é analisada para garantir a inibição suficiente da corrosão. Outros ensaios podem ser realizados em função das características do seu sistema e do programa de inibição da corrosão utilizado.

A partição em água é função, além da salinidade, de uma série de outras variáveis, como teor de água no óleo, temperatura e pH (KAPUSTA; BERG; PLACE, 2003).

Pesquisadores têm apresentado, nas edições de periódicos ambientais de grande importância, considerações com relação ao uso e descarte de surfactantes, como os inibidores de corrosão do tipo sais de amônio quaternário e imidazolinás, em unidades marítimas, e sobre a dificuldade de se obter valores de confiáveis dos coeficientes de partição octanol-água ($\log K_{ow}$ ou P_{ow} ¹), frequentemente utilizados em modelos de avaliação de riscos ambientais. Estes coeficientes utilizam parâmetros como biodegradação, bioacumulação e biomagnificação em ambientes marinho. Os surfactantes possuem uma propriedade intrínseca de se adsorver nas superfícies e se acumular na interface entre as fases de estudo, comprometendo assim os resultados das análises (MCWILLIAMS; PAYNE, 2001).

¹ K_{ow} é definido como a relação da concentração em equilíbrio de um contaminante orgânico na fase octanol em relação à concentração do contaminante na fase aquosa. É uma medida que define a hidrofobicidade de um composto orgânico e é um parâmetro comumente utilizado na área ambiental. (D'ÁGOSTINHO; Adriana; FLUES, Marlene, 2006)

1.4.2 Métodos espectroscópicos

1.4.2.1 Espectrometria de absorção no visível

Técnicas analíticas baseadas no desenvolvimento de cor, utilizando alaranjado de metila, azul de bromofenol ou púrpura de bromocresol, por exemplo, são rotineiramente empregadas em muitos laboratórios devido à facilidade do procedimento, baixos custos e qualificação pessoal com mínimo de treinamento. Na indústria do petróleo estes métodos são chamados de complexação (*Dye Transfer*) (SON, 2007)

Estes métodos estão baseados na reação de um agente surfactante catiônico com a forma básica de muitos corantes ou indicadores ácido-base formando sais ou complexos coloridos. O complexo formado é relativamente não polar e pode ser extraído em um solvente não polar como clorofórmio. O complexo normalmente mantém as características de absorção no espectro visível (700 – 400 nm) do indicador ácido-base original. Se a lei de Lambert-Beer for obedecida em uma escala satisfatória com relação às concentrações, mesmo ocorrendo um deslocamento das bandas, os espectros de absorção podem ser usados para a análise quantitativa do complexo. Para as medidas de absorção espectroscópicas são utilizados equipamentos denominados espectrofotômetros (FORTENBERRY et al., 1993)

A aplicabilidade do método de complexação foi ser exemplificada por Son e Muckleroy (1997) ao estudarem o comportamento de dois inibidores de corrosão dispersíveis em água em um sistema de produção marítima. Foram monitoradas a fase aquosa salina e o condensado através da formação de um complexo azul a partir da reação entre o surfactante ativo no inibidor de corrosão e o corante azul de bromofenol. O complexo não polar formado foi identificado diretamente no condensado. E na fase aquosa, primeiro foi realizada a extração com tolueno e posteriormente a identificação. O comprimento de onda de análise foi 600 nm, visto que o condensado absorvia intensamente na região espectral do ultravioleta (200 – 380 nm), conforme apresentado a seguir na Figura 8.

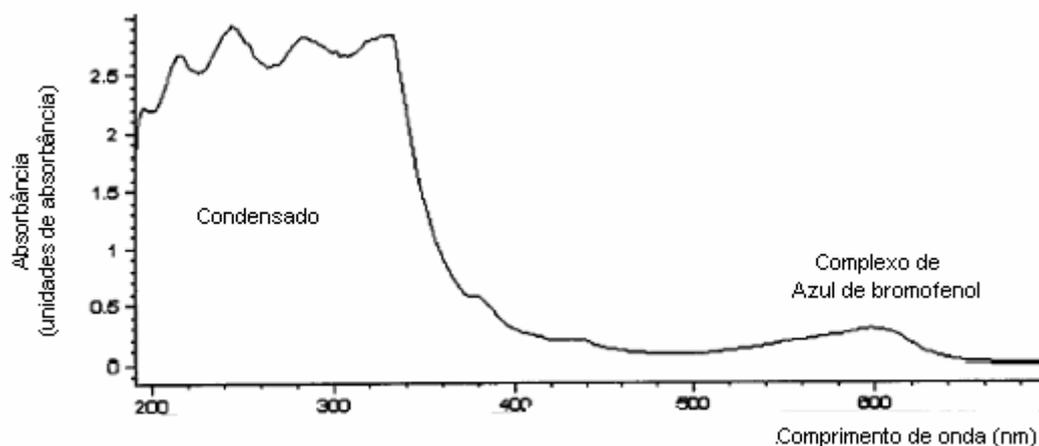


Figura 8 – Espectro ultravioleta-visível de um inibidor de corrosão residual no condensado

Fonte: SON, A. J; MUCKLEROY, B. S. Technical considerations in the analysis for residual concentrations of corrosion inhibitors. In: THE NACE ANNUAL CONFERENCE AND CORROSION SHOW, 1997. [S.l.: s.n.], 1997. p. 257\2-257\17.

Skadhauge e Fogh apud Son (2007) no início da década de 50 descobriram que a reação entre sais de amônio quaternário com púrpura de bromocresol forma um complexo azul que pode ser identificado pela espectrometria de absorção no visível em 620 nm. Ainda para análise de sais de amônio quaternário, Fortenberry et al. (1993) utilizaram o alaranjado de metila, para formação de um complexo que absorve em 415 nm. Contudo, a preparação da amostra envolvia muitos passos, como filtração, mistura com solução tampão, ajuste de pH e extração. Além disso, compostos interferentes contendo aminas, como biocidas, que absorvem na região espectral de interesse, alteram os resultados; alguns sais de amônio quaternário possuem tendência em se aderir na superfície dos vidros, argilas e em ferro precipitado induzindo a erros analíticos e os resultados das análises são muito dependentes da composição química da água em estudo.

1.4.2.2 Espectrometria de absorção no ultravioleta (UV)

A caracterização por espectrometria de absorção no ultravioleta (UV) de diversos agentes surfactantes, apresentada por Izawa apud Son (2007), foi extremamente importante para o desenvolvimento de métodos de análise de inibidores de corrosão. Foram publicados os comprimentos de onda do máximo de absorção de surfactantes catiônicos, como os haletos de alquil-piridínio (259,5 nm) e cloreto de alquil-benzil-dimetil amônio (263 nm), dois componentes comuns na formulação de inibidores de corrosão solúveis em água.

Um estudo comparativo entre absorção no UV e a complexação para verificação da absorção no visível foi realizado por Fortenberry et al. (1993) para analisar a água produzida de seis dutos de várias áreas dos Estados Unidos que foram tratados com inibidor de corrosão do tipo solúveis em água. A escolha dos sais de amônio quaternário como alvo de estudo foi devido a sua alta solubilidade em água e a presença em quase todas as formulações de inibidores de corrosão, sendo o principal componente monitorado para quantificar a concentração residual na saída dos dutos. Foram preparadas soluções salinas contendo padrões dos inibidores para construção de uma curva de calibração para comparação com as amostras de concentração desconhecida. As mesmas amostras foram analisadas utilizando o método de complexação com alaranjado de metila. Os resultados revelaram que:

- Os procedimentos de preparo de amostra são muito mais simples por absorção no UV, pois se limitam usualmente à filtração para remover materiais coloidais, enquanto que a complexação envolve a preparação de complexos com os agentes ativos dos inibidores de corrosão;
- Interferentes, como o ácido dodecil-benzeno-sulfônico e derivados, que possam apresentar picos de absorbância, comuns ao analito de interesse, podem ser subtraídos do espectro pela utilização do programa do equipamento ou através das técnicas de calibração multivariada enquanto que nos métodos complexação este problema não pode ser resolvido.

- Em alguns casos a acidificação da amostra é um procedimento adotado para evitar a precipitação de compostos de ferro, como hidróxido ferroso ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) ou sulfeto ferroso (FeS), exceto quando estão presentes na amostra substâncias muito sensíveis as variações de pH.

- O sucesso da aplicabilidade está no fato dos compostos sais de amônio quaternário apresentarem um máximo de absorbância no comprimento de onda 268 nm, o qual é considerado um comprimento elevado em relação a absorbância da água produzida.

- Devido ao elevado nível de exatidão, em relação a técnica de espectrometria de absorção no visível (complexação), o monitoramento de inibidores de corrosão por absorção no UV possui um alto grau de confiabilidade. A Tabela 5, a seguir, apresenta os dados de análise pelas técnicas de UV e complexação de amostras de água coletadas dos seis dutos por vários dias. Comparando-se com a concentração de inibidor injetada é possível verificar que o UV fornece medidas muito mais exatas da quantidade de inibidor de corrosão que é carregado pela água.

Brost, Rexach e Winslow (1991) descreveram a utilidade da calibração multivariada em experimentos espectroscópicos como as análises de absorção na região do ultravioleta de inibidores de corrosão e de deposição de asfaltenos. Para análise de água produzida, a complexidade da mistura limita encontrar um comprimento de onda que seja seletivo ao composto químico de interesse. Para estes casos, as técnicas convencionais de calibração univariável frequentemente fornecem grandes erros, mesmo com o pré-tratamento da amostra para eliminação de interferentes. A aplicabilidade das técnicas de calibração multivariada tem aumentado a seletividade da espectroscopia de absorção, pois é possível determinar um ou mais componentes de uma mistura complexa, mesmo se suas bandas de absorção sejam fracas ou sobrepostas.

Tabela 5 – Inibidor de corrosão residual por complexação e espectrometria de absorção no ultravioleta (UV)

<i>Duto</i>	<i>Volume Diário de Produção</i>		<i>Taxa de Injeção do Inibidor de corrosão (mg.kg⁻¹)</i>	<i>Concentração de Inibidor de Corrosão Residual</i>	
	<i>Óleo (m³)</i>	<i>Água (m³)</i>		<i>Complexação (mg.kg⁻¹)</i>	<i>UV (mg.kg⁻¹)</i>
1	5,09	413,84	28	33	31
2	6,36	214,63	13	9	14
3	3,18	9,86	176	13	102
			176	37	125
			171	18	85
4	3,82	12,24	64	4	27
			69	4	24
			66	3	18
5	4,77	15,26	43	1	20
			46	1	10
			42	1	11
6	1092,08	2,70	173	15	122
			173	15	93
			167	16	91

Fonte: FORTENBERRY; GRAHMANN; MILLER; SON, 1993.

1.4.2.3 Espectrometria de Fluorescência no ultravioleta (UV)

A espectrometria de fluorescência no UV foi apresentada como uma alternativa de medida direta e contínua da concentração de inibidores de corrosão em uma corrente de água. Mesmo em concentrações muito baixas a intensidade da emissão é diretamente proporcional à concentração devido a grande sensibilidade da técnica, conferindo à fluorescência a característica de método quantitativo.

Gatlin (1977) realizou estudos com um inibidor de corrosão contendo um sal quaternário de amônio misturado a um líquido orgânico sequestrante de oxigênio. Ambas as soluções de laboratório e de campo foram preparadas com água salgada sintética. O sal quaternário de amônio foi a espécie fluorescente monitorada entre os comprimentos de onda de excitação e emissão entre 315-335 e 380-410 nm, respectivamente para cada tipo de amostra. Utilizou-se um espectrofluorímetro

adaptado para amostragem contínua através de um compartimento de tubulações de entrada e saída para onde o fluxo era bombeado.

Segundo Guilbault (1990), no caso dos inibidores de corrosão do tipo imidazolinás a espectroscopia de fluorescência envolve a complexação com fluorescamina (marcador fluorescente) e a detecção utiliza os comprimentos de onda 275-280 nm e 460-490 nm de excitação e emissão, respectivamente. Dependendo do tipo de imidazolina e da amostra matriz, o ajuste de 390 ± 5 nm de excitação fornece sinais mais intensos e finos.

Son e Chakravarty (1996) realizaram um estudo comparativo entre as técnicas de espectrometria de absorção no ultravioleta (UV) e fluorescência testando 3 diferentes formulações de inibidores de corrosão do tipo sais de amônio quaternário. Os resultados revelaram que a espectrometria de fluorescência é o método mais apropriado para baixas concentrações. Além disso, os dados apresentados a seguir na Tabela 6, abordam os estudos de contaminação com sais e surfactantes sulfonados, indicam que a salinidade introduz um erro em ambas as técnicas, pois quanto mais alta a salinidade maior o erro associado; os erros medidos são pequenos com a utilização da fluorescência, pois os métodos por fluorescência são mais acurados para baixas concentrações, mesmo elevando-se o teor de sais dissolvidos. A presença de ácido dodecil-benzeno-sulfônico promove um aumento significativo do erro já que o contaminante absorve na região do UV em função das duplas ligações que possui.

O trabalho de Son e Chakravarty (1996) além de demonstrar as vantagens do uso da espectrometria de fluorescência para análises da concentração residual de inibidor de corrosão, apresentou o modo automatizado, através de um carrossel, da técnica como uma alternativa simples e rápida para as análises de inibidores de corrosão nos próprios campos de produção, que em média solicitavam a análise de 50 amostras por dia.

Tabela 6 – Comparação entre as técnicas de espectrometria de absorção no UV e fluorescência na quantificação de inibidor de corrosão na presença de sais e ácido dodecil-benzeno-sulfônico

Efeito da Salinidade					
Amostra/Água salgada sintética	Inibidor de corrosão (mg.kg⁻¹)	Resultados UV (mg.kg⁻¹)	Erro (%)	Resultados Fluorescência (mg.kg⁻¹)	Erro (%)
C/AA	10	7,11	-28,90	10,38	+3,75
C/AA	25	25,50	+2,00	24,30	-2,80
C/BB	10	6,15	-38,50	9,54	-4,60
C/BB	25	22,25	+11,00	18,30	-27,88
D/AA	10	7,15	-28,50	9,91	-0,90
D/AA	25	24,19	-3,24	22,55	-9,80
D/BB	10	7,50	-25,00	8,22	-17,80
D/BB	25	21,40	-14,40	22,15	-11,40
E/AA	10	9,48	-5,20	9,93	-0,70
E/AA	25	23,59	-5,64	24,49	-2,04
E/BB	10	7,82	-21,80	9,98	-0,20
E/BB	25	20,19	-19,24	21,14	-15,44
Efeito do DDBA (100 mg.kg ⁻¹)					
C	25	50,30	+101,20	26,67	+6,68
D	25	34,73	+38,20	26,18	+4,72
E	25	48,56	+94,24	26,72	+6,88
Peso (gramas) por litro de água salgada sintética					
Componente	AA		BB		
NaCl	22,25		96,57		
Na ₂ SO ₄	0,08				
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,34		2,30		
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,94		1,90		
Densidade Específica, 15,56°C	1,0168		1,0682		

C - inibidor C

D – inibidor D

E – inibidor E

Legenda:

AA – Água salgada sintética tipo A

BB – Água salgada sintética tipo B

DDBA – Ácido Dodecil-benzeno-sulfônico

Fonte: SON; CHAKRAVARTY,1996.

Os resultados foram validados através da análise, pelo método de complexação e fluorescência de várias amostras de diferentes locais produtores,

que utilizam programas de inibição da corrosão distintos. A avaliação do desvio padrão, cujos dados encontram-se na Tabela 7, foi importante para verificar a reprodutibilidade dos dois métodos. Através da análise de 14 amostras, em triplicata, observou-se que os valores de desvio-padrão para o método de fluorescência (0 a 24,66) são muito menores comparados com o método de complexação (0,58 a 105,73). Os experimentos realizados foram importantes para demonstrar que a espectroscopia de fluorescência é um método capaz de analisar um grande número de amostras em um tempo razoável, gerar resultados confiáveis, visto que minimiza erros humanos devido a inúmeros passos da complexação, e eliminar riscos ambientais e de segurança (manipulação de solventes).

Tabela 7 – Comparativo da reprodutibilidade relativa das técnicas de espectrometria de absorção no visível e fluorescência na quantificação de inibidores de corrosão

Amostra	Complexação ($mg.kg^{-1}$)				Fluorescência ($mg.kg^{-1}$)			
	1	2	3	Desvio padrão	1	2	3	Desvio padrão
1	350	325	435	57,66	340	343	337	11,93
2	612	590	600	11,02	540	519	533	10,69
3	512	475	444	34,04	410	415	455	24,66
4	544	488	500	29,48	435	434	426	4,93
5	481	500	512	15,63	429	428	419	5,51
6	481	550	481	39,64	405	415	381	12,06
7	544	563	644	53,11	475	492	474	10,12
8	115	116	115	0,58	69	69	71	1,15
9	963	1150	971	105,73	1173	1160	1162	7,00
10	412	462	438	25,01	276	287	282	5,51
11	475	481	452	23,28	431	465	452	17,18
12	488	535	591	51,57	428	457	450	15,13
13	110	125	144	13,05	74	81	89	3,79
14	26	15	7	5,86	2	2	2	0,00

Nota: Inibidor de Corrosão E foi usado para estudo

Fonte: SON; CHAKRAVARTY, 1996.

1.4.2.4 Fotometria de pulso

Brost, Rexach e Winslow (1991) em estudos sobre método óticos de monitoramento de produtos químicos de tratamento de sistemas de águas de produção de petróleo sugeriu a análise por fluorescência utilizando uma lâmpada de xenônio, o qual é chamado de fotometria de pulso (*XFP_Xenon Flash Photometry*). A lâmpada emite pulsos rápidos, de grande intensidade e contínuos da radiação entre o ultravioleta e o infravermelho (300-1300 nm). Como a energia enviada é extremamente alta, cerca de 0,15 joules por pulso, esta fonte é uma excitação para emissões fluorescentes, mas com os ajustes de sinal também pode ser aplicado na espectroscopia de absorção. Além disso, associada a cabos de fibras óticas o XFP torna-se aplicável em medidas dentro das tubulações. O estudo sugere que as espécies que não possuem a fluorescência como propriedade inerente podem ser monitoradas com a utilização de marcadores fluorescentes e testes comparativos com métodos já estabelecidos devem ser feitos, pois os autores somente compararam o XFP entre ensaios de laboratório e de campo e não com outras técnicas.

1.4.2.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (IVFT)

Martin, Valone e Haltmar apud Son (2007) determinaram de forma exata a concentração residual de um inibidor de corrosão presente em soluções de óleo diesel utilizando o IVTF e a ressonância magnética nuclear como método de referência para caracterização. O inibidor era uma mistura de imidazolinas e amida que apresentava picos no espectro de IVTF em 1740 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} característico de, respectivamente, grupos funcionais éster e amida. Entretanto, como o limite de detecção para verificação de inibidor em óleo diesel era de aproximadamente 10 a 20%, a técnica não foi considerada sensível para expressar concentrações na faixa de mg.kg^{-1} . O IVTF é um método usual em sistemas orgânicos (hidrocarbonetos) e não é aplicável para amostras aquosas. Na indústria do petróleo, o método de IFTV,

é normalmente utilizado para identificação qualitativa de inibidores de corrosão e não para análise da concentração residual (MCCORMACK et al., 2001).

1.4.3 Métodos cromatográficos

Os métodos cromatográficos são citados por regulamentações internacionais como métodos de padrão ou recomendações para análises dos mais diversos poluentes do meio ambiente. A cromatografia gasosa é indicada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (EPA_US. *Environmental Protection Agency*) no SW-846, compêndio de métodos de amostragem e análises físico-químicas de resíduos sólidos; já a cromatografia líquida de alta resolução é o procedimento padrão para determinar o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow} ou P_{ow}) adotado pela Comissão de Oslo e Paris para avaliação e monitoramento ambiental (MCWILLIAMS; PAYNE, 2001; HAZARDOUS WASTE CLEAN-UP INFORMATION (CLU-IN), 2007).

Son (2007) em sua revisão sobre métodos de análise para inibidores de corrosão citou a cromatografia de camada fina (CCF), por ser um método simples e barato, embora aplicado somente para qualificação; a cromatografia por permeação de gel (CPG), devido a capacidade de quantificar moléculas de grande tamanho; e a cromatografia de íons (CI), técnica capaz de separar compostos químicos que estão sob a forma aniônica ou catiônica em amostras aquosas. Entretanto, a CPG e a CI foram utilizadas para análise de inibidores de corrosão do tipo não iônicos e derivados fosfônicos, respectivamente. A seguir, serão descritas somente as técnicas cromatográficas que envolvem qualificação e quantificação dos inibidores de corrosão do tipo sais de amônio quaternário.

1.4.3.1 Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG/EM)

A cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG/EM) foi apresentada em Gough, Halesgrave e Hedges apud Son (2007), como uma análise de grande superioridade para identificação de sais de amônio quaternário. Comparações entre a espectrometria de massas por bombardeamento atômico acelerado (*mass spectrometry fast atom bombardment_FAB-MS*) e com a cromatografia líquida com detetor de diodo (*Chromatography Liquid Diode Array Detector_LC-DAD*), mostraram que a CG/EM possui elevada sensibilidade (limite de detecção $< 0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$), especificidade molecular (comprimento da cadeia alquílica e grau de ramificação), seletividade e fácil operação.

Gough, Mothershaw e Byrne (1998) propuseram um outro procedimento para a análise de inibidores de corrosão do tipo sais de amônio quaternário. Utilizaram soluções padrão preparadas em solução de cloreto de sódio 3% em massa para simular a presença de sais nos fluidos de produção, e adicionou solução de padrão interno (sal quaternário de amônio) para monitorar a eficiência da extração. A amostra foi pré-concentrada, através de uma coluna de extração em fase sólida sob leve vácuo, extraída com solvente e injetada em um sistema CG/EM. Neste procedimento a amostra foi fragmentada termoliticamente a altas temperaturas em, principalmente, aminas alquil terciárias como as apresentadas na Figura 9.

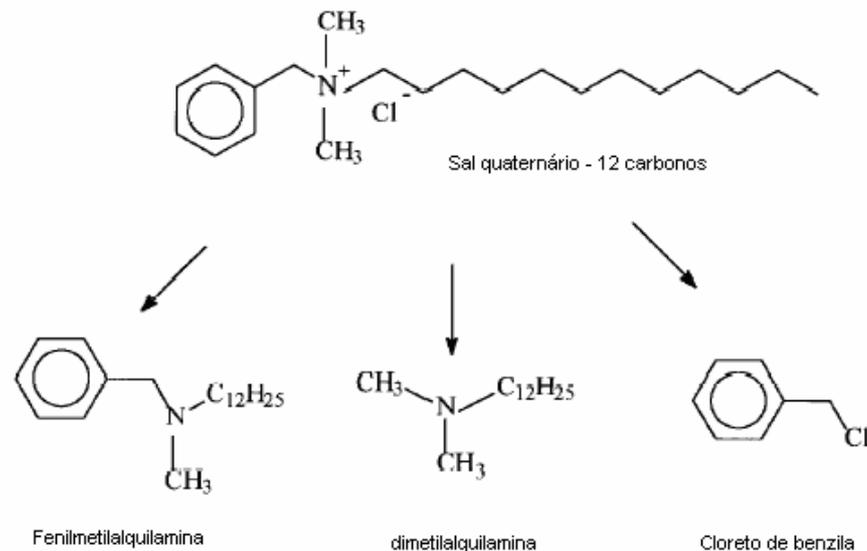


Figura 9 – Fragmentação termolítica em, principalmente, aminas alquil terciárias
 Fonte: GOUGH, M. A.; MOTHERSHAW, R. A.; BYRNE, N. E. Molecular Monitoring of Residual Corrosion Inhibitor Actives in Oilfield Fluids: Implications for inhibitor performance. In: THE NACE ANNUAL CONFERENCE AND CORROSION SHOW, 1998. [S.l.: s.n.], 1998. p. 33\1-33\12.

1.4.3.2 Cromatografia líquida de alta resolução (CLAR)

A CLAR é um método analítico utilizado pela indústria e na medicina por pelo menos 30 anos. É um método exato e conveniente para medidas de compostos orgânicos em soluções diluídas com água. Seu advento é resultado principalmente da associação com detetores de ultravioleta e fluorescência, separados ou em série. Cossar; Carlie (1993) e Son (2007) apresentam a CLAR como uma técnica de separação apropriada para análise de inibidores de corrosão e tem sido aplicada em pesquisa, para separação e quantificação de sais de amônio quaternário e para monitorar o tempo que o inibidor de corrosão leva através dos dutos de gás. Como toda formulação de inibidor de corrosão possui uma região cromatográfica característica, conhecida como, impressão digital (*fingerprint*), este método tem sido utilizado também para identificar imidazolinas graxas.

Em seguida estão citados trabalhos de grande importância que revelaram o potencial dos métodos de CLAR para aplicação em laboratórios de campos de produção e em automação e monitoramento de todo sistema por 24 horas:

McKerrell e Lynes apud Son (2007) estudaram inibidores de corrosão aplicados para proteger as linhas dos poços e os dutos em campos de produção no norte da Inglaterra. Os inibidores investigados foram do tipo imidazolinas em trietileno glicol e uma mistura de ácido graxo, sais de alquil aminas, éster polioliol e éster de ácido graxo em solventes aromáticos. As amostras eram uma mistura de solução salina, condensado, óleo diesel e trietileno glicol com os inibidores testados. Os limites de detecção alcançados foram de 200 mg.kg^{-1} e 1000 mg.kg^{-1} para cada inibidor.

Cossar e Carlie (1993) detalharam um método de monitoramento da concentração residual de inibidores do tipo sais quaternários de piridina por CLAR utilizando um detetor de ultravioleta - visível. As vantagens para o emprego desta técnica em relação aos métodos de complexação (*dye transfer*) apresentadas pelo trabalho dos pesquisadores foram: (a) o método proposto dispensava a preparação prévia da amostra; (b) os limites de detecção ($0,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $3,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ dependendo do tipo de mistura do inibidor de corrosão) revelados foram muito inferiores ao método tradicional, que apresentou limites de 5 e 10 mg.kg^{-1} para as mesmas misturas; (c) ácidos orgânicos sulfônicos, normalmente utilizados como desemulsificantes e no tratamento de deposição de parafinas nos campos de petróleo e gás, não interferiram nos resultados.

Os pesquisadores Matherly et al. apud Son (2007) analisaram fluidos da produção do Alasca (Estados Unidos) contendo inibidores de corrosão do tipo aminas e imidazolinas pela CLAR/Fluorescência em amostras aquosas e oleosas. O método utilizou a complexação com fluorescamina e metanol para transformar o composto em uma forma fluorescente. O limite de detecção alcançado foi de $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$. Além disso, os experimentos mostraram o intervalo da aplicação do inibidor para um tratamento eficaz de inibição da corrosão.

A instalação dos detetores em série de ultravioleta e fluorescência foi proposta pelos experimentos de Son e Chakravarty (1996) na separação de compostos de amônio quaternário em águas. O tempo de análise alcançados de apenas 30 minutos com picos eluindo em 10 minutos e a simplicidade do método,

aliada a baixa relação sinal ruído, qualificaram a CLAR/ultravioleta/fluorescência como técnica de análise indicada para laboratórios de pequenos campos de produção. Além disso, dependendo da matriz, a escolha dos comprimentos de onda de ambas as técnicas podem ser diferentes de acordo com o sistema em estudo.

1.4.4 Outros Métodos

O desenvolvimento contínuo de trabalhos buscando aumentar o limite de detecção em sistemas aquosos, ensaios de fácil execução e grande confiabilidade têm desafiado os cientistas na busca por métodos alternativos, principalmente na análise de inibidores de corrosão do tipo sais de amônio quaternário e imidazolinás. Além dos métodos citados anteriormente, a seguir encontram-se apresentadas outras técnicas, não menos importantes, mas que possuem aplicações muito específicas ou viáveis somente em situações especiais.

Recentemente, a técnica de Espectrometria de Massas por *electrospray* (ES-MS), ou seja, geração de íons em solução pela adição de ácidos ou bases e aplicação de alta voltagem, tem sido aplicada com sucesso para análise de produtos químicos como os inibidores de corrosão. Segundo Gough, Mothershaw e Byrne (1998), os sais de amônio quaternário são moléculas carregadas positivamente e que respondem sensivelmente a ionização, permitindo um nível de detecção abaixo de mg.kg^{-1} . O método foi realizado de duas formas: ionização leve, onde as moléculas apresentavam pouca ou nenhuma fragmentação, e associado à cromatografia líquida para separação dos componentes e obtenção de sinais únicos. Com o estudo foi possível verificar que mais de 98% das moléculas dos sais de amônio quaternário encontravam-se na fase aquosa, ou seja, menos de 2% foram particionados na fase óleo. O ES-MS é uma técnica sofisticada que exige grandes investimentos na instalação e manutenção do equipamento, além do treinamento especializado para interpretação do espectro, o que na maioria das vezes torna-se uma limitação quanto a viabilidade do método.

Em 1966, a técnica de marcadores radioativos foi utilizada com sucesso por Riggs apud Son, (2007) para medir a concentração de inibidores de corrosão em dutos.

Pereira apud Son (2007) estudou a eletroforese capilar aplicada as aminas alifáticas ou cíclicas presentes em inibidores de corrosão utilizados em refinarias. A aplicação de um campo elétrico separa as aminas na forma de espécies catiônicas que são detectadas indiretamente por ultravioleta, através de um aditivo capaz de absorver a radiação desta magnitude.

1.5 Espectrometria de fluorescência molecular

Luminescência é a emissão de radiação eletromagnética (luz) que algumas substâncias apresentam a partir de estados eletronicamente excitados. É um fenômeno observado em todas as fases da matéria, gasosa, líquida ou sólida, para compostos orgânicos e inorgânicos. Os vários tipos de luminescência são classificados de acordo com o modo de excitação (Quadro 2). Fluorescência e fosforescência são casos particulares de luminescência, chamado fotoluminescência, que teve a primeira observação relatada em 1565 por Nicolas Monardes devido à emissão de luz (fluorescência) pela infusão de uma madeira de uma árvore chamada *Lignum Nephriticum* na água (VALEUR, 2001).

Quadro 2 – Os vários tipos de luminescência

Fenômeno	Modo de excitação
Fotoluminescência (fluorescência, fosforescência)	Absorção de luz (fótons)
Radioluminescência	Radiação ionizante (raios-X, $\alpha\beta\gamma$)
Catodoluminescência	Raios catódicos (feixe de elétrons)
Eletroluminescência	Campo elétrico
Termoluminescência	Aquecimento de minerais a baixas temperaturas
Quimiluminescência	Processos químicos (por exemplo, oxidação)
Bioluminescência	Processos bioquímicos
Triboluminescência	Forças friccional ou eletrostática
Sonoluminescência	Ultra-sons

Fonte: VALEUR, 2001

Para entender os processos de fluorescência e fosforescência iniciaremos pelo estudo da absorção da luz. Quando a radiação luminosa passa através de um material transparente, uma porção desta radiação pode ser absorvida inteiramente ou em parte. A energia é transferida para as moléculas do material em um processo de absorção. Durante o processo de absorção, os átomos e moléculas passam de um estado de baixa energia (estado inicial, fundamental ou normal) para um de alta energia (estado excitado). Esta absorção é um processo altamente específico e as mudanças de energia produzidas ocorrem somente em unidades integrais chamadas quanta, que é característico de cada espécie absorvente (JAFFÉ; ORCHIN, 1970).

A relação entre as mudanças de energia em uma molécula e o comprimento de onda (λ) da luz absorvida pode ser expressa pela equação abaixo:

$$E = h \nu = h (c/\lambda) \quad \text{(Equação 1).}$$

onde E = energia, h = constante de Planck ($6,62 \times 10^{-27}$ erg.s), ν = freqüência e c = velocidade da luz no vácuo (3×10^{10} cm.s⁻¹).

Toda molécula possui elétrons em uma série de níveis de energia próximos e espaçados, e podem ir de um nível de energia menor para um maior pela absorção de um quanta de luz, equivalente em energia à diferença de energia entre os dois estados energéticos. Entretanto, somente poucas moléculas são capazes de apresentar fotoluminescência quando seus elétrons retornam ao nível original. Substâncias que apresentam fotoluminescência significativa geralmente possuem elétrons deslocalizados presentes em ligações duplas conjugadas. As moléculas que apresentam fluorescência são chamadas de fluorófilos (GUILBAUT, 1990).

1.5.1 Fenômenos fotoluminescentes

A adequada diferenciação entre os fenômenos de fotoluminescência requer o entendimento da definição dos estados singleto e tripleto. No estado singleto o orbital possui dois elétrons em orientação de spin contrária (emparelhados). Quando um par de elétrons de uma molécula é excitado para um nível de energia mais alto, ambos os estados eletrônicos excitados singletos e tripletos são formados. No estado excitado singleto, o spin do elétron promovido ainda está emparelhado com o que está no estado fundamental; no estado excitado tripleto, entretanto, os spins dos dois elétrons tornam-se desemparelhados, ou seja, paralelos (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 1998).

A Figura 10, a seguir, apresenta o diagrama de Pierre-Jablonski, que é uma forma conveniente para visualização dos processos de transição radiativa e não radiativa entre os estados eletrônicos para moléculas fotoluminescentes.

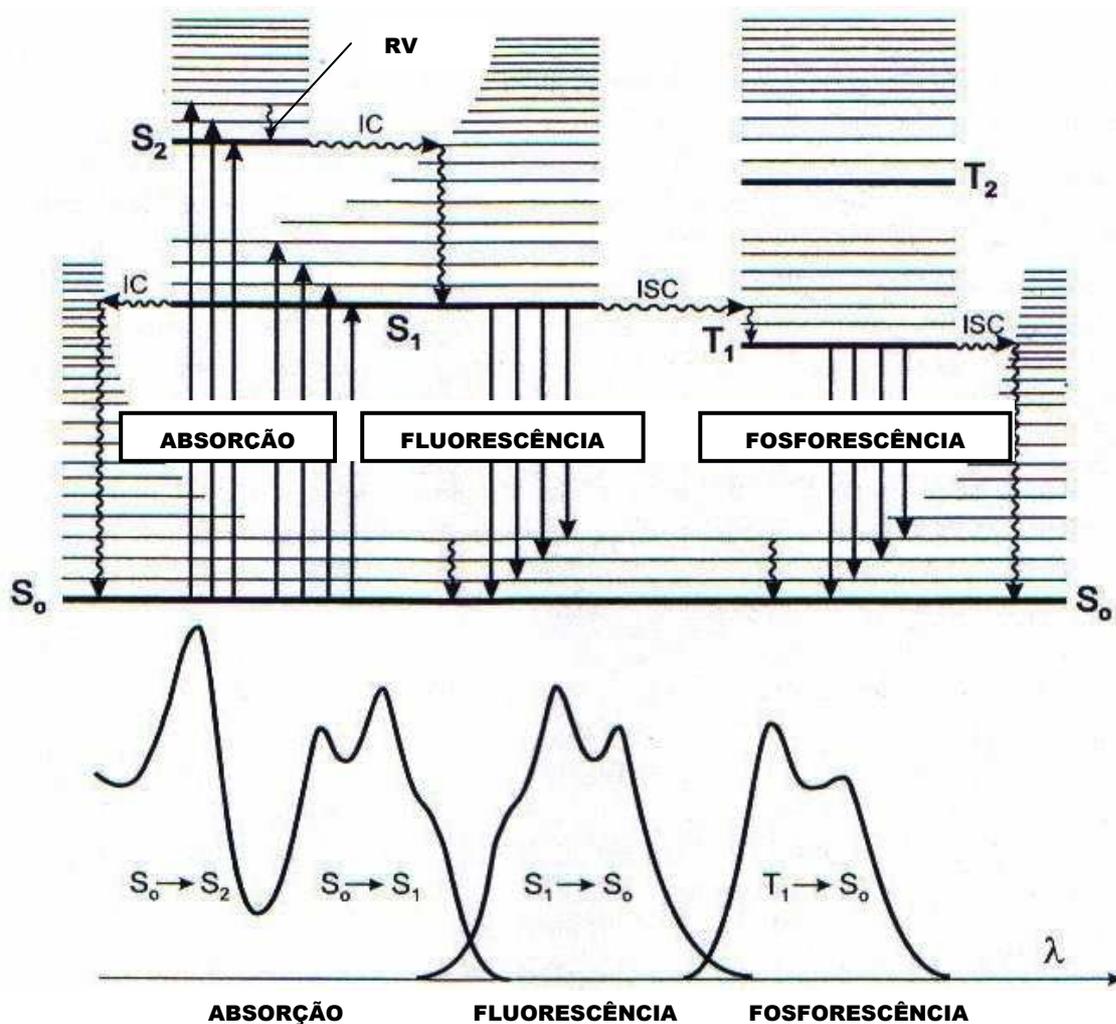


Figura 10 – Diagrama de Pierre-Jablonski e ilustração das posições relativas de absorção, fluorescência e fosforescência em um espectro

Fonte: VALEUR, B. *Molecular fluorescence: principles and applications*. Wiley-VCH, 2001. 386 p.

No diagrama apresentado na Figura 10, a linha mais baixa e grossa na horizontal representa a energia do estado fundamental de uma molécula, o qual é normalmente o estado singlete e é chamado S_0 . A temperatura ambiente, este estado representa as energias de quase todas as moléculas em solução.

As linhas mais altas e grossas na horizontal são os níveis de energia para os estados vibracionais de quatro estados eletrônicos excitados. Duas linhas do lado esquerdo representam o primeiro (S_1) e o segundo (S_2) estados eletrônicos excitados singletos. Os outros do lado direito T_1 e T_2 representam as energias do

primeiro e segundo estados eletrônicos excitados tripleto. Normalmente, a energia do primeiro estado excitado tripleto é mais baixa do que a energia do estado excitado singleto correspondente.

Numerosos níveis de energia vibracional são associados a cada um dos quatro estados eletrônicos e são sugeridos pelas linhas horizontais mais finas.

Conforme apresentado na Figura 10, a excitação de uma molécula, através de um fóton de energia oriundo de uma fonte externa, pode levar à absorção de duas bandas características devido às transições $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_0 \rightarrow S_2$, criando estados eletrônicos excitados (S_1 e S_2). Além disso, o processo de excitação conduz à conversão da molécula em diversos estados vibracionais excitados. Outra informação importante presente na Figura 10 é que a excitação direta ao estado tripleto não é mostrada, isto se deve ao fato de que este tipo de transição envolve mudança de multiplicidade de spin, que tem baixa probabilidade de ocorrência, sendo chamada de transição proibida (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 1998).

Para retornar ao estado fundamental S_0 , a molécula excitada pode seguir diversos mecanismos, representados pelas linhas verticais descendentes na Figura 10, duas dessas formas são a fluorescência e a fosforescência, que envolvem a emissão de um fóton de radiação.

O diagrama apresentado na Figura 10 permite verificar três grandes processos, a absorção, já definida anteriormente, a fluorescência e a fosforescência, ambos processos de desativação da absorção. A fluorescência é a liberação da energia eletromagnética a partir de um estado eletrônico excitado singleto. O retorno ao estado eletrônico fundamental a partir de um estado excitado singleto não requer mudança na orientação do spin, como consequência disto, a fluorescência tem uma tempo de vida mais curto, de 10^{-10} a 10^{-7} s (GUILBAUT, 1990, LAKOWICZ, 2006).

A fosforescência é um processo mais demorado (10^{-6} a 1s), pois envolve o cruzamento intersistemas (ISC) de um estado singleto para um estado tripleto. Este processo ocorre pela mudança na orientação do spin de um elétron, e o par de elétrons passa a ser desemparelhado. A conversão interna singleto-tripletto (reversão de spin eletrônico) é mais provável, uma vez que a energia do mais baixo nível vibracional no estado tripleto é menor do que a do singleto. Moléculas no estado excitado tripleto podem então retornar ao estado fundamental diretamente, uma vez que o retorno via singleto neste caso pode ocorrer somente por obtenção de energia

a partir do ambiente, isto algumas vezes ocorre, sendo denominado de fluorescência demorada (GUILBAUT, 1990, LAKOWICZ, 2006).

Outras formas de desativação, indicadas na Figura 10 pelas linhas onduladas, são processos não radiativos, como a relaxação vibracional (RV), conversão interna (IC) e cruzamento intersistema (ISC), que se encontram resumidos no Quadro 3 (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 1998).

Estes processos de desativação produzem dois grandes efeitos sobre a fluorescência:

- A fluorescência se originará de um estado excitado singleto relaxado S_1 devido à dissipação parcial de S_2 .
- Os processos não radiativos diminuem o número de moléculas em S_1 .

Como conseqüência, a energia emitida pela transição $S_1 \rightarrow S_0$ é menor e então ocorrerá em um comprimento de onda maior do que o da absorção em um espectro (deslocamento de Stokes) (VALEUR, 2001).

Quadro 3 – Características de processos de desativação

Processo	Característica	Tempos (s)
Relaxação vibracional	<ul style="list-style-type: none"> • Transferência de energia pela colisão entre moléculas da espécie excitada e o solvente • Produz reduzido aumento da temperatura do solvente 	$10^{-12} - 10^{-10}$
Conversão interna	<ul style="list-style-type: none"> • Processos pouco definidos e pouco compreendidos • Normalmente ocorre entre dois níveis de energia que estão suficientemente próximos para que ocorra uma sobreposição • Transição eletrônica predominante em compostos orgânicos alifáticos que, conseqüentemente, raramente fluorescem • Ocorre muito mais rápido do que a fluorescência 	$10^{-11} - 10^{-9}$
Cruzamento intersistema	<ul style="list-style-type: none"> • Transição eletrônica singleto/triplete • Normalmente ocorre entre dois níveis de energia que estão suficientemente próximos para que ocorra uma sobreposição • Comum em moléculas contendo átomos pesados, como iodo e bromo, e espécies paramagnéticas (elétrons desemparelhados) como o oxigênio molecular em solução <ul style="list-style-type: none"> • Diminui a fluorescência 	$10^{-10} - 10^{-8}s$

Fonte: VALEUR, 2001; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 1998

1.5.2 Fluorescência e estrutura

Conforme já mencionado na seção 1.5, nem todas as moléculas fluorescem. Teoricamente é difícil prever se uma molécula exibirá fotoluminescência, mas é possível observar certas características gerais na sua estrutura que favoreçam o processo de desativação radiativo eficiente (PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO, 2009).

A maioria dos compostos que fluorescem são aromáticos. Alguns poucos compostos alifáticos, alicíclicos carbonilados ou estruturas com ligações duplas altamente conjugadas também podem exibir fluorescência. Isto se deve ao fato dos compostos aromáticos terem níveis de transição ($\pi \rightarrow \pi^*$) de baixa energia. Já no caso de substâncias com estruturas alifáticas, a energia necessária para promover transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$ é tão alta que ocasiona decomposição da molécula (PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO, 2009).

A rigidez na estrutura molecular restringe a liberdade vibracional, minimizando significativamente os relaxamentos vibracionais, aumentando a fluorescência (PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO, 2009).

A substituição no anel do benzeno, apresentada na Tabela 8, provoca o deslocamento do comprimento de onda de máxima absorção e, conseqüentemente, na fluorescência dos derivados de benzeno (VALEUR, 2001).

Tabela 8 – Efeito da substituição do benzeno na fluorescência

Composto	Fórmula	Comprimento de onda de emissão (nm)	Intensidade relativa de fluorescência
Benzeno	C ₆ H ₆	270-310	10
Tolueno	C ₆ H ₅ CH ₃	270-320	17
Clorobenzeno	C ₆ H ₅ Cl	275-345	7
Fenol	C ₆ H ₅ OH	285-365	18
Anilina	C ₆ H ₅ NH ₂	310-345	20
Íon anilínio	C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺	--	0

Fonte: SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 1998

Para a maioria dos hidrocarbonetos aromáticos não substituídos, em solução, à medida que aumenta o número de anéis aromáticos e o seu grau de condensação aumenta a fluorescência (Tabela 9). Anéis heterocíclicos, como os da piridina, furano e pirrol não apresentam fluorescência; por outro lado, os anéis fundidos podem apresentar este fenômeno, principalmente em solventes próticos como o etanol (VALEUR, 2001; BIRKS, 1970).

Tabela 9 – Fluorescência de hidrocarbonetos aromáticos em hexano em solução livre de oxigênio

Composto	Fórmula	Comprimento de onda de emissão (nm)
Naftaleno	$C_{10}H_8$	300-360
Antraceno	$C_{14}H_{10}$	370-460
Fluoreno	$C_{13}H_{10}$	300-370
Rubreno	$C_{18}H_8(C_6H_5)_4$	545-623

Fonte adaptada de: JAFFÉ, H.H., ORCHIN, 1970.

1.5.3 Fatores que afetam a fluorescência

O ambiente químico determina se uma substância irá fluorescer ou não e a intensidade do sinal fluorescente. Os principais fatores são: temperatura, tipo de solvente, pH e concentração da solução em estudo. Para a maioria das moléculas um aumento na temperatura aumenta a probabilidade de colisão entre as moléculas aumentando as conversões internas e, portanto diminuindo a intensidade do sinal fluorescente. As interações soluto-solvente, também afetam de forma significativa a fluorescência pelos mais variados processos: presença de átomos pesados no solvente que aumentam a taxa de formação do estado tripleto e aumentam a desativação da absorção por fosforescência; bandas anômalas que aparecem no solvente devido a relaxação que o mesmo provoca na molécula fluorescentes; etc. (VALEUR, 2001; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 1998).

O pH influencia nas propriedades ácido-base de algumas moléculas, produzindo espectros de absorção e emissão com deslocamentos de comprimento

de onda e variações na intensidade do sinal fluorescente, podendo até suprimi-los. Altas concentrações da espécie fluorescente também podem gerar supressão de fluorescência (LAKOWICZ, 2006).

De maneira geral, os métodos por fluorescência e fosforescência (fluorimetria) são muito mais aplicáveis a baixas concentrações do que os métodos baseados na espectrofotometria de absorção e, além disso, são muito mais sensíveis quando comparada com outros métodos disponíveis. Esse aumento da sensibilidade é devido ao fato de que, diferentemente da absorbância, o parâmetro concentração pode ser medido independente do poder da fonte. Nas medidas de absorbância a concentração é dependente da razão do feixe incidente (P_0) e do transmitido (P). Aumentando-se P_0 , o feixe P aumenta proporcionalmente, não afetando a concentração. Já na fluorimetria, um aumento em P_0 , amplifica o sinal fluorescente (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 1998; LAKOWICZ, 2006).

A otimização das variáveis presentes no ambiente químico, associada à grande sensibilidade dos métodos fluorimétricos, permite análises rápidas, não destrutivas, seletivas, de fácil operação e com gastos de reagentes minimizados. Assim, a determinação de inibidores de corrosão em água por fluorescência representa uma oportunidade de desenvolvimento de metodologia analítica importante para a quantificação de compostos orgânicos aromáticos em água, podendo ser avaliada sua aplicação na análise de sais de amônio quaternário contendo o grupamento benzil em água de produção de petróleo.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

2.1.1 Reagentes

O isopropanol ACS foi fornecido pela Tedia (USA). Já o metanol grau espectroscópico e o etanol P.A. foram obtidos da Vetec (Brasil), assim como os sais anidros P.A.: cloreto de cálcio, cloreto de magnésio, cloreto de sódio, cloreto de potássio, sulfato de sódio, bicarbonato de sódio e o cloreto de bário dihidratado.

O padrão de mistura de benzeno, tolueno e xileno (BTEX) (2 mg.mL^{-1}) em metanol foi fornecido pela AccuStandard (USA).

O biocida Tolcide PS75 ou THPS75 (sulfato de tetra-hidroximetilfosfônico) solução 75% em massa foi obtido da Rhodia (Inglaterra). A ficha de segurança do produto encontra-se no Anexo A.

Foi utilizada água destilada nos experimentos.

2.1.2 Inibidor de Corrosão

Os padrões de inibidor de corrosão de cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio e cloreto de dodecil-trimetil amônio foram fornecidos pela Chem Service INC.

A formulação de inibidor de corrosão comercial CORTRON JRN 365 foi obtido da Champion Technologies do Brasil. A ficha de segurança do produto encontra-se no Anexo B. A matéria ativa do produto comercial é protegida por patente, e a aquisição do produto ocorreu perante um termo de sigilo, onde informações e dados técnicos eram confidenciais, não sendo permitido a execução de estudos de caracterização por parte do cliente, capazes de elucidar a composição completa da

formulação. Entretanto, o fabricante garantiu que o surfactante iônico era um sal de amônio quaternário.

A concentração de inibidor de corrosão recomendada pelo fabricante a ser aplicada para proteção das superfícies é de 100 mg.kg^{-1} .

2.1.3 Água produzida

Foi utilizada uma água produzida isenta de inibidor de corrosão e biocida de um campo de produção localizado no Estado do Rio de Janeiro. A amostra foi coletada em frasco plástico num dos pontos de descarga da plataforma. Como a água continha fração de óleo absorvido e material em suspensão, como sais de bário, foi filtrada através de membrana de acetato de celulose com diâmetro nominal de poro de $0,45 \mu\text{m}$ (Milipore).

As características das águas utilizadas encontram-se resumidas no Quadro 4.

Quadro 4 – Características das amostras de água produzida

Ensaio	Resultado	Método
Cl	62300 mg L^{-1}	ASTM D 512 – 04 Standard Test Methods for Chloride Ion In Water
SO₄²⁻	79 mg L^{-1}	ASTM D 4237 - 91 Standard Test Method for Anion Water by Chemically Suppressed Chromatography
HCO₃⁻	$570,350 \text{ mg L}^{-1}$	ASTM D 1067 - 92 Standard Test Method for Acidity or Alkalinity of Water
Na⁺	35570 mg L^{-1}	ASTM D1976 - 07 Standard Test Method for Elements in Water by Inductively-Coupled Argon Plasma Atomic Emission Spectroscopy
K⁺	405 mg L^{-1}	
Ca²⁺	6910 mg L^{-1}	
Mg²⁺	335 mg L^{-1}	
Ba²⁺	22 mg L^{-1}	
Sr²⁺	580 mg L^{-1}	
Fe total	$<0,5 \text{ mg L}^{-1}$	
Zn	$<0,5 \text{ mg L}^{-1}$	
Ácidos orgânicos (ácido acético, butirato, formiato, e propiônico)	524 mg L^{-1}	Cromatografia de íons
pH	6,2	ASTM D 1293 – 99 Standard Test Methods for pH of Water

2.1.4 Equipamentos

2.1.4.1 Espectrofotômetro ultravioleta-visível

Os espectros de absorção das soluções padrões de cloreto de dodecil-trimetil amônio, cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio e de inibidor de corrosão comercial foram registrados através de um espectrofotômetro ultravioleta-visível (UV/VIS), Hewlett Packard - modelo HP 8453, cuja faixa de resposta espectral é de 190 a 1100 nm. O equipamento é dotado de uma lâmpada de deutério e sistema detector de arranjo de diodos, acoplados a um computador para aquisição e o processamento dos dados espectrais através da utilização do programa “UV-Visible ChemStation”, versão A.10.01(81). O equipamento foi mantido em sala com condições de temperatura controladas entre 20 e 24°C.

2.1.4.2 Espectrofluorímetro

As medidas fluorimétricas foram realizadas em um espectrofluorímetro Perkin-Elmer, modelo LS55, apresentado a seguir na Figura 11. A faixa de resposta espectral do equipamento é de 190 a 900 nm. O equipamento é dotado de uma lâmpada de xenônio pulsada (20kW, 8 μ s), dois monocromadores (Monk-Gillieson) e como sistema detector por fotomultiplicadora (Hamamatsu) – modelo R928, acoplados a um computador para aquisição e o processamento dos dados espectrais através da utilização do programa “FL WIN LAB Molecular Spectroscopy”, versão 4.00.00. As fendas de excitação e emissão foram fixadas em 10 e 15 nm, respectivamente. Da mesma forma, a voltagem da fotomultiplicadora e a velocidade de varredura foram fixadas em “Auto” e 100 nm.min⁻¹, respectivamente. O equipamento foi mantido em sala com condições de temperatura controladas entre 20 a 24°C.



11(a)



11(b)

Figura 11 – Fotografias do espectrofluorímetro Perkin Elmer (a) e do compartimento da cubeta (b)

2.1.4.3 Outros

Outros equipamentos utilizados neste trabalho estão listados abaixo:

- Balança analítica digital Sartorius CP225D.
- Kit de filtração à vácuo (Milipore) com filtro de acetato de celulose com diâmetro nominal de poro de 0,45 μm .
- Seringa com precisão de 0,05 μL .

2.2 Métodos

Abaixo se encontram listados alguns procedimentos gerais:

- As vidrarias e as células (cubetas) de quartzo utilizadas, tanto nos experimentos de absorção quanto nos de fluorescência, foram exaustivamente lavadas com etanol e água destilada nesta ordem, para eliminar o filme adsorvente do inibidor de corrosão.
- Para impedir erros associados à formação de filme do inibidor de corrosão nos frascos de armazenamento todas as soluções foram preparadas por pesagem nos próprios frascos e utilizadas no mesmo dia.
- As soluções foram preparadas em duplicata e os resultados apresentados são as médias dos valores.

2.2.1 Determinação do comprimento de onda de excitação do cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio, do cloreto de dodecil-trimetil amônio e do inibidor de corrosão comercial por espectrometria de absorção no ultravioleta

Para definir o comprimento de onda de máxima absorção que em experimentos de fluorescência, foram preparadas soluções aquosas de 250,8; 99,8 e 30,0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ do cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio, 251,0; 100,1 e

30,0 mg.kg⁻¹ do cloreto de dodecil-trimetil amônio e 250,5; 99,7 e 30,0 mg.kg⁻¹ do inibidor de corrosão comercial em água destilada, e analisadas num espectrofotômetro na região do ultravioleta/visível. Os espectros de absorção foram obtidos empregando cubetas (células) de quartzo para espectrometria de absorção no ultravioleta de caminho ótico de 1,0 cm, usando água destilada como solução de referência.

2.2.2 Determinação da emissão por fluorescência de ultravioleta do cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio, do cloreto de dodecil-trimetil amônio e do inibidor de corrosão comercial

Medidas fluorimétricas foram realizadas para verificar a fluorescência dos componentes das soluções em estudo e determinar o espectro de emissão característico. Considerando que a concentração de inibidor de corrosão presente na água produzida descartada nos campos de produção de petróleo pode estar numa faixa de 2 a 10 mg.kg⁻¹, conforme apresentado em Oliveira e Oliveira (2000), foram preparadas soluções de 10,02; 10,28 e 10,01 mg.kg⁻¹, respectivamente, do cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio, do inibidor de corrosão comercial e do cloreto de dodecil-trimetil amônio. Estes espectros foram obtidos, fixando-se o comprimento de onda de excitação em 230 nm, em um espectrofluorímetro. Foram utilizadas cubetas (células) de quartzo para fluorescência de ultravioleta de caminho ótico de 1,0 cm e água destilada como referência.

2.2.3 Estudos Preliminares

Estudos foram realizados com o propósito de se avaliar as influências de variáveis de parâmetros instrumentais sobre a emissão de fluorescência do inibidor de corrosão comercial.

Conforme apresentado no Anexo B e segundo informações do fabricante, o inibidor de corrosão comercial é uma mistura de produtos químicos contendo sais de amônio quaternário. Assim a escolha de se testar algumas variáveis de parâmetros instrumentais diretamente sobre o produto comercial visava contemplar todas as variabilidade presente na amostra, o que não estaria presente em uma amostra padrão de um sal de amônio quaternário.

2.2.3.1 Largura das fendas

Para determinar a largura das fendas foi utilizada uma solução de $9,96 \text{ mg.kg}^{-1}$ do inibidor de corrosão comercial em água destilada.

Variou-se a largura das fendas de excitação e de emissão conforme indicado na Tabela 10 e foram obtidos espectros de emissão e medidas de fluorescência da solução de estudo. Os parâmetros instrumentais utilizados foram:

- Velocidade de varredura de 100 nm.min^{-1} .
- Comprimento de onda de excitação em 230 nm .

Tabela 10 – Combinação da largura das fendas de excitação e emissão utilizadas para definir a largura ideal de obtenção do sinal fluorescente

Combinação	Largura das Fendas (nm)	
	Excitação	Emissão
1	2,5	2,5
2	10	10
3	10	15
4	15	10
5	15	15

2.2.3.2 Velocidade de Varredura

Foram obtidos espectros de emissão e medidas de fluorescência de uma solução de $10,54 \text{ mg.kg}^{-1}$ do inibidor de corrosão comercial em água destilada nas seguintes velocidades de varredura: 500, 250, 100, 50 e 10 nm.min^{-1} de solução.

2.2.4 Determinação de curva de calibração do cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio e do inibidor de corrosão comercial em água destilada por fluorescência de ultravioleta

A partir dos resultados obtidos nos estudos preliminares definiram-se os seguintes parâmetros para as etapas subsequentes:

- Fendas de excitação e emissão as larguras de 10 e 15 nm, respectivamente.
- Velocidade de varredura de 100 nm.min^{-1} .
- Comprimento de onda de excitação em 230 nm.

2.2.4.1 Determinação de cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio em água

Preparou-se uma solução $3997,86 \text{ mg.kg}^{-1}$ do padrão de cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio em água destilada. Na própria cubeta de quartzo adicionou-se 3,0 mL de água destilada e efetuou-se, então, adições sucessivas de pequenos volumes conhecidos de solução do padrão, utilizando seringa com precisão de $0,05 \text{ }\mu\text{L}$.

Após as curvas de calibração, em 306 e 593 nm, terem sido obtidas, foram preparadas três amostras para verificação nas concentrações de 4,99; 5,03 e 5,18 mg.kg^{-1} .

Tanto para obtenção da curva quanto para as amostras testes, as intensidades de fluorescência das soluções, em 306 e 593 nm, foram subtraídas das intensidades verificadas para a água destilada.

2.2.4.2 Determinação de inibidor de corrosão comercial em água

De maneira semelhante à determinação do cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio foram adicionados volumes apropriados de solução de 4065,32 mg.kg^{-1} de inibidor de corrosão comercial em água destilada.

Após as curvas de calibração, em 306 e 593 nm, terem sido obtidas, foram preparadas duas amostras para verificação nas concentrações de 10,23 e 11,83 mg.kg^{-1} .

Tanto para obtenção da curva quanto para as amostras testes, as intensidades de fluorescência das soluções, em 306 e 593 nm, foram subtraídas das intensidades verificadas para a água destilada.

2.2.5 Estabilidade da leitura

Resultados prévios demonstraram que a intensidade de fluorescência do inibidor de corrosão comercial não permaneceu estável com o tempo. Assim, para avaliar a estabilidade da solução em função do tempo de armazenagem e prever futuras orientações quanto à amostragem para análises realizaram-se 5 leituras, num intervalo de 15 dias, de uma solução de 9,08 mg.kg^{-1} de inibidor de corrosão preparada.

Para avaliar efeito de solventes na estabilização do sinal fluorescente foram preparadas novas soluções destes solventes em água de acordo com a Tabela 11, a

seguir, e os espectros de emissão foram obtidos imediatamente após o preparo e nos dois dias seguintes.

Tabela 11 – Composição das soluções de misturas de solventes em água destilada contendo inibidor de corrosão comercial (ICC) para avaliar a estabilidade do sinal fluorescente

<i>Identificação da solução</i>	<i>Composição da solução (g)</i>				
	<i>ICC</i>	<i>Metanol</i>	<i>Isopropanol</i>	<i>Água destilada</i>	<i>Total</i>
10% metanol (Sol1)	0,001	10,00		89,99	100
50% metanol (Sol2)	0,001	50,00		49,99	100
10% isopropanol (Sol3)	0,001		10,00	89,99	100
50% isopropanol (Sol4)	0,001		50,00	49,99	100

Foi avaliada a influência da temperatura na estabilidade da leitura. Preparou-se, então, uma solução de $10,26 \text{ mg.kg}^{-1}$, armazenada sob refrigeração à $6,6^\circ\text{C}$ e foram obtidos espectros após retornar à temperatura ambiente (20 a 24°C). Foram realizadas 6 leituras num intervalo de 13 dias.

Em todos os experimentos a intensidade do sinal fluorescente selecionado para análise comparativa foi no comprimento de onda de 306 nm .

2.2.6 Estudo de interferentes

Nesta etapa, três componentes principais da água produzida, sais dissolvidos, biocida e hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), foram testados para avaliar a influência destes parâmetros sobre o sinal fluorescente de soluções do inibidor de corrosão comercial em água.

2.2.6.1 Sais

Para avaliar o efeito dos sais dissolvidos sobre as bandas de emissão características e sobre a intensidade do sinal fluorescente foram preparadas soluções de inibidor de corrosão em água contendo diferentes concentrações de sais dissolvidos, baseadas na composição típica da água produzida do Mar do Norte, apresentada por Son e Muckleroy (1997), e nos resultados das análises da amostra de água produzida utilizada no presente trabalho.

Foram preparadas 4 soluções salinas em diferentes concentrações conforme Tabela 12. Uma fração dessas soluções foi filtrada à vácuo com filtro de acetato de celulose com diâmetro nominal de poro de 0,45 μm . Espectros de emissão e as respectivas medidas de fluorescência foram obtidos das soluções salinas com e sem filtração.

Tabela 12 – Composição de águas salina preparadas baseadas em águas produzidas do Mar do Norte e de alguns campos do Brasil

Característica	Composição (mg.kg^{-1}) em água destilada			
	Mar do Norte			Campos brasileiros (CB)
	Baixa salinidade	Média salinidade	Alta salinidade	
Cl	52055	36389	122784	73975
Ca²⁺	1918	6150	13118	8210
Mg²⁺	1312	1415	16222	429
Ba²⁺	13,12	--	14,90	26,20
Na⁺	29069	13865	33878	37442
K⁺	--	--	--	492
SO₄²⁻	--	--	--	84,40
HCO₃⁻	--	--	--	292
pH	5	6	5	6

Adicionou-se inibidor de corrosão às soluções salinas não filtradas preparadas anteriormente. As concentrações das soluções encontram-se apresentadas a seguir na Tabela 13. Novamente, uma fração das soluções foi filtrada à vácuo conforme descrito acima e espectros de emissão e respectivas medidas de fluorescência

foram obtidos das soluções de inibidor de corrosão em água salina com e sem filtração.

Tabela 13 – Concentração das soluções preparadas de inibidor de corrosão em solução

Concentração (mg.kg⁻¹)	Salinidade
10,02	alta
10,23	média
10,16	baixa
9,91	CB

2.2.6.2 Biocida

Foram preparadas soluções de concentração entre 1,01 e 1939,53 mg.kg⁻¹ de biocida (Tabela 14), com o objetivo de verificar se o biocida fluoresce e se a emissão característica ocorre nas mesmas regiões de estudo do inibidor de corrosão comercial.

Tabela 14 – Composição das soluções do biocida em água destilada

Solução	Concentração de biocida (mg.kg⁻¹) em água destilada
Sol1	1,01
Sol2	10,02
Sol3	100,3
Sol4	493,1
Sol5	948,2
Sol6	1939,5

Para avaliar a intensidade do sinal fluorescente na presença do biocida, foi construída uma curva de calibração do inibidor de corrosão comercial em solução de 497,06 mg.kg⁻¹ do biocida.

Na cubeta de quartzo adicionou-se 2,5 mL de solução de 497,06 mg.kg⁻¹ de biocida em água destilada e efetuou-se, então, adições sucessivas de pequenos volumes conhecidos de solução aquosa de inibidor de corrosão (8434 mg.kg⁻¹), utilizando seringa com precisão de 0,05 µL. A intensidade de fluorescência das soluções foi obtida contra um branco de água destilada e seus sinais foram subtraídos daqueles obtidos para as amostras.

Foram preparadas novas soluções contendo misturas de inibidor de corrosão e biocida, conforme a Tabela 15. O objetivo foi avaliar se a supressão era devida unicamente à presença do biocida ou a supressão intrínseca do inibidor de corrosão em água.

Tabela 15 – Concentrações de soluções contendo inibidor de corrosão e biocida

Concentração (mg.kg⁻¹)	
Inibidor de corrosão	Biocida
9,8	--
9,8	479,7
10,4	897,3
10,1	1951,7

2.2.6.3 Hidrocarbonetos aromáticos

Foram preparadas soluções de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX) em água destilada nas concentrações, 526,3; 42,1; 21,1; 15,2; 1,23; 0,61 mg.kg⁻¹, a partir de uma solução padrão de BTEX em metanol. Espectros de emissão de fluorescência das soluções contra um branco de água destilada foram obtidos. O objetivo era avaliar se os BTEX fluorescem nas mesmas regiões de estudo do inibidor de corrosão comercial e a intensidade do sinal fluorescente.

2.2.7 Determinação de inibidor de corrosão comercial em água produzida

2.2.7.1 Água produzida isenta de inibidor de corrosão comercial e biocida

Uma água produzida, oriunda de um campo de produção do Estado do Rio de Janeiro, isenta de inibidor de corrosão e biocida foi filtrada e espectros de emissão fluorescente foram obtidos, tanto da amostra original, quanto de amostras diluídas com água destilada nas proporções 1 para 1000 e 1 para 2000 em volume. A escolha de água isenta dos produtos químicos, inibidor de corrosão e biocida foi para verificar os efeitos de espécies fluorescentes diferentes do inibidor de corrosão, como os mono e policíclicos aromáticos.

2.2.7.2 Água produzida com inibidor de corrosão comercial e biocida

Considerando-se a concentração recomendada pelo fabricante de inibidor de corrosão de 100 mg.kg^{-1} , a partição água/óleo de 40 a 100% dos compostos quaternários de amônio, apresentada por Kapusta, Berg e Place (2003) e a concentração de biocida utilizada em alguns campos de produção do Brasil, foram adicionados, a um volume da água produzida, inibidor de corrosão e biocida em quantidade suficiente para conter $99,33$ e 2010 mg.kg^{-1} , respectivamente. Esta água produzida contaminada foi diluída 1 para 2000 e na própria cubeta de quartzo adicionou-se $3,0 \text{ mL}$ desta água e efetuou-se, então, adições sucessivas de pequenos volumes conhecidos de solução do inibidor de corrosão, utilizando seringa com precisão $0,05 \text{ }\mu\text{L}$. Foram construídas curvas de calibração por adição padrão.

Tanto para obtenção da curva quanto para as amostras testes, as intensidades de fluorescência das soluções, em 306 e 593 nm , foram subtraídas das intensidades verificadas para a água destilada.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico é feita uma apresentação dos resultados obtidos no estudo da emissão por fluorescência de ultravioleta do inibidor de corrosão comercial, obtenção do espectro característico, linearidades das medidas de intensidade de fluorescência, variáveis de parâmetros instrumentais, como largura das fendas e velocidade de varredura.

Em uma segunda etapa, são apresentados os resultados dos estudos de interferentes, como biocida, salinidade e hidrocarbonetos aromáticos nos ensaios. Além disso, uma amostra de água de produção isenta de inibidor de corrosão e biocida foi testada para avaliar a linearidade das medidas de intensidade de fluorescência em uma matriz complexa.

3.1 Determinação do comprimento de onda de excitação do cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio e do inibidor de corrosão comercial por espectrometria de absorção no ultravioleta

A maioria das aplicações da espectroscopia de absorção de compostos orgânicos aromáticos é baseada nas transições de elétrons π para o estado excitado π^* , pois a energia requerida para estes processos produz picos de absorção na região do espectro entre 200 e 700 nm. Estas transições requerem a presença de ligações insaturadas para prover orbitais π . A Tabela 16, a seguir, apresenta os comprimentos de onda de absorções características de compostos aromáticos. Estas absorções características são afetadas pela substituição no anel aromático.

Tabela 16 – Absorção característica de compostos aromáticos em etanol

Composto		$\lambda_{1max}(nm)$	$\lambda_{2max}(nm)$
Benzeno	C_6H_6	204	256
Tolueno	$C_6H_5CH_3$	207	261
m-xileno	$C_6H_4(CH_3)_2$	-	263
Clorobenzeno	C_6H_5Cl	210	265
Anilina	$C_6H_5NH_2$	230	280
Íon anilínio	$C_6H_5NH_3^+$	203	254
Naftaleno	$C_{10}H_8$	286	312

Fonte adaptada de: SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, 1998.

Analisando os espectros de absorção no ultravioleta, apresentados a seguir nos gráficos da Figura 12(a), do cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio usado como padrão, em diferentes concentrações, observa-se forte absorção nos seguintes comprimentos de onda: 205, 225 e 270 nm, valores estes muito próximos aos registrados para compostos com anel benzênico mono substituído, apresentados anteriormente na Tabela 16. Além disso, os detalhes estruturais da molécula que contém o cromóforo² e o solvente, no qual foi disperso, afetam a localização do máximo de absorção (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 1998).

Analisando as absorções de soluções aquosas de cloreto de dodecil-trimetil amônio são observadas bandas fracas, com máximo de absorção localizado abaixo de 200 nm. O cloreto de dodecil-trimetil amônio é um composto formado por ligações simples. A excitação destas substâncias envolve a promoção de elétrons de orbitais $\sigma \rightarrow \sigma^*$, e esta transição necessita de grande energia (abaixo de 200 nm), correspondendo a energia no vácuo na região do ultravioleta. Os valores de absorbância verificados na Figura 12(b) são muito baixos de 0 a 0,156 e possuem baixa relação sinal ruído quando comparados com os espectros obtidos para o cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio.

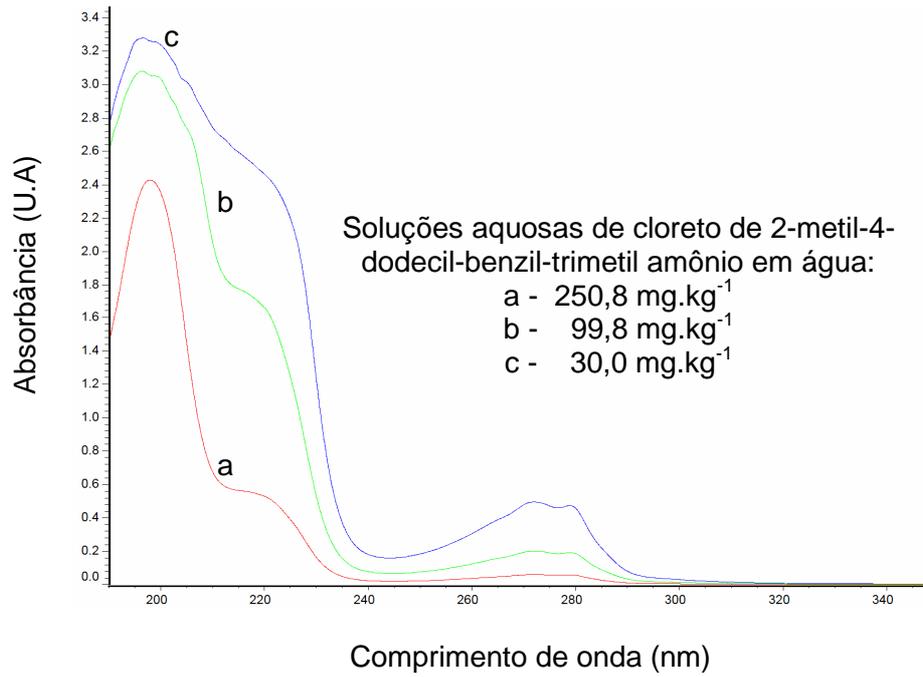
²Grupos funcionais que contém elétrons de valência com energia de excitação relativamente baixa. Eles absorvem em comprimentos de onda elevados da radiação ultravioleta e visível (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 1998).

A Figura 12(c) mostra os espectros de absorção no UV de diferentes soluções do inibidor de corrosão comercial. Pode-se observar duas regiões de máximo de absorção em torno de 205 e 235 nm. Estes valores, apesar de serem próximos aos característicos de anéis aromáticos mono substituídos, também podem ter sido afetados em função da estrutura da molécula cromófora, do solvente da solução e do efeito da conjugação com outros cromóforos e auxócromos³ presentes na composição da solução comercial, tais como compostos contendo função amina (amino oleoso), que absorvem em torno de 215 nm e o solvente etanol, que apresenta absorção em 184nm (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 1998).

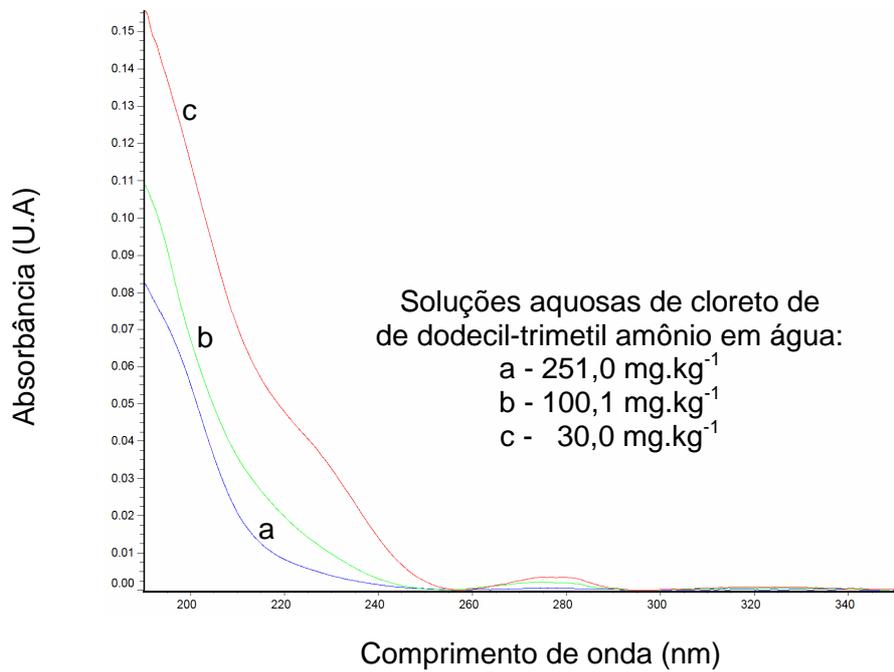
O comprimento de onda de excitação ideal para registrar o espectro de emissão de um composto fluorescente determinado é, em geral, escolhido em função de seu espectro de absorção. Na maior parte dos casos, este comprimento de onda corresponde ao máximo de absorção e fornece um elevado sinal fluorescente, ou seja, alta relação sinal ruído (SIERRA et al., 1996).

A análise comparativa das curvas indicadas na Figura 12 mostra que os valores de absorbância são maiores em comprimentos de onda menores que 240 nm. Entretanto, segundo Skoog *et al.* (1998), valores próximos aos extremos da radiação emitida, pela fonte do equipamento, podem provocar desvios instrumentais como, por exemplo, a geração de falsos picos de absorção devido ao espalhamento da luz. O espectrofotômetro de UV utilizado opera com uma lâmpada de deutério que emite luz acima de 190 até aproximadamente 800 nm. No presente estudo escolheu-se o comprimento de onda de 230 nm para excitação nos experimentos de fluorescência evitando assim os desvios indicados na lei de Beer.

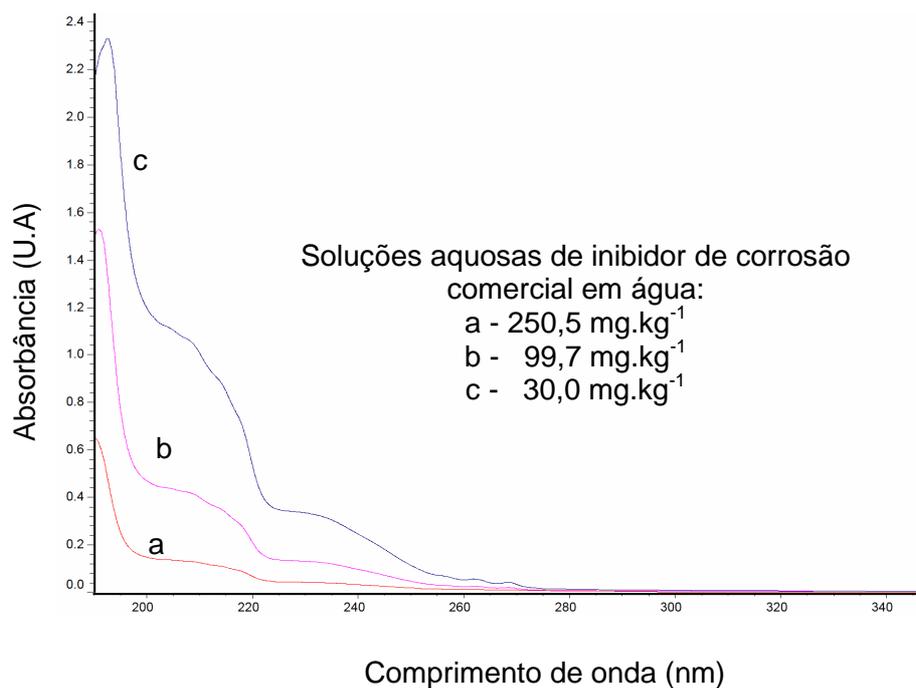
³Grupos funcionais que por si próprios não apresentam absorção na região do ultravioleta e visível, mas possuem efeito sobre o deslocamento dos picos dos cromóforos para comprimentos de onda mais elevados como também o aumento da intensidade de absorção (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 1998).



12(a)



12(b)



12(c)

Figura 12 – Espectros de absorção no UV de soluções aquosas de cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio (12(a)), de cloreto de dodecil-trimetil amônio (12(b)) e do inibidor de corrosão comercial (12(c)).

3.2 Determinação da emissão por fluorescência de ultravioleta do cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio, do cloreto de dodecil-trimetil amônio e do inibidor de corrosão comercial

A Figura 13, a seguir, mostra os espectros de emissão por fluorescência de UV dos padrões de sal trialquil-aril quaternário de amônio, sal tetraalquil quaternário de amônio e do inibidor de corrosão comercial em solução aquosa.

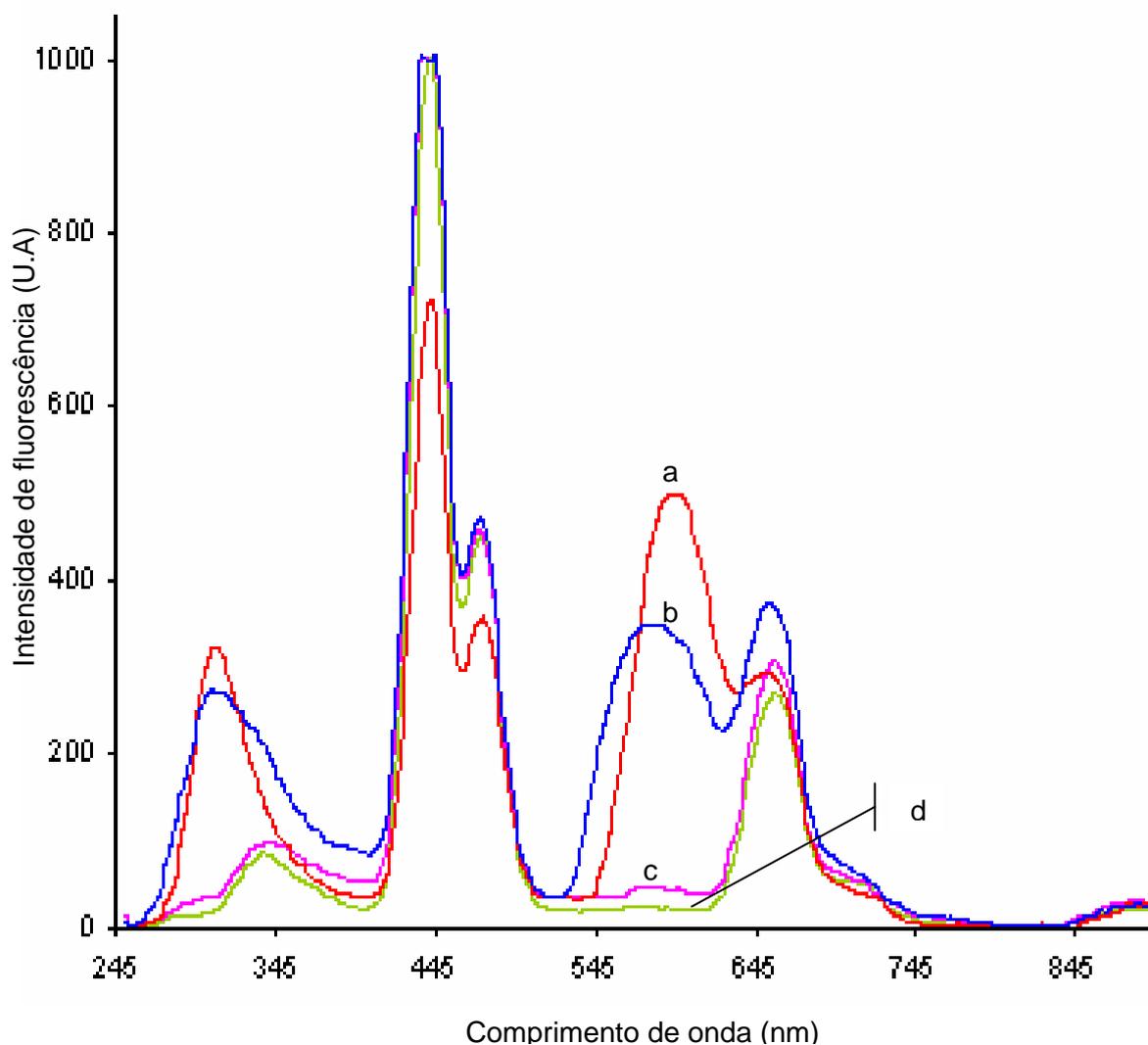


Figura 13 – Espectros de emissão ($\lambda_{ex} = 230\text{nm}$) de solução aquosa de $10,02\text{ mg.kg}^{-1}$ de cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio (a); $10,28\text{ mg.kg}^{-1}$ de inibidor de corrosão comercial (b); $10,01\text{ mg.kg}^{-1}$ de cloreto de dodecil-trimetil amônio (c) e água destilada (d)

A semelhança entre os espectros do inibidor de corrosão comercial e do padrão do sal trialquil-aril quaternário de amônio, sugere que ambos apresentam o mesmo componente fluorescente. Entretanto, a diferença nas intensidades e alargamento das curvas de fluorescências, das soluções de cerca de 10 mg.kg^{-1} do cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio e do inibidor de corrosão comercial, indicam que o sal trialquil-aril quaternário de amônio possui detalhes na estrutura molecular, como número de átomos de carbono e a posição do anel benzênico, diferentes do padrão. Além disso, estas diferenças podem ser explicadas, também, pelo fato do inibidor de corrosão comercial ser uma mistura de produtos químicos, apresentando então uma composição distinta do padrão.

O perfil dos espectros de emissão por fluorescência de UV dos padrões de cloreto de dodecil-trimetil amônio e da água destilada demonstram as diferenças com relação a estrutura molecular do inibidor de corrosão comercial.

Através da análise comparativa é possível identificar 5 regiões distintas em torno dos seguintes comprimentos de onda: 306, 346, 442, 475, 593 e 660 nm.

Em 306 e 593 nm podem ser identificados máximos de emissão tanto no inibidor de corrosão comercial quanto no cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio, o que permite concluir que o componente fluorescente presente no inibidor de corrosão comercial é semelhante ao padrão de sal quaternário de amônio. Conforme discutido no tópico 1.5.2, a emissão em um comprimento de onda menor (em torno de 300 nm) indica a presença de um hidrocarboneto aromático com um anel aromático na composição do inibidor de corrosão comercial.

A emissão em torno de 593 nm revela a formação de dímeros excitados, chamados exímeros (E). Estas espécies excitadas são produzidas pela colisão entre moléculas não excitadas (M) e moléculas excitadas (M^*), conforme descrito esquematicamente na Figura 14

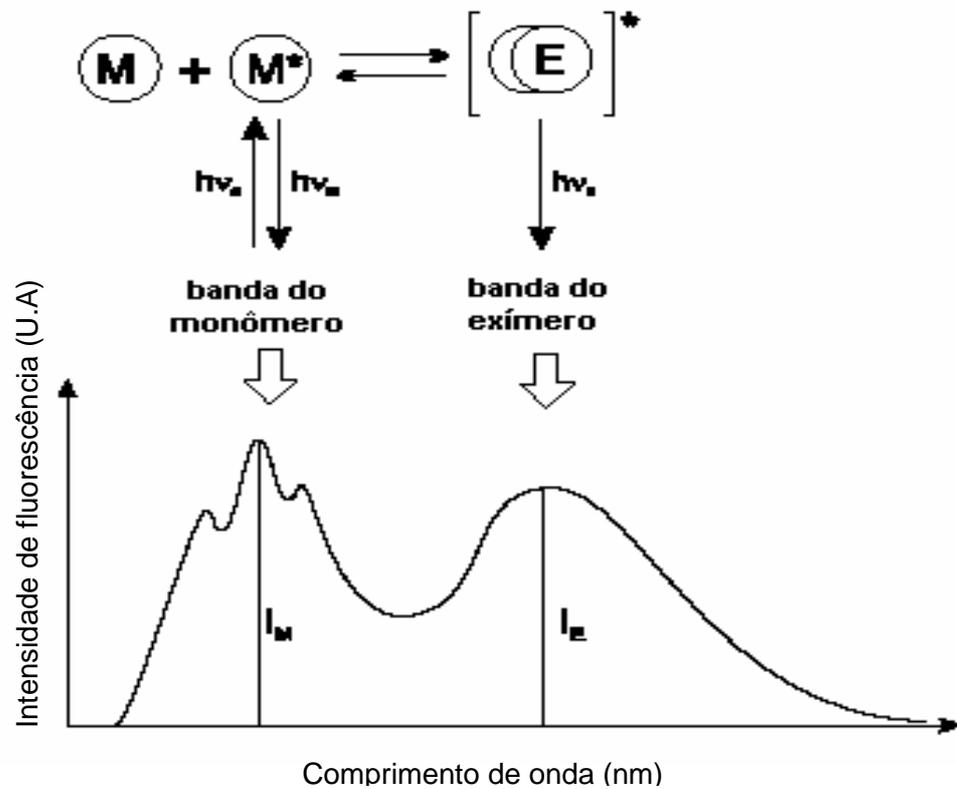


Figura 14 – Formação do excímero e as bandas fluorescentes do monômero e excímero, onde I_M e I_E são, respectivamente, as intensidades de fluorescência do monômero e do excímero e $h\nu_a$ é a energia luminosa

Fonte adaptada de: VALEUR, B. *Molecular fluorescence: principles and applications*. Wiley-VCH, 2001. 386 p.;

BIRKS, J. B. *Photophysics of aromatics molecules*. John Wiley and Sons LTD. London, 1970. 704 p.

A formação de exímeros e sua fluorescência foram identificadas inicialmente para soluções de pireno que apresenta uma banda fluorescente em torno de 400 nm. Em soluções de concentração superior a $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ ocorre o aparecimento em de uma banda em torno de 500 nm. Atualmente já se sabe que isto é comum na maioria dos hidrocarbonetos aromáticos e seus derivados, e que esta banda pode ser utilizada para caracterizações e quantificações (BIRKS, 1970; VALEUR, 2001).

A banda fluorescente correspondente a um exímero é localizada em comprimentos de onda maiores do que os do monômero. Além disso, quando se aumenta a concentração de M não ocorrem mudanças no espectro de absorção da solução correspondentes ao exímero, o que mostra que sua formação ocorre somente no estado excitado, pois o exímero não absorve luz (BIRKS, 1970; VALEUR, 2001)

A emissão verificada nos outros comprimentos de onda são perturbações que podem ser atribuídas à fenômenos de difusão da luz como o espalhamento Rayleigh e Raman. Estes ocorrem quando uma molécula foi excitada a um estado energético virtual por um fóton com energia insuficiente para excitar completamente esta molécula. O estado virtual mencionado é instável e a molécula relaxa rapidamente, emitindo luz (LARSSON; WEDBORG; TURNER, 2007).

A difusão Rayleigh é do tipo “elástico”, isto é, sem mudança do comprimento de onda da luz incidente, e é provocada pela presença, sobre o trajeto do raio luminoso incidente, de “partículas” de tamanho muito inferior ao comprimento de onda da luz incidente, como as moléculas de água, por exemplo, e pode ocorrer em torno dos múltiplos do comprimento de onda de excitação. No espectro de emissão da água seriam esperadas bandas intensas de espalhamento em 230, 460 e 690 e 920 nm (respectivamente, 1^a, 2^a, 3^a e 4^a ordem), tendo sido registrados tanto na água quanto nas soluções de estudo em 442, 475 e 660 nm (SIERRA et al., 1996; GUILBAUT, 1990).

A emissão verificada em torno de 346 nm pode ser qualificada como difusão ou dispersão Raman, um fenômeno do tipo não “elástico” no qual a molécula relaxa a um nível de energia vibracional diferente do estado original. Quando uma molécula é excitada parte desta energia incidente (menos de 1 %) pode ser abstraída e convertida em energia vibracional e rotatória. Assim, quando ela relaxa estará em um nível vibracional mais baixo (menor energia) e, portanto maior comprimento de

onda. O resultado desta emissão é uma banda fraca, que da mesma forma que o espalhamento Rayleigh pode interferir ou ser confundida com a fluorescência da amostra. A posição relativa da banda Raman depende da natureza das moléculas do solvente utilizado, conforme indicado na Tabela 17 e também pode manifestar-se em 2^a, 3^a e 4^a ordem (LARSSON; WEDBORG; TURNER, 2007; PERKIN ELMER, 2000; SIERRA et al., 1996; GUILBAUT, 1990).

Tabela 17 – Posição da banda Raman de diferentes solventes em função do comprimento de onda de excitação

Solvente	Posição da banda Raman			
	Comprimento de onda de excitação 313 nm	Comprimento de onda de excitação 366 nm	Comprimento de onda de excitação 405 nm	Comprimento de onda de excitação 436 nm
Água	350	418	469	511
Acetonitrila	340	406	457	504
Cicloexano	344	409	458	499
Clorofórmio	346	411	461	502

Fonte: PERKIN ELMER, 2000

3.3 Estudos preliminares

Para avaliar as influências de variáveis de parâmetros instrumentais sobre a emissão de fluorescência do inibidor de corrosão comercial foram estudadas a largura das fendas de excitação e emissão e a velocidade de varredura para obtenção dos espectros.

A largura das fendas de excitação e emissão é uma variável de parâmetro instrumental que interfere diretamente na intensidade do sinal do fluorófilo. A Tabela 18, a seguir, apresenta as combinações de larguras das fendas que foram avaliadas. O sinal fluorescente é proporcional ao quadrado do produto das larguras das fendas de excitação e de emissão, e o uso de larguras estreitas das fendas resulta em um

aumento da seletividade que, em geral, resulta em um decréscimo na sensibilidade, enquanto que maiores larguras das fendas produzem o efeito oposto (ANDRE et al., 1977; STEVENSON; VO-DINH, 1993).

Tabela 18 – Intensidade do sinal fluorescente de solução aquosa $9,96 \text{ mg.kg}^{-1}$ do inibidor de corrosão comercial ($\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$) utilizando diferentes combinações de largura de fenda de excitação e emissão

Combinação	Largura das Fendas (nm)		Quadrado do produto da largura das fendas (nm^4)	Intensidade de Fluorescência (U.A.)	
	Excitação	Emissão		$\lambda_1 = 306\text{nm}$	$\lambda_2 = 593\text{nm}$
C1	2,5	2,5	39,0625	15,85	22,76
C2	10	10	10000	189,2	259,3
C3	10	15	22500	413,3	560,3
C4	15	10	22500	55,30	78,94
C5	15	15	50625	134,1	176,2

Pela análise da Figura 15, a seguir, descartou-se a utilização das combinações C1 e C4 para os experimentos, pois ambas apresentarem baixo sinal fluorescente, além de elevado ruído e sobreposição de bandas, respectivamente.

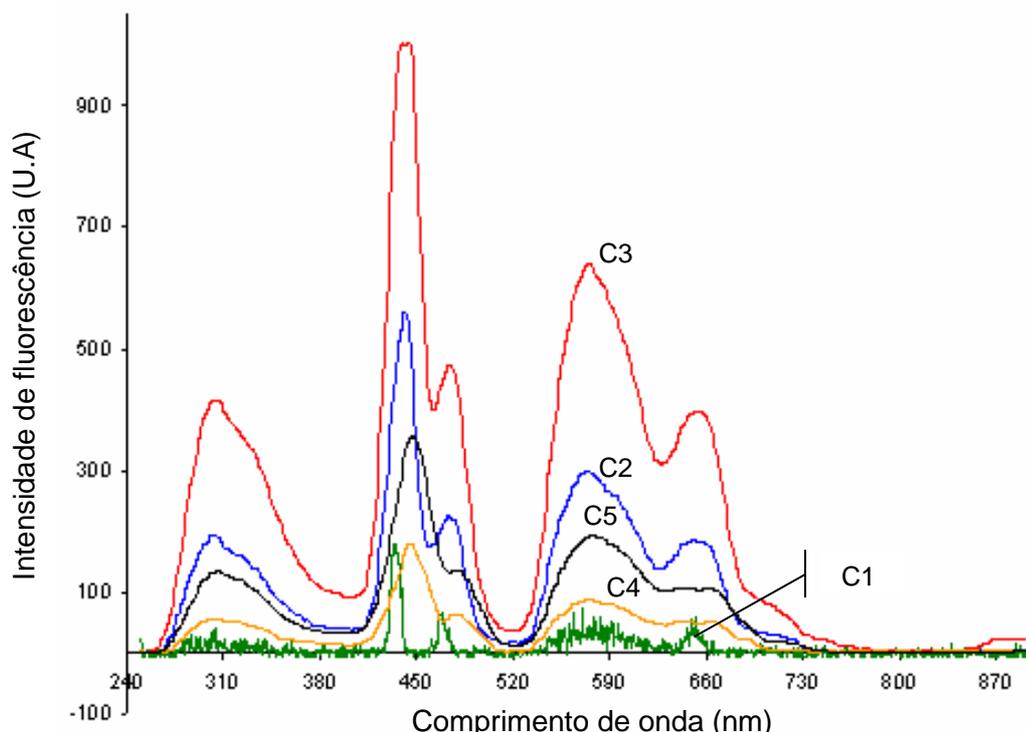


Figura 15 – Espectros de emissão de solução aquosa $9,96 \text{ mg.kg}^{-1}$ do inibidor de corrosão comercial ($\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$) utilizando diferentes combinações de largura de fenda de excitação e emissão: fenda de excitação 2,5 nm e de emissão 2,5 nm (C1); fenda de excitação 10 nm e de emissão 10 nm (C2); fenda de excitação 10 nm e de emissão 15 nm (C3); fenda de excitação 15 nm e de emissão 10 nm (C4); fenda de excitação 15 nm e de emissão 15 nm (C5)

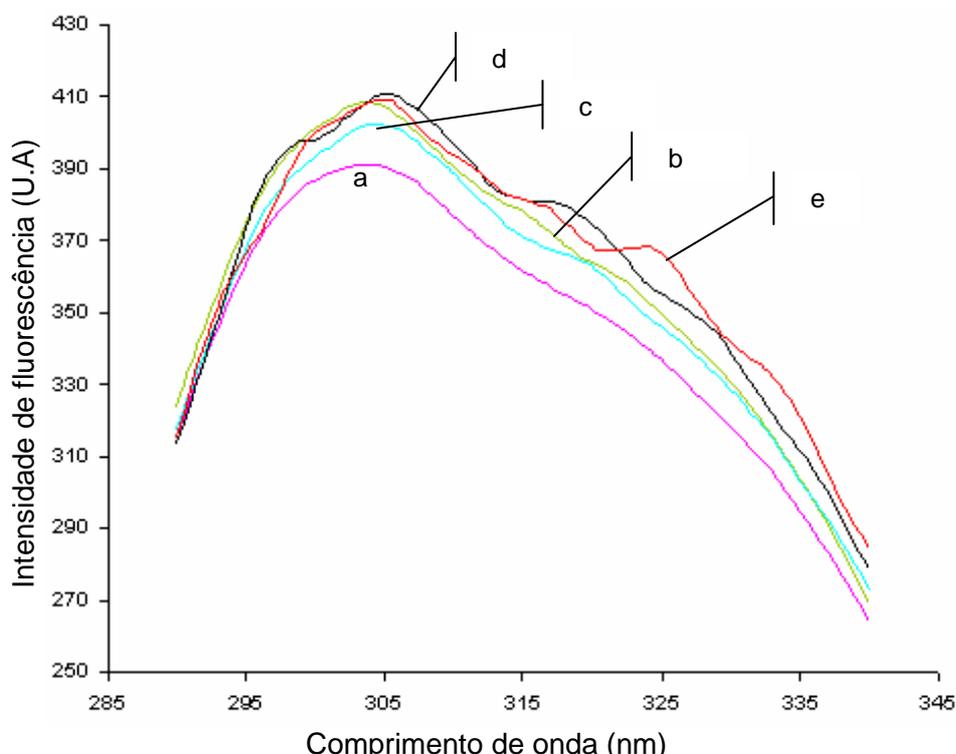
Os resultados apresentados anteriormente na Tabela 18 mostraram que nas combinações C2, C3 e C5 na medida em que se aumentou o tamanho da fenda, o sinal fluorescente também cresceu. Entretanto, dois efeitos mencionados na literatura e indicados a seguir foram observados no experimento (ANDRE et al., 1977; STEVENSON; VO-DINH, 1993).

- O uso de fendas de excitação menores promove a incidência de radiação em uma faixa mais estreita de comprimento de onda, e conseqüentemente mais próxima do máximo de excitação da amostra, aumentando-se dessa maneira o rendimento quântico da fluorescência, ou seja, a razão entre o número de fótons emitidos por fluorescência e o número de fótons absorvidos.

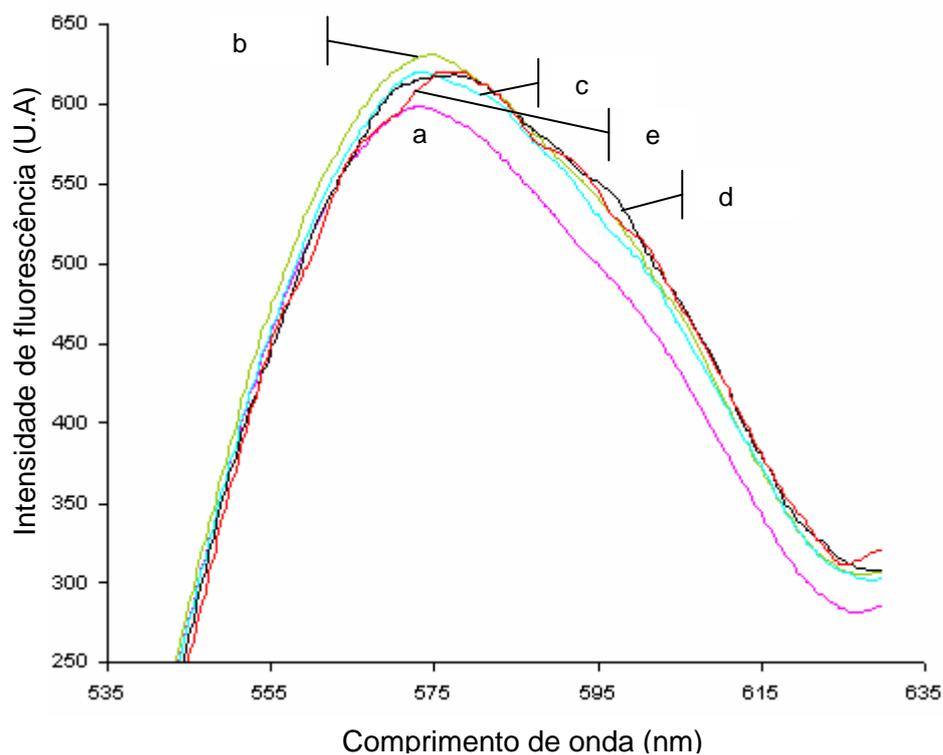
- O uso da fenda de emissão totalmente aberta pode ocasionar a geração de radiações espúrias, que provoca interferências espectrais, que pode diminuir a intensidade do sinal fluorescente.

Para garantir a melhor relação entre seletividade e sensibilidade nas análises seguintes definiu-se a fenda de excitação em 10 nm e a fenda de emissão em 15 nm.

Espectros de emissão foram obtidos com uma solução $10,54 \text{ mg.kg}^{-1}$ de inibidor de corrosão, agora variando a velocidade de varredura entre 500 e 10 nm.min^{-1} . O gráfico da Figura 16 apresenta uma comparação das curvas com diferentes velocidades de varredura. Com uma velocidade de 100 nm.min^{-1} já é possível obter um espectro de boa resolução e num tempo viável de análise (1,9 min).



16(a)



16(b)

Figura 16 – Espectros em detalhe de emissão fluorescente de solução aquosa $10,54 \text{ mg.kg}^{-1}$ do inibidor de corrosão comercial ($\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$) nas velocidades de varredura de 10 (a), 50 (b), 100 (c), 250 (d) e 500 (e) nm.min^{-1} : entre 290 e 340 nm (16(a)) e 540 e 630 nm (16(b))

Analisando-se o gráfico da Figura 17, a seguir, verificou-se que tempos elevados de análise, ou seja, com velocidades de varredura menores que 100 nm.min^{-1} , podem ter promovido fotodegradação do inibidor de corrosão comercial, ou até mesmo a sua volatilização devido ao maior tempo de radiação incidente. Além disso, a formação de filme adsorvente no frasco da amostra pode ter levado a um decréscimo em 3,5% do sinal fluorescente.

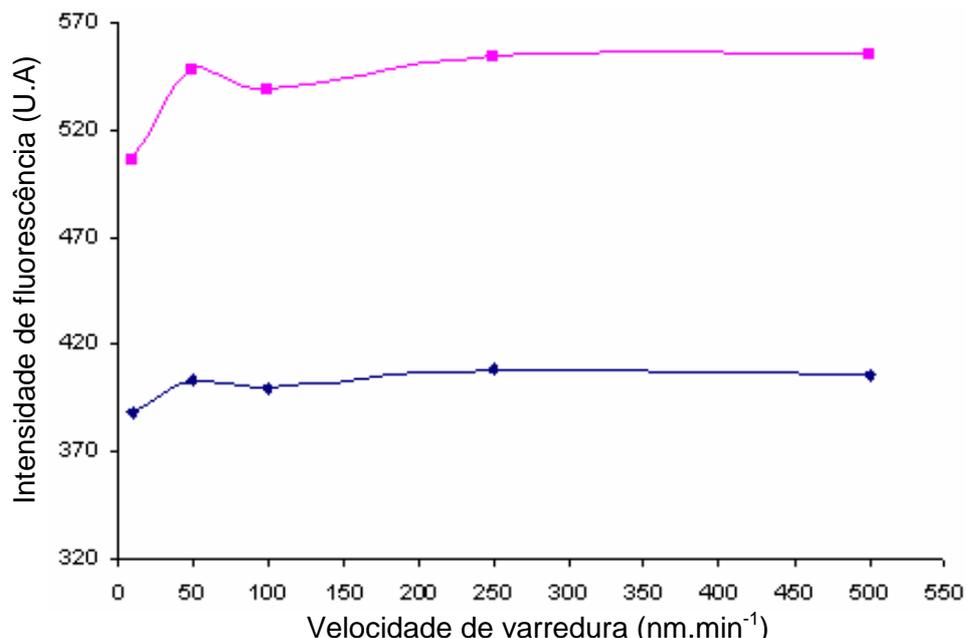


Figura 17 – Variação da intensidade do sinal fluorescente de uma solução aquosa $10,54 \text{ mg.kg}^{-1}$ do inibidor de corrosão comercial ($\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$) em função da velocidade de varredura em dois comprimentos de onda selecionados: (■)306 nm e (◆) 593 nm

3.4 Determinação de curva de calibração do cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio e do inibidor de corrosão comercial em água destilada por fluorescência de ultravioleta

3.4.1 Determinação de cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio em água

Nas Figuras 18 e 19, a seguir, observam-se os espectros de emissão de uma solução de cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio após adições sucessivas de solução concentrada de $3997,86 \text{ mg.kg}^{-1}$ em água destilada. Os comprimentos de onda referentes aos espalhamentos Raman e Rayleigh não serão exibidos nestes resultados.

O procedimento de adição sucessiva foi adotado para evitar o uso de frascos e vidrarias e, conseqüentemente, minimizar o erro associado a formação do filme

adsorvente. Além disso, como a análise busca uma alternativa para medidas em campo, a praticidade foi um dos critérios para escolha deste procedimento, que necessita apenas da cubeta de análise, seringa e bastão de vidro para agitação.

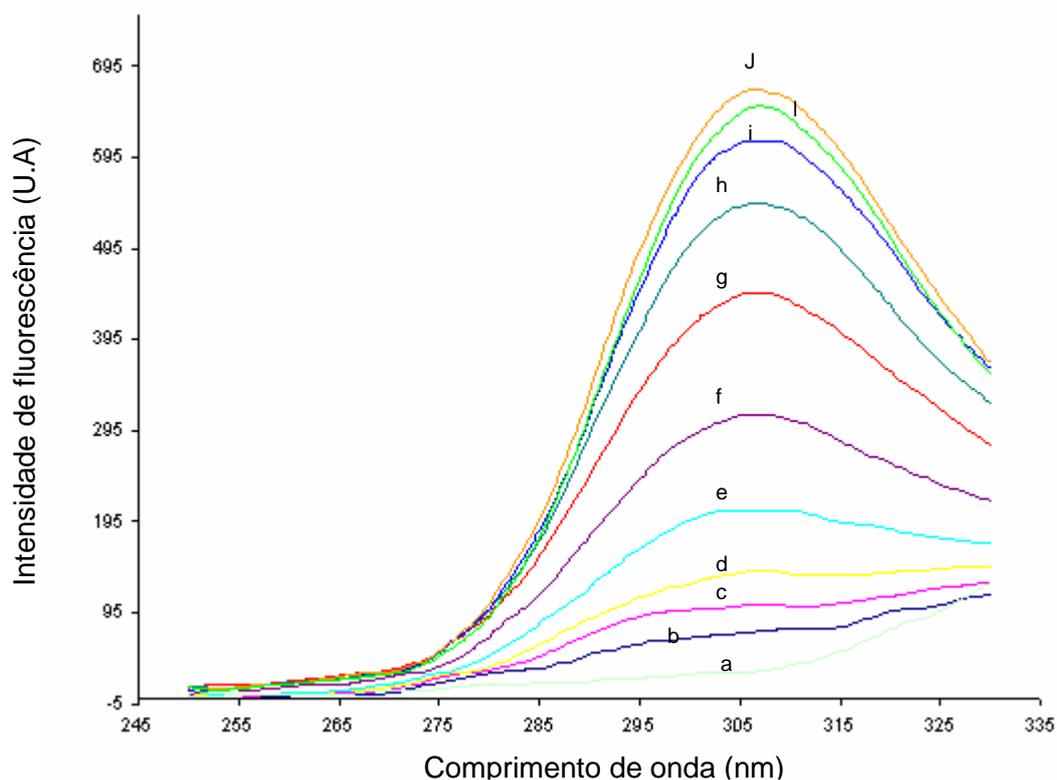


Figura 18 – Espectros de emissão entre 250 e 330 nm da água destilada (a) e de solução aquosa de cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio ($\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$) nas concentrações de: 0,133 (b), 0,533 (c), 1,199 (d), 2,530 (e) 5,190 (f), 10,50 (g), 17,11 (h), 25,03 (i), 38,15 (J), 57,66(l) mg.kg^{-1}

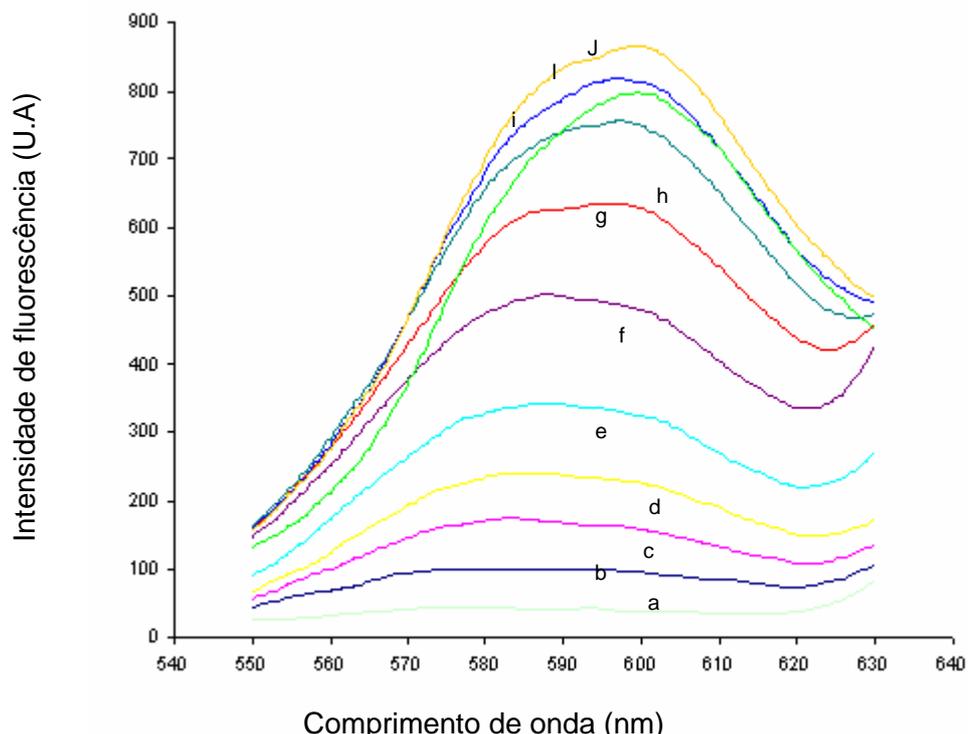


Figura 19 – Espectros de emissão entre 550 e 630 nm da água destilada (a) e de solução aquosa de cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio ($\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$) nas concentrações de: 0,133 (b), 0,533 (c), 1,199 (d), 2,530 (e) 5,190 (f), 10,50 (g), 17,11 (h), 25,03 (i), 38,15 (J), 57,66(l) mg.kg^{-1}

Na Figura 20, a seguir, estão apresentados os valores de intensidade de fluorescência (IF) subtraídos do IF da água, para os comprimentos de onda de 306 e 593 nm. A adição de concentrações superiores a $5,19 \text{ mg.kg}^{-1}$ produziu diminuição significativa da intensidade de fluorescência da solução de cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio. Alguns fatores podem influenciar a sensibilidade de medidas baseadas em fluorescência molecular, causando a chamada supressão de fluorescência. A supressão refere-se a qualquer processo que causa a redução do rendimento quântico de um sistema luminescente, ocorrendo devido à interação do fluorófilo com determinadas substâncias denominadas de supressores ou, então, devido ao elevado nível de concentração das espécies. As moléculas excitadas transferem energia às moléculas não excitadas vizinhas, diminuindo assim a

intensidade das bandas fluorescentes, num fenómeno chamado auto-supressão (LAKOWICZ, 2006).

Como a IF pode variar também devido ao efeito da diluição, o valor de IF foi corrigido multiplicando o valor medido pelo fator:

$$\frac{V+v}{V}$$

Onde V é o volume inicial de 3,00 mL e v é a alíquota de solução concentrada de cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio. Em todos os procedimentos de adição sucessiva a correção da intensidade de fluorescência, para geração de uma intensidade de fluorescência corrigida (IFC), foi realizada.

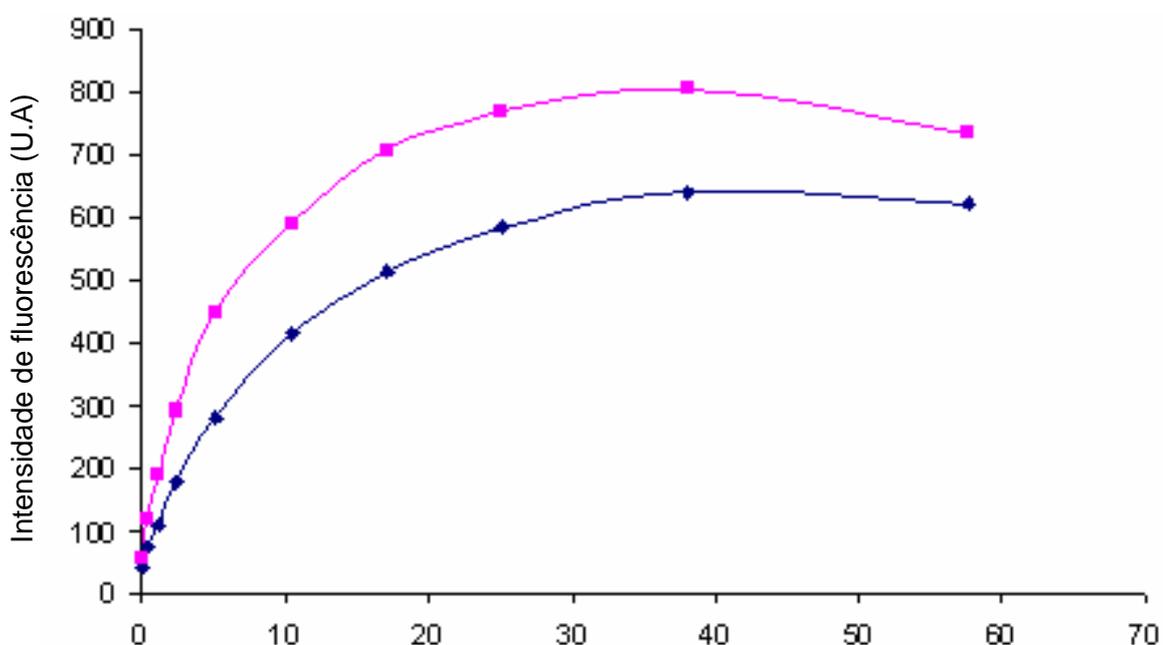


Figura 20 – Variação da intensidade de fluorescência corrigida (IFC) de solução aquosa de cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio ($\lambda_{ex} = 230\text{nm}$) em dois comprimentos de onda selecionados: (▲)306 nm e (■) 593 nm

Após a exclusão dos valores de concentração superiores a $5,19 \text{ mg.kg}^{-1}$ foram obtidas novas curvas de variação de intensidade de fluorescência corrigida (IFC) apresentados a seguir na Figura 21. Foram determinados os coeficientes de

determinação (R^2), que indicaram que o método é linear, pois o R^2 é superior a 0,9. As equações de reta para os comprimentos de onda 306 e 593 nm foram, respectivamente, $y_{(306)} = 46,3x + 48,2$ e $y_{(593)} = 74,7x + 78,8$.

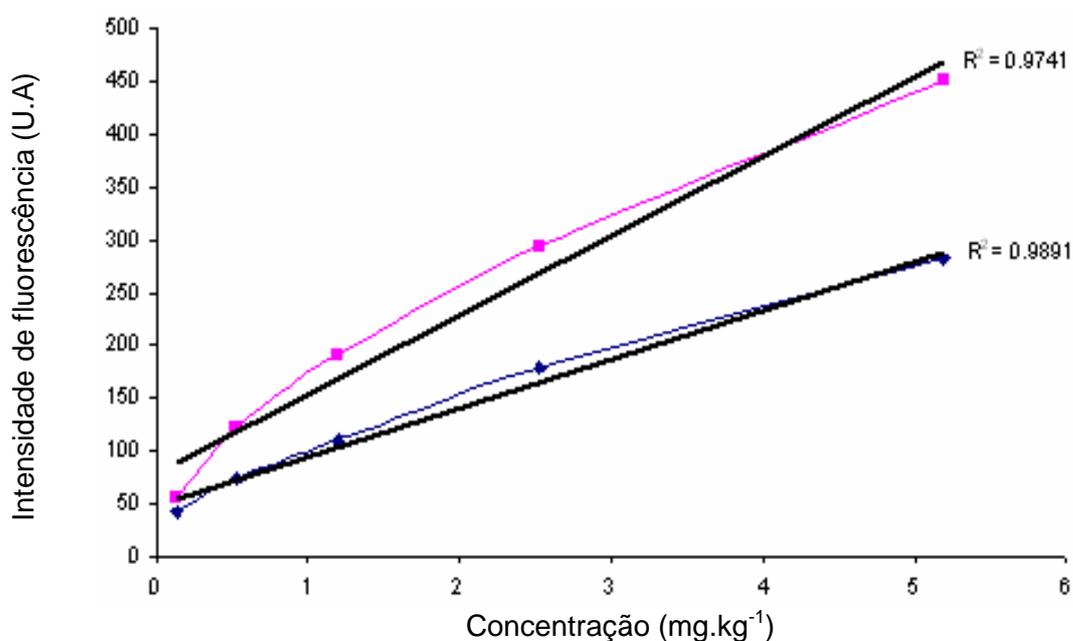


Figura 21 – Variação da intensidade de fluorescência corrigida (IFC) de solução aquosa de cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio ($\lambda_{ex} = 230\text{nm}$) em dois comprimentos de onda selecionados: (▲)306 nm e (■) 593 nm após a exclusão dos valores de concentração superiores a $5,19 \text{ mg.kg}^{-1}$

As curvas de calibração obtidas em água destilada mostraram que a faixa determinável de cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio é de $0,133$ a $5,19 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Para fins de comprovação fez-se um ensaio com três amostras de concentração conhecida, $4,99$; $5,03$ e $5,18 \text{ mg.kg}^{-1}$. As Tabelas 19 e 20, a seguir, apresentam a IF de duas amostras preparadas, subtraídas do IF da água, e as

concentrações determinadas utilizando as equações de reta nos comprimento de onda de estudo.

Tabela 19 – Intensidade de fluorescência de amostras de cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio em água destilada, concentrações e erros percentuais em 306nm

Comprimento de onda selecionado - 306 nm			
Concentração teórica $mg.kg^{-1}$	Concentração determinada $mg.kg^{-1}$	IF	Erro (%)
4,99	4,69	265,30	-6,01
5,03	4,45	254,41	-11,53
5,18	5,53	304,40	6,76
Valores médios	5,07	274,70	-3,55

Tabela 20 – Intensidade de fluorescência de amostras de cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio em água destilada, concentrações e erros percentuais em 593nm

Comprimento de onda selecionado - 593 nm			
Concentração teórica $mg.kg^{-1}$	Concentração determinada $mg.kg^{-1}$	IF	Erro (%)
4,99	5,33	476,43	6,81
5,03	3,68	353,08	-26,83
5,18	4,27	397,52	-17,57
Valores médios	5,07	409,01	-12,83

Comparando-se com os valores teóricos, as medidas experimentais, em sua maioria, foram menores que o esperado. Isto pode ser atribuído à formação de filme adsorvente sobre os recipientes utilizados na manipulação da amostra, diminuindo assim sua concentração na solução.

As médias das concentrações nos dois comprimentos de onda estudados foram próximas demonstrando que ambos podem ser utilizados para quantificar a concentração do sal de amônio quaternário em água. Entretanto os erros percentuais relativos às intensidades de fluorescência em 593 nm foram maiores. Neste comprimento de onda as intensidades de fluorescência são, em geral, maiores do que o registrado em 306 nm, assim os efeitos da supressão do sinal por aumento de concentração e, conseqüentemente, a perda da linearidade é mais pronunciada.

O erro relativo percentual para a determinação cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio em água foi de 6 a 26% em módulo.

3.4.2 Determinação de inibidor de corrosão comercial em água

De maneira semelhante à determinação do cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio foram obtidas as curvas de calibração por adição sucessiva de solução de inibidor de corrosão comercial em água destilada. Novamente em todos os procedimentos de adição sucessiva a correção da intensidade de fluorescência, para geração de uma intensidade de fluorescência corrigida (IFC) livre dos efeitos da diluição, foi realizada.

Nas Figuras 22 e 23, a seguir, observam-se os espectros de emissão de uma solução de inibidor de corrosão comercial após adições sucessivas de solução concentrada de $4065,32 \text{ mg.kg}^{-1}$ em água destilada. Os comprimentos de onda

referentes aos espalhamentos Raman e Rayleigh não serão exibidos nestes resultados.

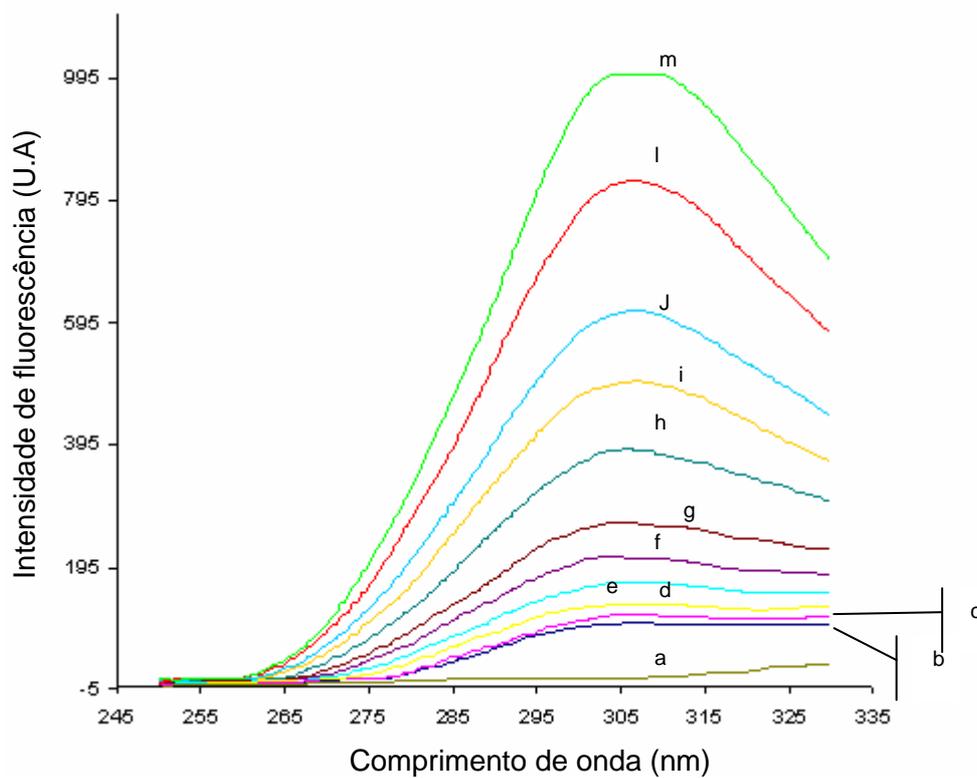


Figura 22 – Espectros de emissão entre 250 e 330 nm da água destilada (a) e de solução aquosa de inibidor de corrosão comercial ($\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$) nas concentrações de: 0,136 (b), 0,541 (c), 1,219 (d), 2,573 (e) 4,602 (f), 7,304 (g), 12,70 (h), 19,42 (i), 27,46 (J), 40,78 (l), 54,02 (m) mg.kg^{-1}

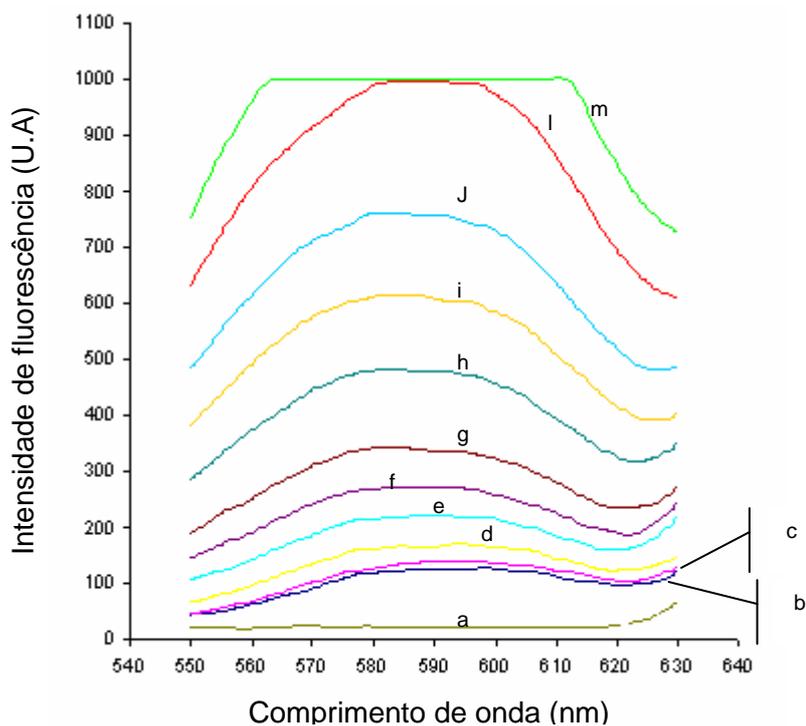


Figura 23 – Espectros de emissão entre 550 e 630 nm da água destilada (a) e de solução aquosa de inibidor de corrosão comercial ($\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$) nas concentrações de: 0,136 (b), 0,541 (c), 1,219 (d), 2,573 (e) 4,602 (f), 7,304 (g), 12,70 (h), 19,42 (i), 27,46 (J), 40,78 (I), 54,02 (m) mg.kg^{-1}

Na Figura 24, a seguir, estão apresentados os valores de intensidade de fluorescência (IF), para os comprimentos de onda de 306 e 593 nm. A adição de concentrações superiores a $19,42 \text{ mg.kg}^{-1}$ produziu auto-supressão da intensidade de fluorescência da solução de inibidor de corrosão comercial.

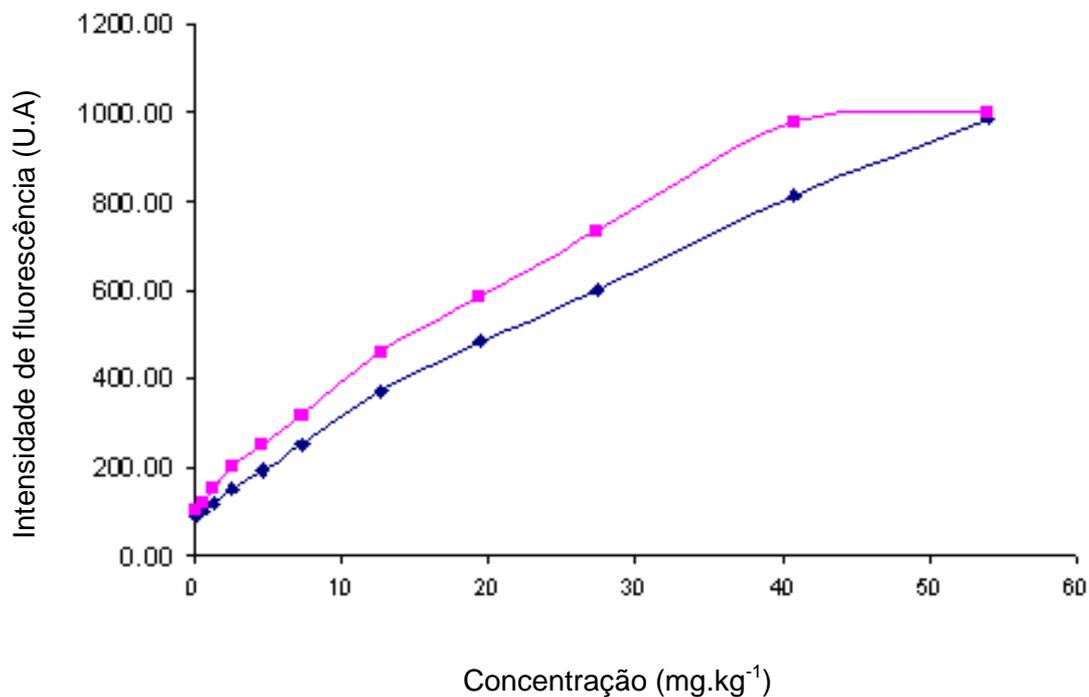


Figura 24 – Variação da intensidade de fluorescência corrigida (IFC) de solução aquosa de inibidor de corrosão comercial ($\lambda_{ex} = 230\text{nm}$) em dois comprimentos de onda selecionados: (▲)306 nm e (■) 593 nm

Após a exclusão dos valores de concentração superiores a $19,42 \text{ mg.kg}^{-1}$ foram obtidas novas curvas de variação de intensidade de fluorescência corrigida (IFC) apresentados a seguir na Figura 25. Foram determinados os coeficientes de determinação (R^2), que indicaram que o método é linear, pois o R^2 é superior a 0,9. As equações de reta para os comprimentos de onda 306 e 593 nm foram, respectivamente, $y_{(306)} = 20,7x + 96,1$ e $y_{(593)} = 25,0x + 123,6$.

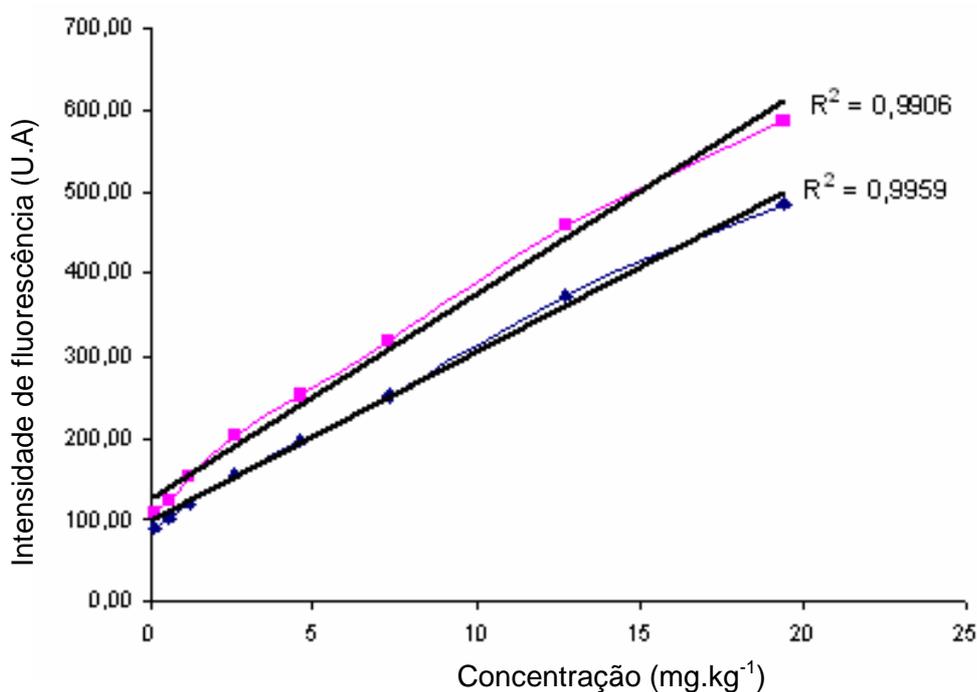


Figura 25 – Variação da intensidade de fluorescência corrigida (IFC) de solução aquosa de inibidor de corrosão comercial ($\lambda_{ex} = 230\text{nm}$) em dois comprimentos de onda selecionados: (▲)306 nm e (■) 593 nm após a exclusão dos valores de concentração superiores a $19,42\text{ mg.kg}^{-1}$

As curvas de calibração obtidas em água destilada mostraram que a faixa determinável de inibidor de corrosão comercial é de $0,136$ a $19,42\text{ mg.kg}^{-1}$.

Para fins de comprovação fez-se um ensaio com duas amostras de concentração conhecida, $10,28$ e $10,83\text{ mg.kg}^{-1}$. As Tabelas 21 e 22, a seguir, apresentam a IF de duas amostras preparadas, subtraídas do IF da água, e as concentrações determinadas utilizando as equações de reta nos comprimento de onda de estudo.

Tabela 21 – Intensidade de fluorescência de amostras de inibidor de corrosão comercial em água destilada, concentrações e erros percentuais em 306 nm

Comprimento de onda selecionado - 306 nm				
	Concentração teórica $mg.kg^{-1}$	Concentração determinada $mg.kg^{-1}$	IF	Erro (%)
	10,28	10,86	320,93	5,60
	11,83	12,15	347,57	2,70
Valores médios	11,06	11,51	334,25	4,06

Tabela 22 – Intensidade de fluorescência de amostras de inibidor de corrosão comercial em água destilada, concentrações e erros percentuais em 593 nm

Comprimento de onda selecionado - 593 nm				
	Concentração teórica $mg.kg^{-1}$	Concentração determinada $mg.kg^{-1}$	IF	Erro (%)
	10,28	11,65	414,93	13,32
	11,83	12,25	429,77	3,55
Valores médios	11,06	11,95	422,35	8,05

Comparando-se com os valores teóricos, as medidas experimentais, em sua maioria, foram maiores do que o esperado, apresentando um erro relativo de 2,70 a 13,32 %. E estes erros foram menores que os obtidos nos estudos com o padrão de cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio.

Os valores acima podem ser explicados pela análise da composição do produto comercial (Anexo B):

- O sal de amônio quaternário, integrante da formulação, está em uma faixa de concentração de 10 a 30% em massa, e as soluções foram preparadas levando-se em conta a mistura, ou seja, 100%, e não o teor do componente surfactante (ingrediente).
- As substâncias componentes da mistura comercial quando somadas, partir dos valores máximos, totalizam cerca de 60% em massa.

Onde se conclui que, mesmo ocorrendo a formação de filme adsorvente sobre os recipientes utilizados na manipulação da amostra, este fenômeno está em menor

proporção quando comparado com o observado com o padrão utilizado, que é puro e de maior concentração.

Outro fator relevante é a presença na formulação comercial de uma mistura de substâncias tais como etanol, isopropanol, xileno, etilbenzeno, dentre outros. A combinação destas substâncias pode interferir nos espectros de emissão fluorescente seja por pequenos deslocamentos do comprimento de onda de máxima emissão, quanto por alteração da intensidade de fluorescência (LAKOWICZ, 2006).

As médias das concentrações nos dois comprimentos de onda estudados, 306 e 593 nm, foram próximas, demonstrando que ambos podem ser utilizados para quantificar a concentração do inibidor de corrosão em água.

Da mesma forma que para o padrão utilizado, a análise dos erros percentuais relativos às intensidades de fluorescência em 593 nm revela que, neste comprimento de onda, as intensidades de fluorescência são, em geral, maiores do que o registrado em 306 nm. Os efeitos da supressão do sinal por aumento de concentração conduziram a perda da linearidade. Entretanto, este fenômeno ocorreu em concentrações mais elevadas, a partir de $19,42 \text{ mg.kg}^{-1}$. Novamente, o teor de sal de amônio quaternário presente no inibidor de corrosão comercial pode explicar tal comportamento.

3.5 Estabilidade da leitura em função do tempo de estocagem

Neste experimento foi avaliada a estabilidade do sinal fluorescente em função do tempo de armazenagem de soluções aquosas do inibidor de corrosão comercial sob diversas condições. A escolha do comprimento de onda de 306 nm foi em função das intensidades de fluorescências serem menores do que as verificadas em 593, evitando assim a utilização de valores de sinais fluorescentes que extrapolaram a escala.

A Figura 26, a seguir, apresenta a correlação entre a variação da intensidade de fluorescência de uma solução aquosa de inibidor de corrosão em função do tempo. Observa-se a diminuição significativa do sinal fluorescente, cerca de 40%, em um intervalo de 3 dias.

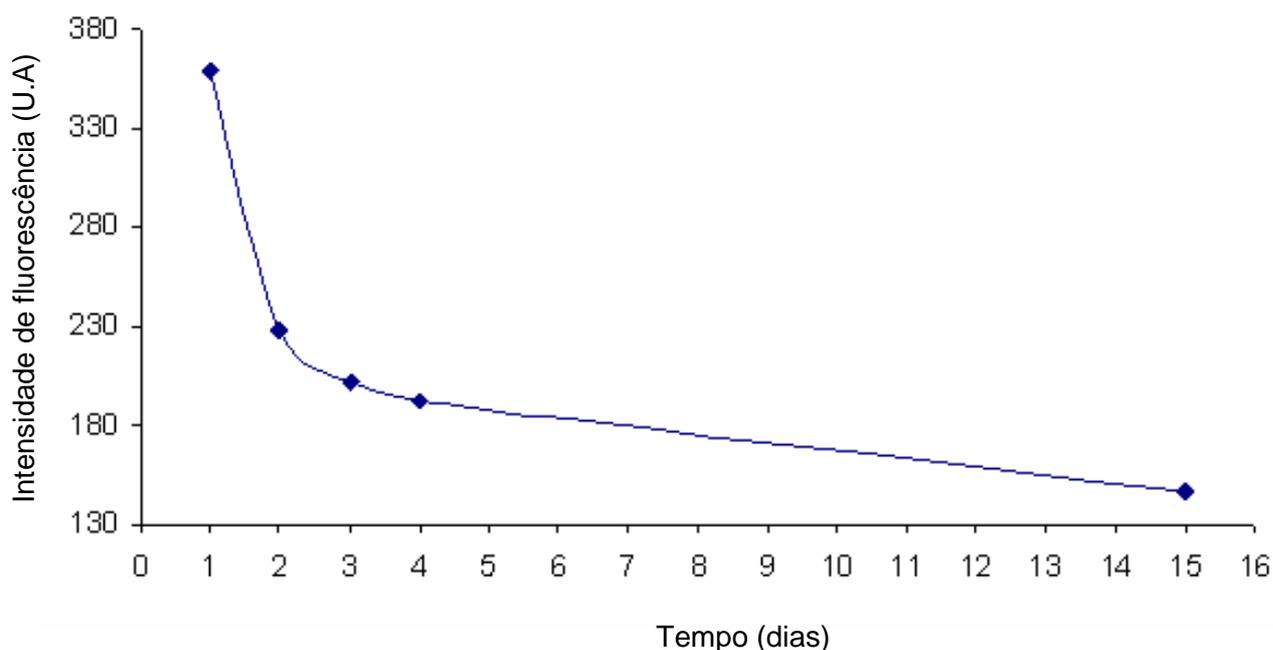


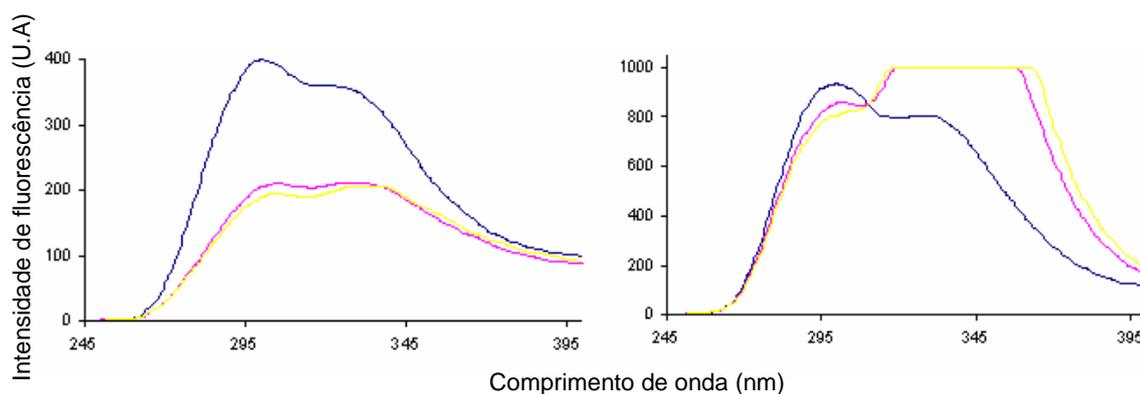
Figura 26 – Variação da intensidade de fluorescência com o tempo de solução aquosa de $9,08 \text{ mg.kg}^{-1}$ de inibidor de corrosão comercial ($\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$) em 306 nm

Conforme mencionado no capítulo 1.3, os inibidores de corrosão formam sobre as superfícies um filme aderente, pois apresentam atividade na superfície entre duas fases, tais como ar-água, óleo-água, e na superfície. Segundo Fortenberry e colaboradores (1993), os compostos quaternários de amônio têm tendência em aderir na superfície dos frascos de armazenamento de amostra, tanto plásticos quanto vidros, levando a resultados de análise imprecisos. A formação do filme sobre os frascos de armazenamento pode reduzir a concentração em fase aquosa da espécie em estudo disponível em solução com o tempo, diminuindo então a intensidade do sinal fluorescente, necessitando então que as soluções preparadas em laboratório ou as amostras de água produzidas obtidas sejam analisadas imediatamente.

Para avaliar o efeito de solventes na estabilização do sinal fluorescente, espectros de emissão de soluções preparadas com misturas de solventes alcoólicos foram obtidos em diferentes dias. O objetivo era verificar a capacidade destas soluções em manter o inibidor de corrosão disperso. Os solventes escolhidos foram metanol e isopropanol, pois são solventes polares nos quais o inibidor de corrosão é

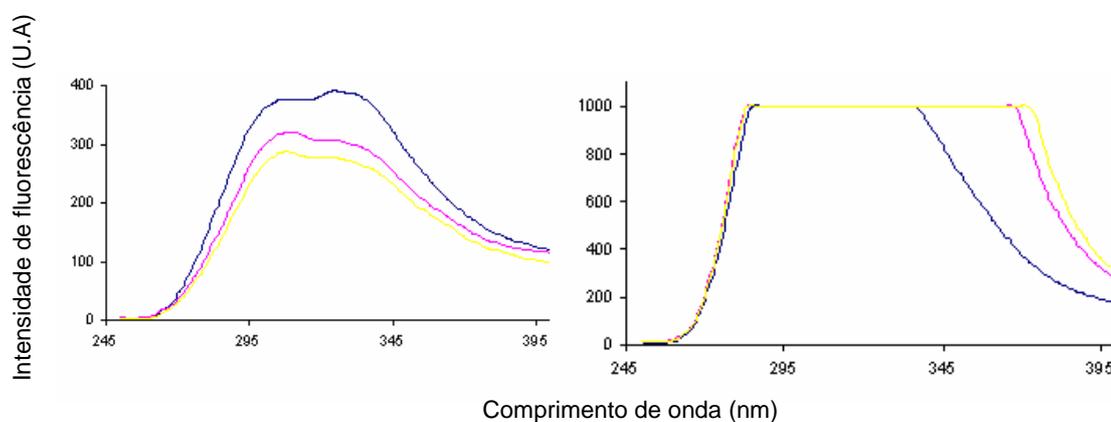
prontamente solúvel, e que são comumente utilizados na lavagem das vidrarias de trabalho (SON; CHAKRAVARTY, 1996).

Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 27 e observa-se aumento significativo da intensidade de fluorescência e deslocamento do comprimento de onda do máximo de emissão nas soluções contendo metanol e isopropanol em menor concentração (10% em massa). Nas soluções de 50% em massa de álcoois ocorreu a extrapolação da escala.



27(a)

27(b)



27(c)

27(d)

Figura 27 – Espectros de emissão entre 245 e 395 nm de soluções de 10 mg.kg^{-1} de inibidor de corrosão comercial em misturas de solventes em água ($\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$), subdivididas nos gráficos (a) 10% metanol (Sol1), (b) 50% metanol (Sol2), (c) 10% isopropanol (Sol3) e (d) 50% isopropanol (Sol4): — (dia 1), — (dia2) e — (dia3)

A influência do solvente no espectro eletrônico ocorre devido as suas propriedades eletrostáticas. As interações do solvente e as moléculas do soluto podem ser dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido, ou pontes de hidrogênio, dependendo das estruturas moleculares do solvente e do soluto. As moléculas do solvente rapidamente se reorientam em torno da molécula luminescente logo após estas últimas serem promovidas para o estado excitado e antes do retorno para o estado fundamental. Conseqüentemente, a energia relativa do estado excitado após a luminescência pode ser significativamente diferente do que era durante o processo de absorção. Assim, a mudança da polaridade do solvente ou de seu caráter prótico, acarreta em deslocamentos batocrômico do espectro (em direção ao vermelho) ou deslocamento hipsocrômicos (em direção ao azul), pois afetam a energia relativa do estado excitado (GONSALVES, 2008).

Alguns estudos mostraram que a adição de baixas concentrações de etanol em uma solução de 2-anilino-naftaleno em cicloexano, e de metanol em 2-acetil-antraceno em hexano, provoca aumento significativo da intensidade de fluorescência e pequeno deslocamento do comprimento de onda do máximo de emissão (LAKOWICZ, 2006).

O gráfico da Figura 28, a seguir, apresenta a intensidade de fluorescência em 306 nm de curvas com diferentes misturas de solventes. A solução contendo 50% em massa de isopropanol extrapolou a escala, já na solução com 50% metanol, não foi observado o mesmo efeito. Por outro lado, o comportamento foi observado em outros comprimentos de onda entre 245 e 400nm, o que pode incorrer em valores errôneos devido aos fenômenos de espalhamento, caso se considere o sinal fluorescente desta solução. Como consequência, a análise da variação do sinal fluorescente ficou limitada às soluções mais diluídas, Sol1 e Sol3, relativo a cerca de 10% de metanol e isopropanol, respectivamente. A diminuição do sinal fluorescente após 3 dias na Sol1 e 3 foi de respectivamente, 50 e 24%. Comparando estes valores com a solução preparada somente com água, apresentada anteriormente na Figura 26, podemos concluir que com o isopropanol é mais eficiente em manter o inibidor de corrosão disperso, o que é um bom indicativo para procedimento de preservação da amostra e para estudos futuros.

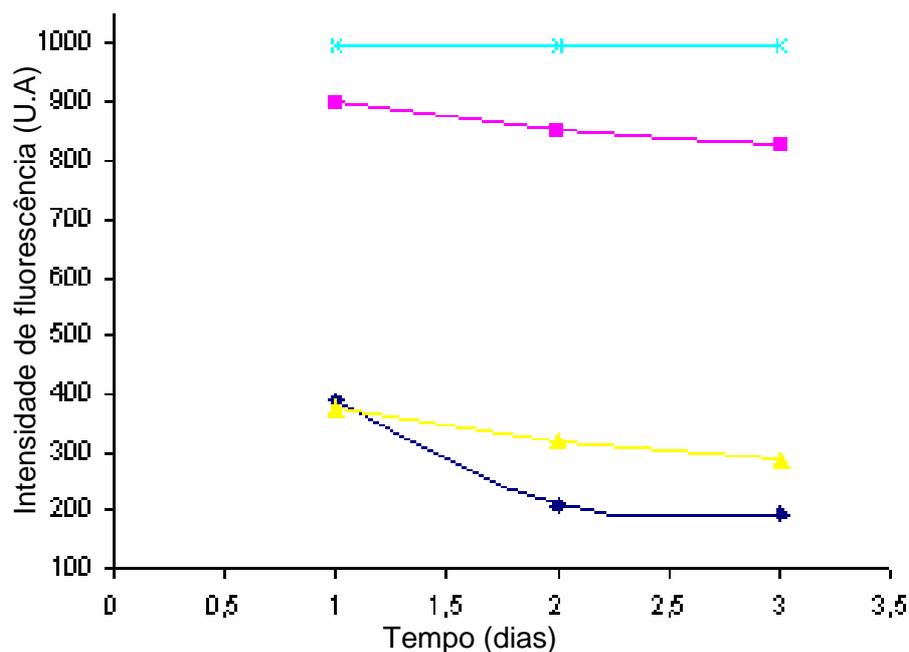


Figura 28 – Variação da intensidade de fluorescência com o tempo de solução 10 mg.kg^{-1} de inibidor de corrosão comercial em misturas de solventes em água ($\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$) em 306 nm : 10% metanol (Sol1; \blacklozenge), 50% metanol (Sol2; \blacksquare), 10% isopropanol (Sol3; \blacktriangle) e 50% isopropanol (Sol4; \times)

Foi avaliada a influência da temperatura na estabilidade da leitura. Foram preparadas, então, duas novas soluções de $10,23$ e $10,28 \text{ mg.kg}^{-1}$, armazenadas sob refrigeração à $6,6^\circ\text{C}$ e obtidos espectros após retornarem à temperatura ambiente (20 a 24°C). Foram realizadas 6 leituras n um intervalo de 13 dias.

Son e Chakravarty (1996) demonstraram que a refrigeração da solução de inibidor de corrosão e o controle do ambiente da sala em baixas temperaturas são determinantes para a reprodutibilidade das medidas de fluorescência. Na medida em que a temperatura aumenta o movimento molecular e o número de colisões aumenta causando perda de alguma energia de absorção, então a molécula emite (fluoresce) menor quantidade de energia, é a chamada desativação por conversão externa (VALEUR, 2001; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 1998). Assim a solução de inibidor de corrosão comercial mantida sob refrigeração à $6,6^\circ\text{C}$ foi analisada num intervalo de 13 dias, e os resultados encontram-se apresentados a seguir na Figura 29. Em 3 dias, o sinal fluorescente apresentou uma queda de 35%, sendo este valor 5% menor do que para a amostra não refrigerada. Comparando-se esses resultados

com os obtidos em soluções aquosas, constatou-se que a adição de isopropanol a solução ainda foi o método mais eficaz para preservação da amostra.

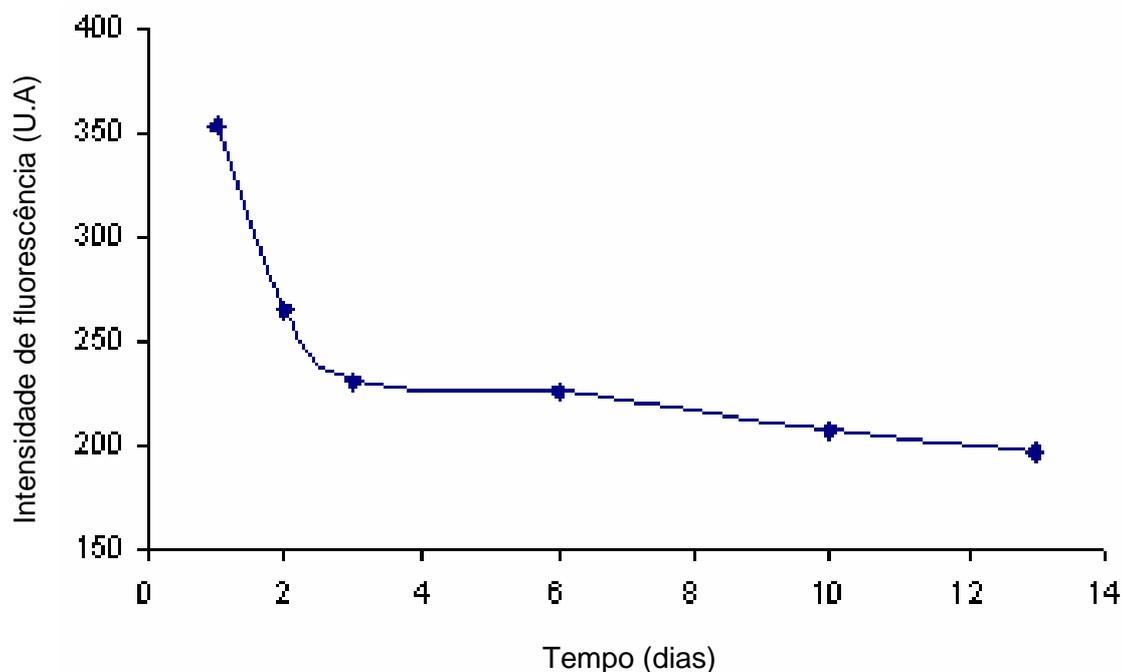


Figura 29 – Variação da intensidade de fluorescência com o tempo de solução aquosa de 10 mg.kg^{-1} de inibidor de corrosão comercial preservada à $6,6 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$) em 306 nm

3.6 Estudo de interferentes

3.6.1 Sais

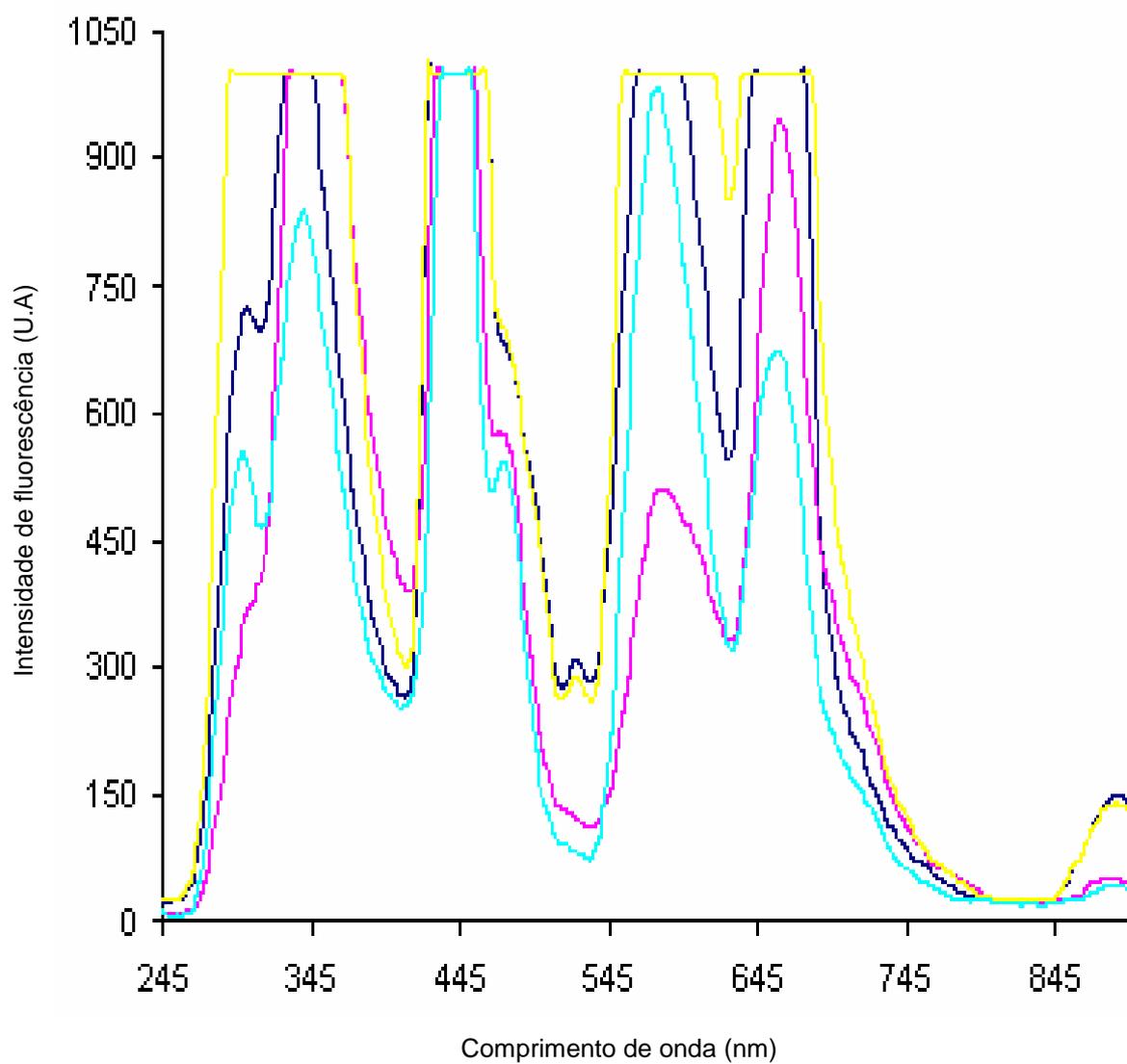
O efeito da salinidade do meio aquoso foi investigado, pois a solubilidade do inibidor de corrosão normalmente diminui com o aumento da concentração de sais (SON; MUCKLEROY, 1997).

As soluções salinas preparadas de baseadas na composição de águas produzidas de alta, média, baixa salinidade apresentaram leve turvação e quando observadas em uma lupa com capacidade de aumento de 40x apresentavam material em suspensão. A água sintética preparada a partir da composição típica de uma água produzida de campos brasileiros, chamada de CB, apresentou turvação acentuada perceptível a olho nu.

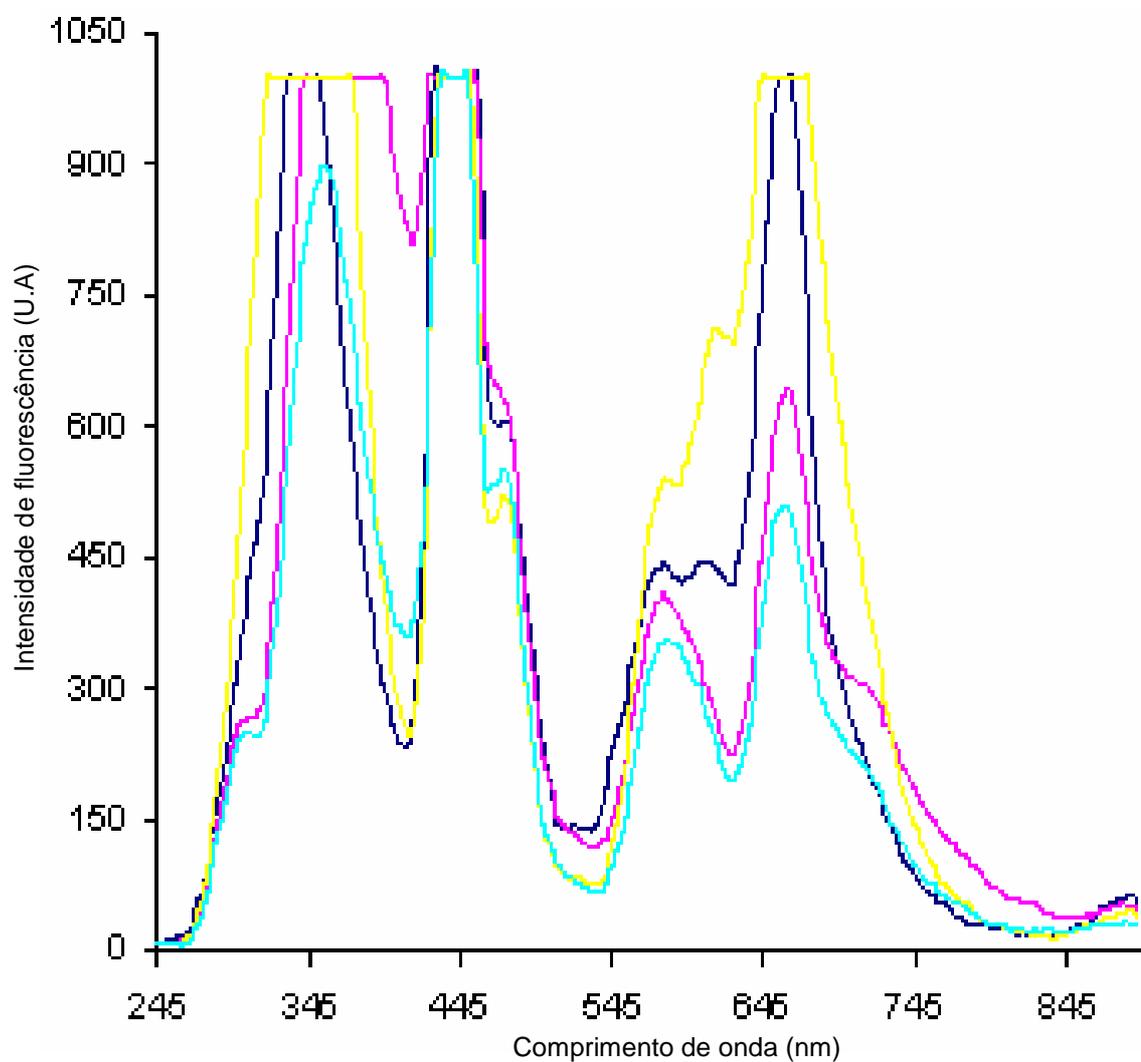
A Figura 30, a seguir, apresenta os espectros de emissão obtidos das soluções salinas preparadas. A presença dos sais em suspensão provocou perturbações óticas nos espectros, que são características do espalhamento da luz. O espalhamento Rayleigh, já discutido no tópico 3.2, pode ser identificado em torno dos seguintes comprimentos de onda: 442, 475 e 660nm. Ocorre, entretanto, o surgimento de bandas de emissão intensas em outros comprimentos de onda de 275 a 400 e de 550 a 750 tanto nas soluções contendo inibidor de corrosão, quanto nas soluções salinas de diferentes teores. Estas bandas podem ser atribuídas ao efeito Tyndall que é causado pela reflexão (espalhamento) da luz por partículas coloidais ou em suspensão e que não são observadas ao analisar a água destilada, da mesma forma que o espalhamento Rayleigh e Raman pode interferir ou ser confundida com a fluorescência da amostra (PERKIN ELMER, 2000; SIERRA et al., 1996)

Comparando ainda com a água, a presença de sais aumenta a polaridade da solução afetando assim a energia relativa do estado excitado (GONSALES, 2008).

A diferenciação entre os espalhamentos Rayleigh e Tyndall está no tamanho das partículas que provocam o efeito. Colóides e sais em suspensão são partículas muito maiores do que átomos e moléculas, como as da água, como conseqüência o fenômeno Tyndall é muito mais intenso. Além disso, a intensidade também é determinada pela potência da fonte de luz (PERKIN ELMER, 2000; SIERRA et al., 1996)

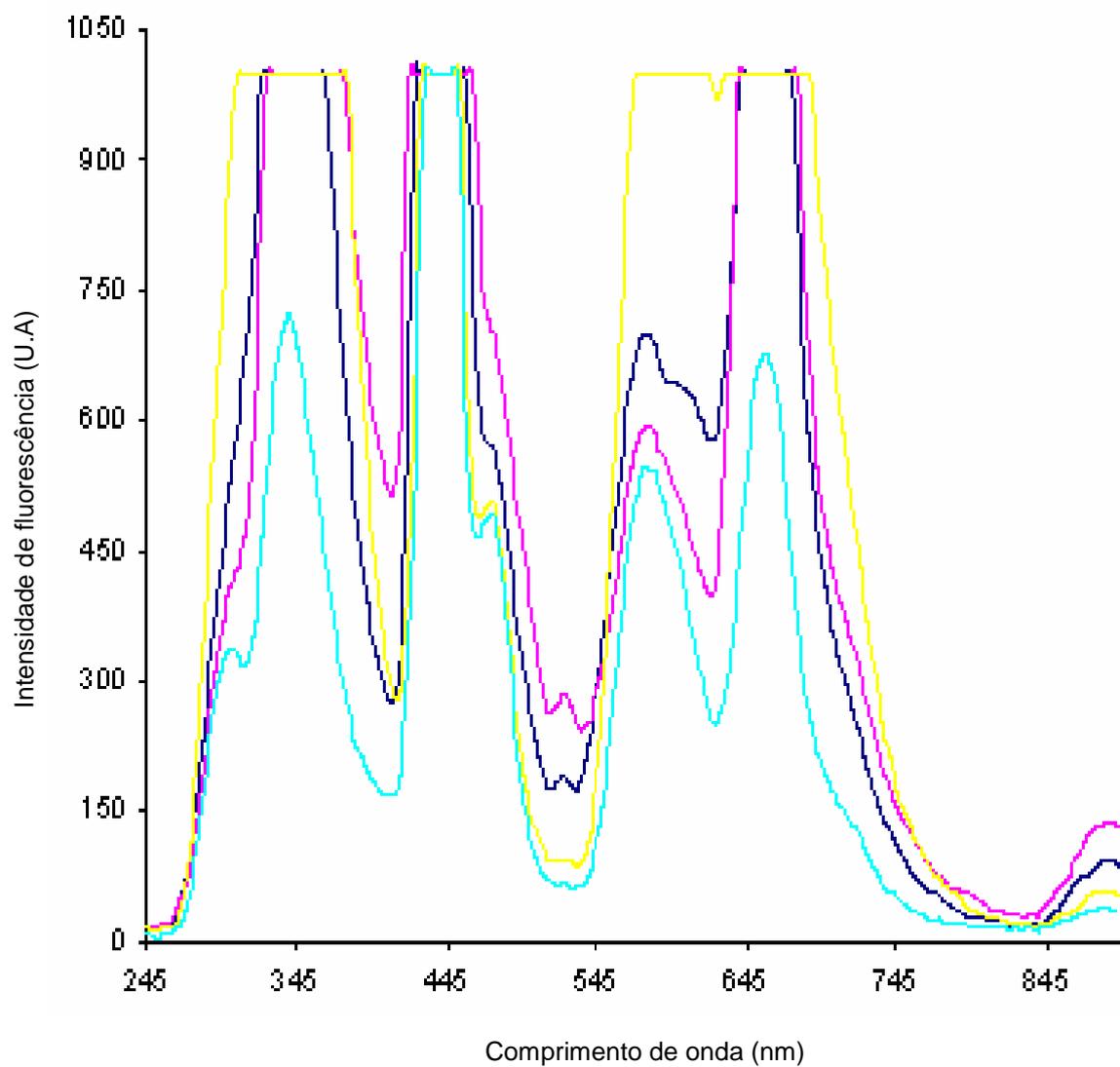


30(a)



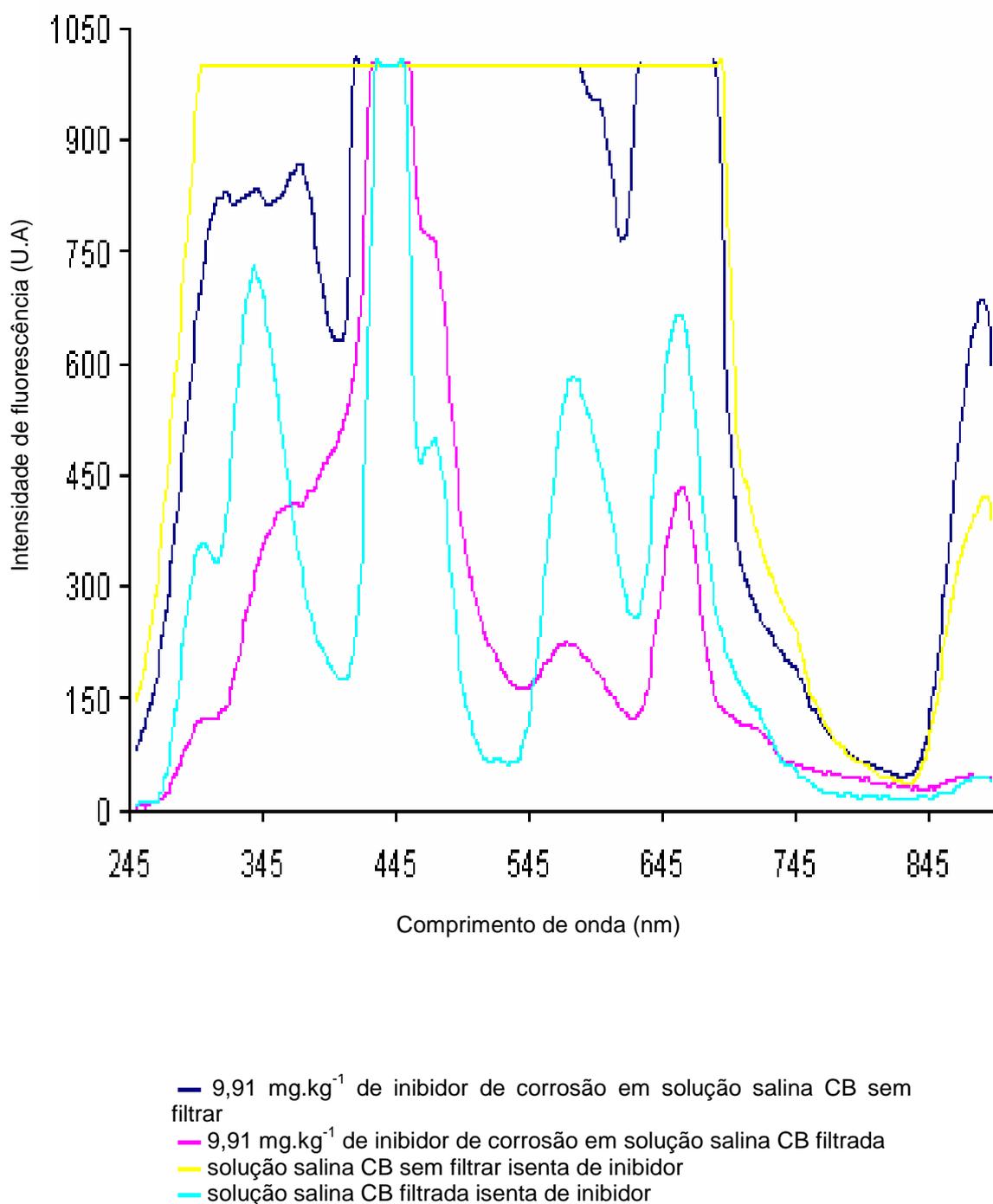
- 10,12 mg.kg⁻¹ de inibidor de corrosão em solução de média salinidade sem filtrar
- 10,12 mg.kg⁻¹ de inibidor de corrosão em solução de média salinidade filtrada
- solução de média salinidade sem filtrar isenta de inibidor
- solução de média salinidade filtrada isenta de inibidor

30(b)



- 10,16 mg.kg⁻¹ de inibidor de corrosão em solução de baixa salinidade sem filtrar
- 10,16 mg.kg⁻¹ de inibidor de corrosão em solução de baixa salinidade filtrada
- solução de baixa salinidade sem filtrar isenta de inibidor
- solução de baixa salinidade filtrada isenta de inibidor

30(c)



30(d)

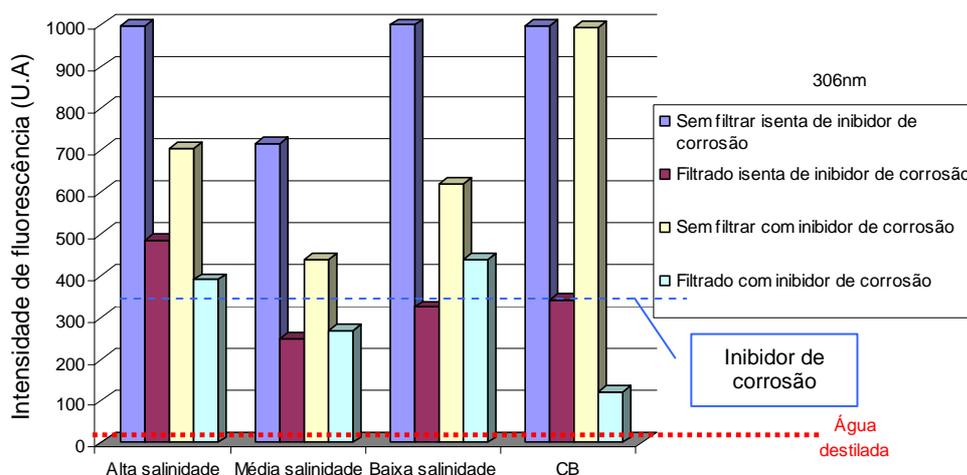
Figura 30 – Espectros de fluorescência de ultravioleta de soluções salinas ($\lambda_{ex} = 230\text{nm}$), subdivididas nos gráficos em função da salinidade: (a) alta, (b) média, (c) baixa e (d) campos brasileiros (CB)

A filtração é o tratamento indicado para minimizar a interferência do efeito Tyndall sobre os espectros a serem obtidos com as soluções de estudo, contudo não diminui o espalhamento Rayleigh (PERKIN ELMER, 2000; SIERRA et al., 1996)

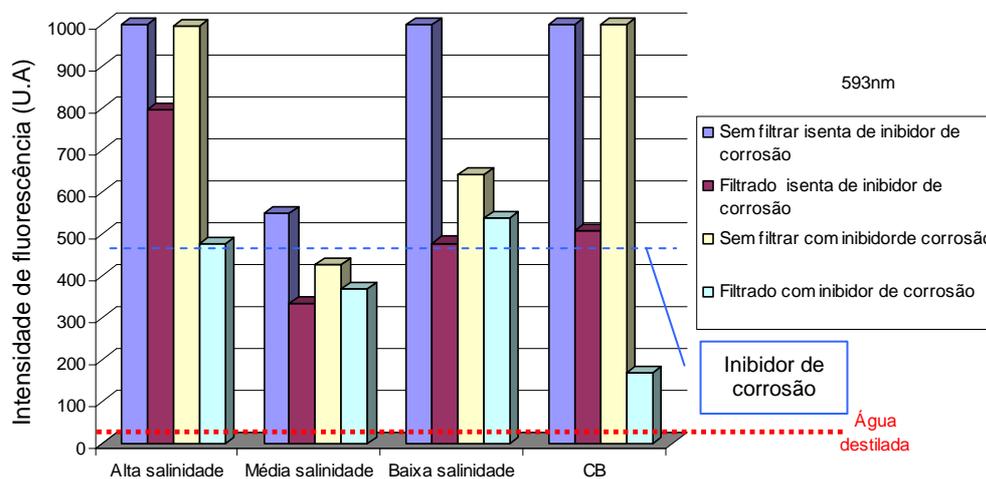
Os gráficos da Figura 31, a seguir, apresentam as intensidades de emissão fluorescente em 306 e 593 nm verificadas nas soluções preparadas. Em ambos os comprimentos de onda, a intensidade de fluorescência das soluções não filtradas são maiores do que as verificadas nas soluções tratadas. O espalhamento provoca extrapolação da escala nas soluções não filtradas, exceto nas soluções de média salinidade não filtradas que registraram valores menos intensos. Este fenômeno pode ser atribuído à ausência de sais de bário na composição da solução. Os sais de bário tendem a ser menos solúveis e formando suspensões. Assim, soluções que não apresentam estes sais provocam menor espalhamento, como foi verificado em todas as soluções de média salinidade filtradas ou não, com e sem inibidor de corrosão.

Analisando-se as soluções sem filtrar, sem filtrar com inibidor e filtrada com inibidor, verifica-se que soluções contendo o inibidor de corrosão possuem valores de intensidade de fluorescência menores, conforme apresentado na Figura 31, a seguir. O esperado seria que as soluções contendo a espécie fluorescente apresentassem bandas mais intensas do que as isentas de inibidor de corrosão, devido a sua propriedade fluorescente intrínseca. Este comportamento anômalo pode ser explicado pela característica surfactante do inibidor de corrosão que possui a ação de dissolver sais, como os de cálcio e magnésio, impedindo assim que formem aglomerados. Quanto menos aglomerados de sais são formados, menor o tamanho das partículas em solução diminuindo assim o efeito Tyndall, que intensifica as bandas de emissão, incorrendo em erros nas medidas (EVANGELISTA, 1994; PERKIN ELMER, 2000; SIERRA et al., 1996)

Comparando-se as soluções do tipo filtradas com e sem inibidor percebe-se que não é possível verificar tendência nas medidas de fluorescência em ambos os comprimentos de onda estudados.



31(a)



31(b)

Figura 31 – Variação da intensidade de fluorescência de soluções salinas com e sem inibidor de corrosão e submetidas ou não a filtração em: 306 nm (a) e 593 nm (b)

Para minimizar os erros das medidas de fluorescência gerados pelo efeito da salinidade recomenda-se filtrar a água produzida para remover materiais em suspensão e preparar as soluções padrões e branco com a água produzida filtrada ao invés de água deionizada.

3.6.2 Biocida

A inibição da proliferação de micro-organismos, principalmente as bactérias reductoras de sulfato (BRS), nas unidades de produção é realizada pela aplicação de biocida. Este produto químico tem como componente ativo principal o sulfato de tetra-hidroximetilfosfônico, que é efetivo contra a maioria dos micro-organismos e atua em ambientes ácidos ou básicos e é normalmente aplicado junto com o inibidor de corrosão em formulações que podem variar de 25 a 50% de biocida para 2 a 5% em peso de inibidor de corrosão. Esta combinação é devido ao efeito sinérgico entre os produtos. A presença de surfactantes, como os inibidores de corrosão, podem aumentar o poder de penetração do biofilme sobre a superfície e potencializar as características do biocida (RHODIA, 2004).

Devido a elevada solubilidade em água do biocida, inclusive em água do mar, e sua aplicação combinada com o inibidor de corrosão a interferência sobre o sinal fluorescente deve ser avaliada.

A Figura 32, a seguir, apresenta espectros de fluorescência de ultravioleta de soluções de diferentes concentrações de biocida em água destilada, excitadas e observadas nos mesmos comprimentos de onda de estudo do inibidor de corrosão. O que se observa nos espectros são espalhamentos Raman e Rayleigh, e não foram verificadas emissões significativas em 306 e 593 nm. As intensidades de fluorescência registradas foram similares as do líquido de referência, água destilada, exceto nas soluções de 948,2 e 1939,5 mg.kg⁻¹ em 306 nm. Estas soluções são as de maior concentração de biocida e então ocorre a intensificação das bandas de espalhamento, devido à saturação destas soluções.

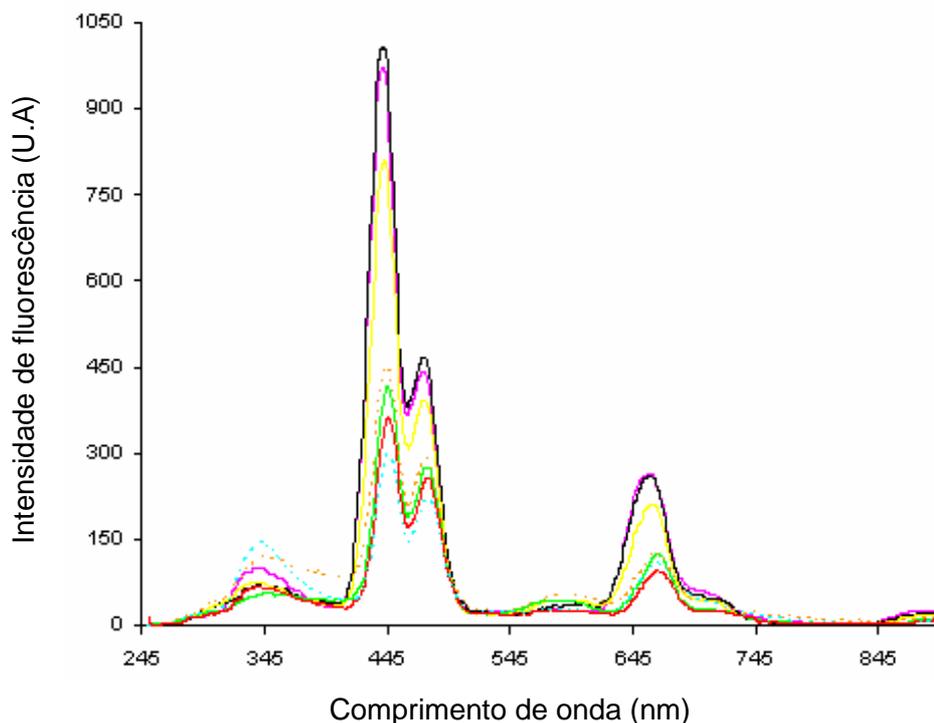


Figura 32 – Espectros de fluorescência de ultravioleta ($\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$) da água destilada (—) e de soluções com diferentes concentrações de biocida em água: — 1,01 mg.kg^{-1} ; — 10,02 mg.kg^{-1} ; — 100,3 mg.kg^{-1} ; — 493,1 mg.kg^{-1} ; - - - 948,2 mg.kg^{-1} ; - - - 1939,5 mg.kg^{-1}

O gráfico da Figura 33, a seguir, apresenta as intensidades de fluorescência de uma solução de inibidor de corrosão e de uma solução de biocida de 497,1 mg.kg^{-1} , ambas preparadas após adições sucessivas de solução concentrada de 8434 mg.kg^{-1} inibidor de corrosão em água destilada. A escolha da concentração de aproximadamente 500 mg.kg^{-1} de biocida foi para evitar efeitos de espalhamento provocados pela saturação da solução aquosa.

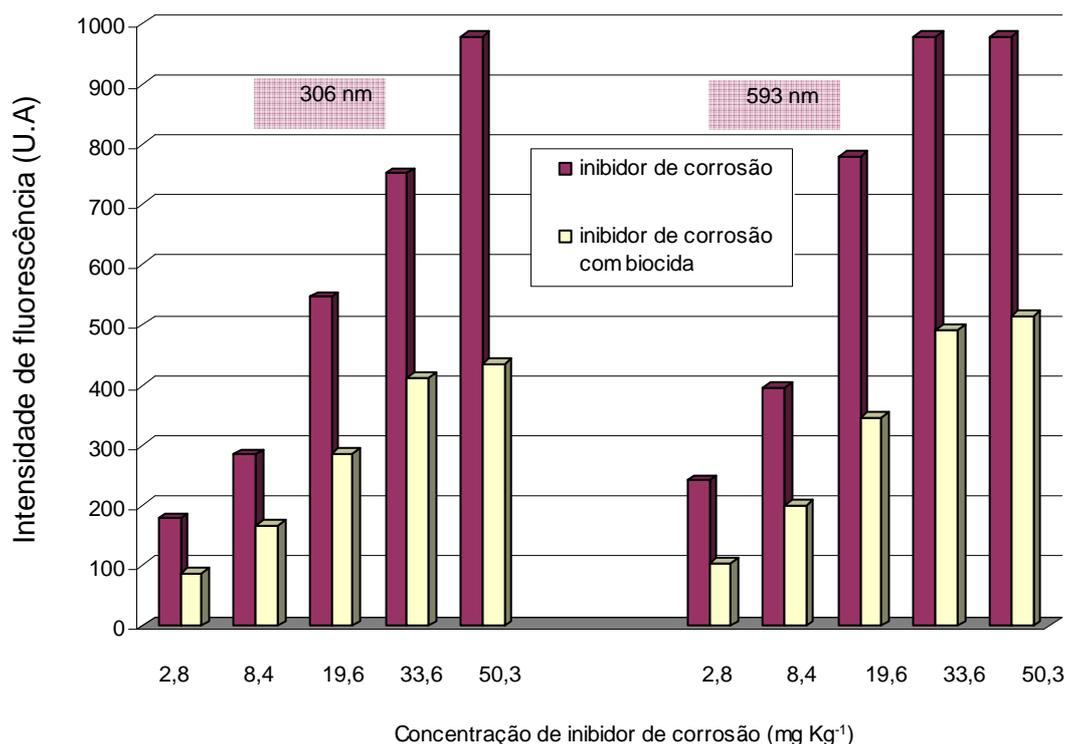


Figura 33 – Variação da intensidade de fluorescência de soluções contendo inibidor de corrosão e biocida nos comprimentos de onda de 306 e 593 nm

Os resultados dos ensaios revelaram que o biocida provocou a supressão do sinal fluorescente do inibidor de corrosão. O supressor de fluorescência mais conhecido é o oxigênio molecular devido as suas propriedades paramagnéticas, agindo sobre a maioria dos fluorófilos. Entretanto, muitas substâncias, apresentadas a seguir no Quadro 4, podem funcionar como supressores por diversos mecanismos de interação molecular: reações no estado excitado, rearranjos moleculares, transferência de energia, formação de complexos no estado fundamental e supressão colisional, sendo esta última forma, uma das mais bem descritas para a maioria dos processos estudados, e resulta da difusão do supressor através da solução que contém o fluorófilo e a colisão entre eles durante o tempo de vida do estado excitado do fluorófilo, o que diferencia do efeito de solventes sobre o espectro fluorescente. Após este contato, o fluorófilo retorna para o estado fundamental sem emissão de um fóton (LAKOWICZ, 2006)

Quadro 4 – Supressores de fluorescência

Supressor	Fluorófilo típico	Supressor	Fluorófilo típico
Acrilamida	Triptofano, pireno, e outros fluorófilos	Imidazole, histidina	Triptofano
Aminas	Antraceno, pireleno e carbazol	Nitrometano e nitrocompostos	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
Indol	Antraceno, pireno e cianoantraceno	Óxido nítrico	Naftaleno e pireno
Bromobenzeno	A maioria os fluorófilos	Olefinas	Cianonaftaleno, 2,3 – dimetil-naftaleno e pireno
Grupos carboxi	Indol	Peróxidos	Dimetil-naftaleno
Cloreto	Quinolina	Piridina	Carbazol
Halogênio	Antraceno, naftaleno e carbazol	Dióxido de enxofre	Rodamina B
Prata	Pireleno	Tiocianato	Antraceno e 5,6 - benzoquinolina

Fonte adaptada de: LAKOWICZ, 2006.

Para avaliar se a supressão era devida unicamente à presença do biocida ou a supressão intrínseca do inibidor de corrosão em água, soluções com concentração variável de biocida foram analisadas. Os resultados avaliados em 306 nm, apresentados a seguir na Figura 34, revelaram que com cerca de 2000 mg.kg⁻¹ do biocida, concentração utilizada em alguns campos de produção do Brasil, o sinal fluorescente é significativamente reduzido. Em concentrações intermediárias, em torno de 1000 e 500 mg.kg⁻¹ observa-se a diminuição deste efeito supressor do biocida. Assim, indica-se a diluição da amostra em pelo menos quatro vezes para que o teor de biocida seja inferior a 500 mg.kg⁻¹.

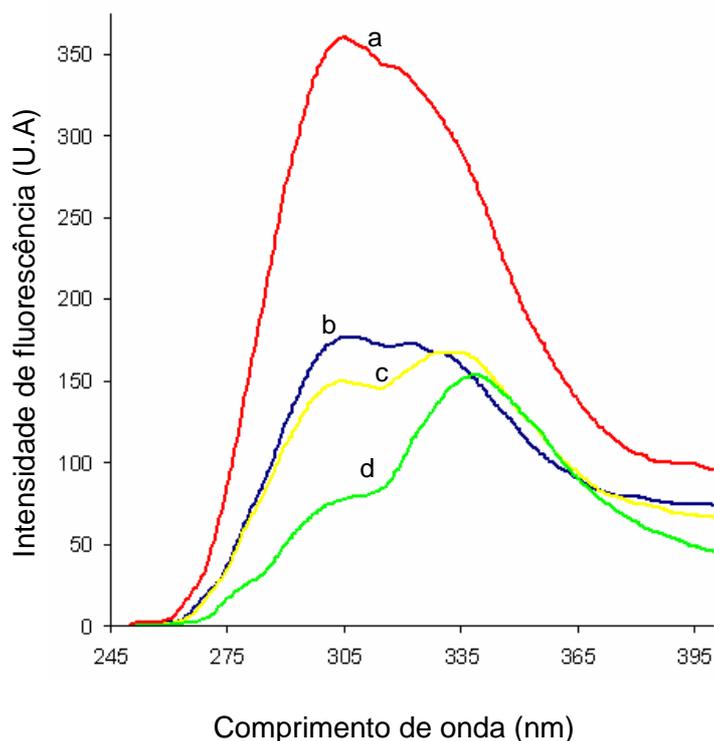


Figura 34 – Espectros de fluorescência de ultravioleta entre 245 e 395 nm de soluções com diferentes concentrações de biocida em água ($\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$): $9,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ de inibidor de corrosão (a); $9,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ inibidor de corrosão e $479,7 \text{ mg.kg}^{-1}$ de biocida (b); $10,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ de inibidor de corrosão e $897,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ de biocida (c) e $10,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ de inibidor de corrosão e $1951,7 \text{ mg.kg}^{-1}$ de biocida (d)

O requisito do contato molecular para a supressão resulta em numerosas aplicações dos fenômenos de supressão com diferentes propósitos, desde estudos que revelam a localização de fluorófilos em proteínas e membranas celular utilizando supressores em bioquímica, até a quantificação de substâncias utilizando os supressores como sondas. Igualmente, esta interação entre inibidor de corrosão e o biocida em água destilada deve ser profundamente investigada, podendo inclusive sugerir a aplicação desta propriedade para fins de análise (LAKOWICZ, 2006).

3.6.3 Hidrocarbonetos aromáticos

O efluente aquoso das plataformas após passar pelos tratamentos para remoção de contaminantes, principalmente compostos orgânicos, deve apresentar teores enquadrados nas legislações locais. Entretanto, ainda persistem na água produzida, poluentes inorgânicos e orgânicos. Destes últimos, podemos destacar benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX) e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) (DUARTE et al. , 2004; DÓREA et al., 2007).

Corbucci et al. (1997) indicaram o monitoramento de BTEX e HPA por fluorescência de UV na fase aquosa em, respectivamente, 305 e 376 nm.

A concentração de HPA total na água produzida é de aproximadamente 1000 ng.L⁻¹ e estes apresentam baixa solubilidade, devido a sua hidrofobicidade. Os BTEX, entretanto, são mais solúveis em água, e podem ser encontrados em concentrações que variam de 0 a 20 mg L⁻¹ (ADÃO, 2004; DÓREA et al., 2007; SILVA et al. , 2006; OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000)

A Figura 35, a seguir, apresenta os espectros de diferentes soluções aquosas de BTEX preparadas. Os resultados mostram que estes fluorófilos emitem em torno dos mesmos comprimentos de onda do inibidor de corrosão, seus máximos de emissão foram em 293 e 572 nm. A emissão característica do benzeno e tolueno em álcool, registrada em espectros encontrados em referências bibliográficas, está entre 270 e 310 nm, valores estes próximos dos resultados obtidos nos ensaios com BTEX. Todas as outras bandas verificadas são denominadas espalhamento característico da água (JAFFÉ; ORCHIN, 1970; VALEUR, 2001).

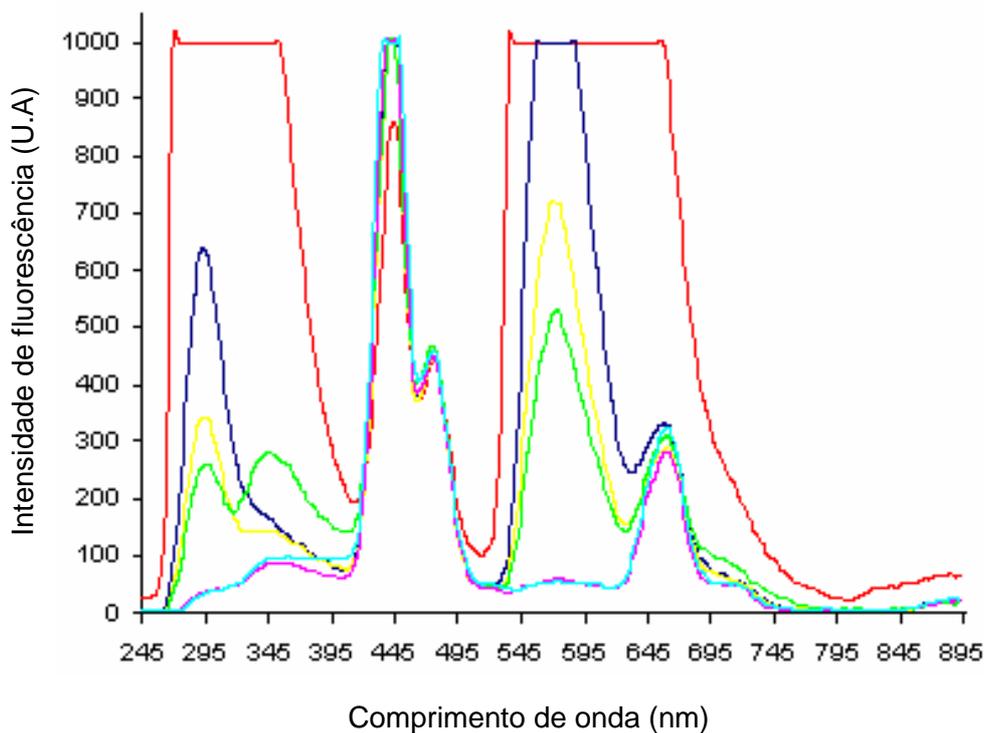


Figura 35 – Espectros de fluorescência de ultravioleta de soluções de BTEX em água ($\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$): 526,3 (—); 42,1 (—); 21,1 (—); 15,2 (—); 1,235 (—) e 0,61 (—) mg.kg^{-1}

Devido à solubilidade dos BTEX em água, inclusive em água do mar, as semelhanças em termos de fórmula estrutural, e suas emissões fluorescentes em regiões próximas as de estudo do inibidor de corrosão, a presença de compostos aromáticos na água produzida interfere significativamente na quantificação destas substâncias.

Um dos recursos para eliminação dos interferentes seria aplicação de métodos de adição padrão nas amostras de água produzida. Outras alternativas seriam a quantificação destes compostos específicos por micro-extração associada a cromatografia gasosa (CG), CG acoplada a espectrometria de massas ou a associação da calibração multivariada à fluorescência para modelagem dos interferentes (BOOKSH et al. , 1996; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 1998; SARAFRAZ-YAZDI, 2009).

3.7 Determinação de inibidor de corrosão comercial em água produzida

Visando avaliar a eficiência da técnica de fluorescência no monitoramento de inibidor de corrosão em água produzida, foram obtidos espectros de emissão fluorescente de uma água produzida oriunda do Estado do Rio de Janeiro, isenta de inibidor de corrosão e biocida. Filtração para retirada de material em suspensão e diluições na amostra foram necessárias até que a intensidade de fluorescência não extrapolasse a escala. A escolha de uma água isenta dos produtos químicos acima mencionados foi para avaliar se o sinal fluorescente verificado era do inibidor de corrosão ou de outras espécies fluorescentes presentes, como compostos aromáticos.

Atualmente não existe metodologia de acompanhamento ou de referência do teor de inibidor de corrosão no campo de onde a amostra de água produzida é oriunda.

Os resultados apresentados na Figura 36 revelaram que existem espécies fluorescentes na água produzida e que podem interferir significativamente sobre o sinal do inibidor de corrosão, visto que emitem na mesma região de interesse.

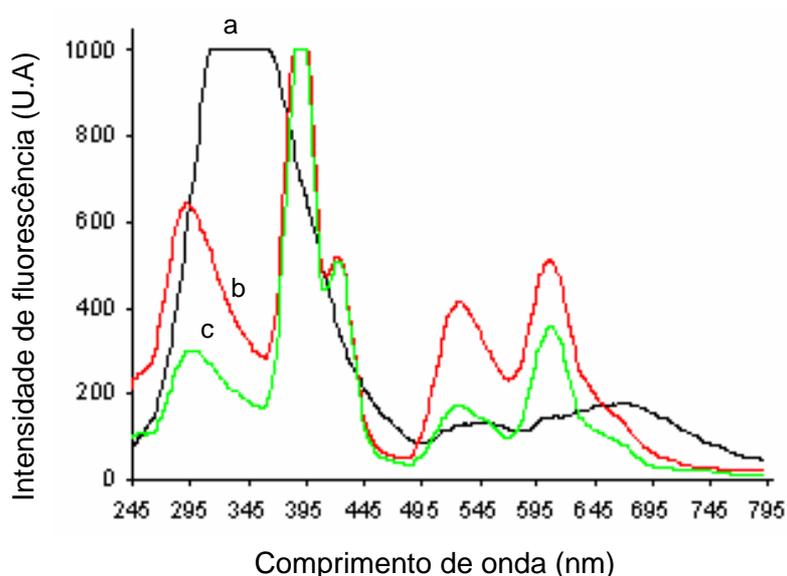


Figura 36 – Espectros de fluorescência de ultravioleta de uma água produzida isenta de inibidor de corrosão e biocida ($\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$): sem diluição (a); diluída 1 para 1000 (v/v) (b) e diluída 1 para 2000 (v/v) (c)

A adição padrão é particularmente útil para análise de amostras complexas onde o efeito dos interferentes é substancial. O método de adição padrão pode ser realizado de diversas formas (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 1998).

Foram adicionados a um volume de água produzida, inibidor de corrosão e biocida em quantidade suficiente para conter 99,33 e 2010 mg.kg⁻¹, respectivamente, desses compostos. Esta água produzida contaminada foi diluída 1 para 2000 e foram construídas curvas de calibração por adição padrão de incrementos sucessivos de solução concentrada de 2952,8 mg.kg⁻¹ em água destilada. Nas Figuras 37 e 38, a seguir, observam-se os espectros de emissão das soluções obtidas com tal procedimento.

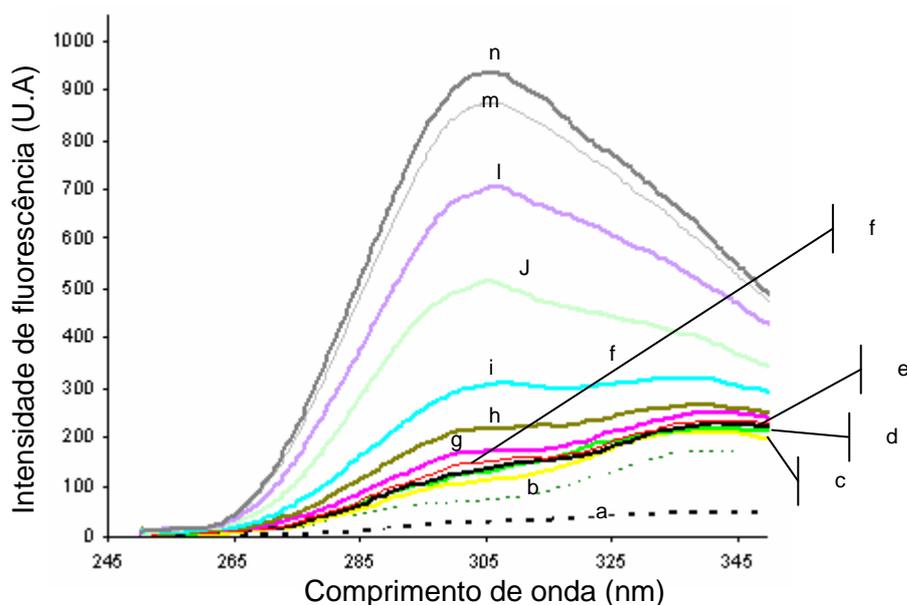


Figura 37 – Espectros de emissão entre 250 e 350 nm ($\lambda_{ex} = 230\text{nm}$) da água destilada (a), de uma água produzida contendo 99,33 e 2010 mg.kg⁻¹ de inibidor de corrosão e biocida, respectivamente, diluída 1 para 2000 v/v (b) e após adição padrão de uma solução 2952,8 mg.kg⁻¹ de inibidor de corrosão nesta água produzida diluída em diferentes concentrações: 0,049 (c); 0,147(d), 0,442 (e), 0,935 (f); 1,918 (g), 3,883 (h), 7,804 (i), 15,616 (j), 25,323 (l), 34,966 (m); 39,763 (n) mg.kg⁻¹

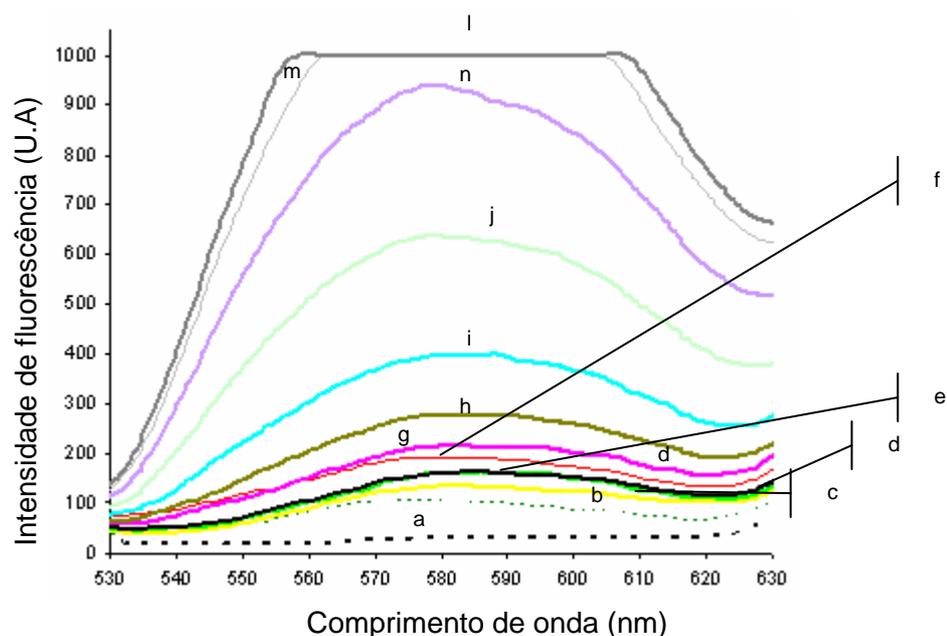


Figura 38 – Espectros de emissão entre 530 e 630 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 593\text{nm}$) da água destilada (a), de uma água produzida contendo 99,33 e 2010 mg.kg^{-1} de inibidor de corrosão e biocida, respectivamente, diluída 1 para 2000 v/v (b) e após adição padrão de uma solução 2952,8 mg.kg^{-1} de inibidor de corrosão nesta água produzida diluída em diferentes concentrações: 0,049 (c); 0,147(d), 0,442 (e), 0,935 (f); 1,918 (g), 3,883 (h), 7,804 (i), 15,616 (j), 25,323 (l), 34,966 (m); 39,763 (n) mg.kg^{-1}

Na Figura 39, a seguir, estão apresentados os valores de intensidade de fluorescência (IF) subtraídos da IF da água destilada utilizada na diluição. A adição de concentrações superior a 34,966 mg.kg^{-1} de inibidor de corrosão extrapolou a escala de intensidade de fluorescência da água produzida em 593 nm e para não adicionar erros à equação da reta, a ser obtida, este ponto foi excluído.

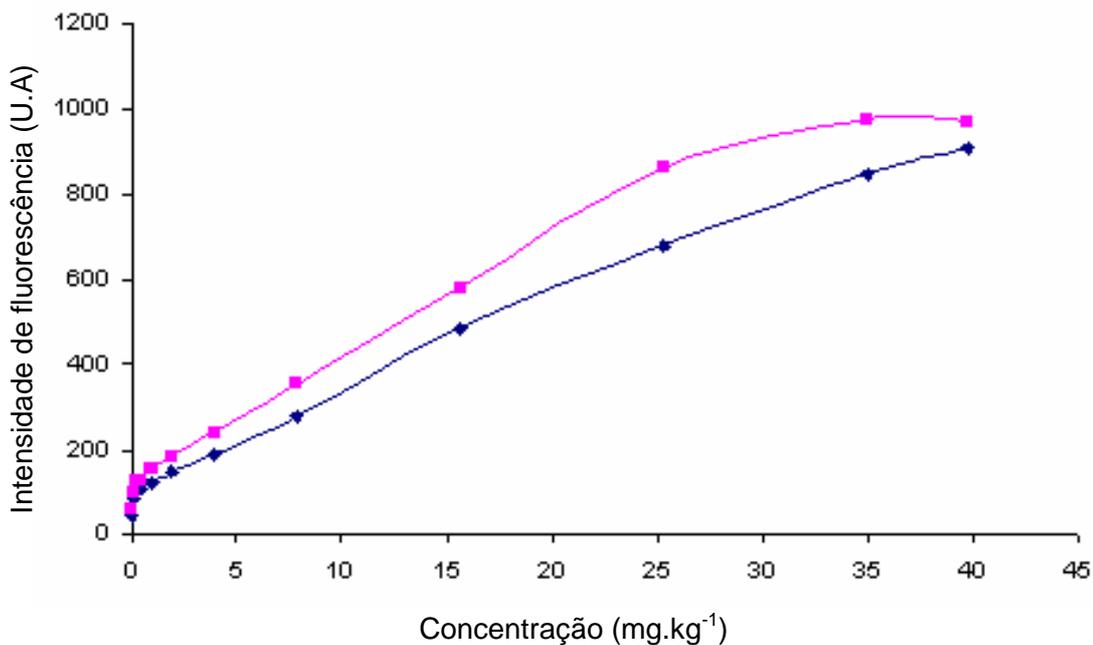


Figura 39 – Variação da intensidade de fluorescência corrigida de inibidor de corrosão em uma água produzida contendo 99,33 e 2010 mg.kg⁻¹ de inibidor de corrosão e biocida, respectivamente, diluída 1 para 2000 v/v ($\lambda_{ex} = 230\text{nm}$) em dois comprimentos de onda selecionados: (▲)306 nm e (■) 593 nm

Após a exclusão dos valores de concentração superiores a 34,966 mg.kg⁻¹ foram obtidas novas curvas de variação de intensidade de fluorescência corrigida (Figura 40) e foram determinados os coeficientes de determinação (R^2). As equações de reta para os comprimentos de onda 306 e 593 nm foram respectivamente $y_{(306)} = 23,8x + 90,5$ e $y_{(593)} = 29,99x + 110,0$.

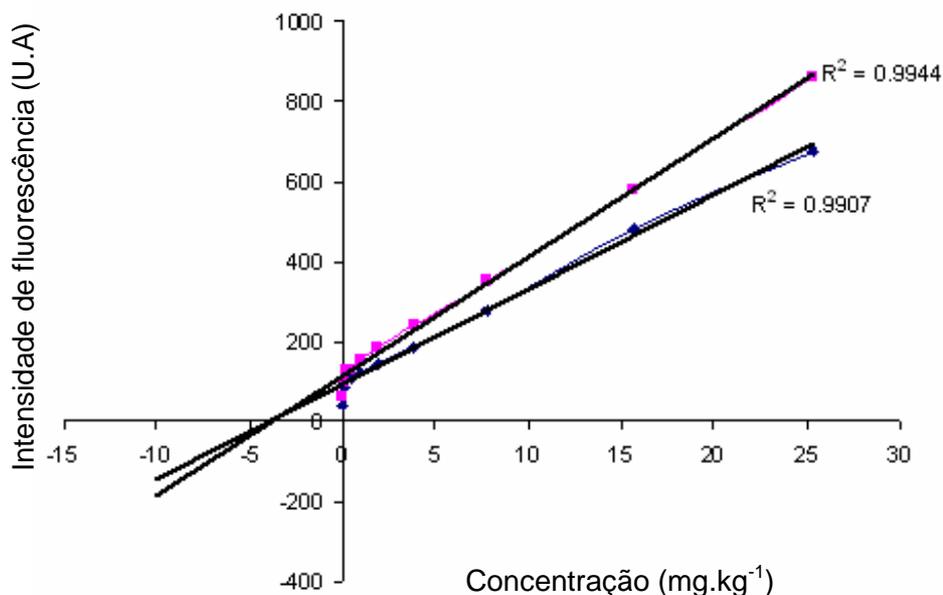


Figura 40 – Variação da intensidade de fluorescência corrigida de inibidor de corrosão em uma água produzida contendo 99,33 e 2010 mg.kg⁻¹ de inibidor de corrosão e biocida, respectivamente, diluída 1 para 2000 v/v (λ_{ex} = 230nm) em dois comprimentos de onda selecionados: (▲)306 nm e (■) 593 nm após a exclusão dos valores de concentração superiores a 34,966 mg.kg⁻¹

Por extrapolação das retas e correção da diluição (1/2000) obteve-se a concentração de inibidor de corrosão na água produzida, 7605 e 7357 mg.kg⁻¹ em respectivamente, 306 e 593 nm. O resultado revelou que mesmo com a escolha de uma água produzida isenta de inibidor de corrosão e biocida e a adoção de um procedimento de adição padrão para minimizar os efeitos de matriz, o valor de inibidor de corrosão determinado experimentalmente foi muito diferente do valor adicionado a amostra de água produzida. Isto pode ser atribuído à presença de outros produtos químicos na água, como desemulsificantes, sequestrantes de oxigênio e gás sulfídrico, dentre outros. Além de compostos orgânicos dissolvidos, como os hidrocarbonetos aromáticos, principalmente benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

4 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

4.1 Conclusões

Soluções aquosas preparadas com o padrão de um sal trialquil-aril quaternário de amônio e o inibidor de corrosão apresentaram máximos de emissão fluorescente no ultravioleta comuns em 306 e 593 nm, o que permitiu concluir a natureza aromática do princípio ativo presente no produto comercial. A formação de dímero também é evidenciada e indica a possibilidade de monitoramento da intensidade de fluorescência em dois comprimentos de onda ao mesmo tempo.

Os estudos preliminares de variáveis instrumentais definiram os melhores parâmetros para obtenção de espectros bem resolvidos e detectáveis em um tempo otimizado, cerca de 2 minutos: largura de fendas de 10 e 15 nm, respectivamente, para excitação e emissão e uma velocidade de varredura de 10 nm.min⁻¹.

Definiu-se que o procedimento de levantamento as curvas de calibração tanto para o padrão quanto para a formulação comercial deveriam ser por adições sucessivas, evitando assim perdas pela adsorção da espécie em estudo. A adoção deste procedimento foi satisfatória, visto que foram obtidas intensidades de fluorescência com uma boa correlação, permitindo a utilização de uma metodologia prática para os laboratórios dos campos de produção.

As intensidades de fluorescência em 593 nm foram maiores do que o registrado em 306 nm. Entretanto, tanto nas determinações do cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio quanto do inibidor de corrosão comercial em água, as médias das concentrações nos dois comprimentos de onda estudados, de 306 e 593 nm foram próximas, demonstrando que ambos podem ser utilizados para realizar a quantificação da concentração em água.

Os erros percentuais relativos às intensidades de fluorescência em 593 nm foram maiores devido aos efeitos da supressão do sinal por aumento de concentração, neste comprimento de onda.

Na determinação do cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio em água, comparando-se com os valores teóricos, as medidas experimentais, em sua

maioria, foram menores que o esperado devido à característica adsorvente da substância em estudo sobre os recipientes utilizados na manipulação da amostra, diminuindo assim sua concentração na solução. O erro relativo percentual obtido foi de 6 a 26% em módulo.

Já as medidas do inibidor de corrosão comercial, em sua maioria, foram maiores do que os teóricos, apresentando um erro relativo de 2,70 a 13,32 %. Estes erros foram menores que os obtidos nos estudos com o padrão de cloreto de 2-metil-4-dodecil-benzil-trimetil amônio em função principalmente da composição da formulação comercial que é uma mistura de substâncias, que possui o sal de amônio quaternário em uma faixa de concentração de 10 a 30% em massa. Como as soluções foram preparadas levando-se em conta a mistura, ou seja, 100%, e não o teor do componente surfactante (ingrediente), mesmo ocorrendo a formação de filme adsorvente, este fenômeno foi em menor proporção quando comparado com o observado com o padrão utilizado, que é puro e de maior concentração.

As curvas de calibração obtidas em água destilada mostraram que a faixa determinável de inibidor de corrosão é de 0,133 a 19,42 mg.kg⁻¹. Valores de maior concentração apresentam efeito da supressão do sinal fluorescente.

Na etapa de estudo da estabilidade da solução de inibidor de corrosão, o sinal fluorescente de uma solução preparada apresentou uma queda de 40% em três dias de armazenamento, evidenciando assim a propriedade adsorvente do inibidor de corrosão. Os testes de adição de solventes em novas soluções e o armazenamento refrigerado revelaram que: o isopropanol é o mais eficiente em manter a intensidade do sinal fluorescente, queda de 24 % em três dias, enquanto que a refrigeração foi de 35% para um mesmo número de dias.

A presença de sais na água provoca perturbações nos espectros de emissão do inibidor de corrosão devido aos fenômenos de espalhamento Rayleigh e Tyndall. A filtração prévia da amostra a ser analisada então é o procedimento para minimização deste interferente.

O fenômeno de supressão também foi evidenciado quando estudada a interferência da presença de biocida sobre a fluorescência do inibidor de corrosão. A diluição da solução é indicada para evitar a diminuição do sinal fluorescente.

Compostos aromáticos, por apresentarem máximos de emissão próximos das soluções de estudo, em torno de 295 e 572 nm, e semelhanças nas estruturas

moleculares, afetam significativamente o sinal fluorescente, mesmo adotando-se a adição padrão como método para correção dos erros oriundos desta interferência.

A quantificação em uma amostra de água produzida por adição padrão foi ineficaz para eliminar os efeitos da matriz complexa e principalmente minimizar os efeitos dos aromáticos, como BTEX e HPA.

Esta proposta de metodologia traz uma possibilidade de quantificação de uma substância utilizada em larga escala, que apresenta elevada toxicidade para o meio ambiente e que atualmente não é monitorada na água produzida em campos de produção nacional. Apesar dos valores experimentais ainda apresentarem diferenças em relação ao teórico e o método é capaz de identificar a presença destas substâncias na água produzida e é aplicável em baixas concentrações, quando testado em água destilada.

4.2 Sugestões de trabalhos futuros

Aprimorar o estudo da estabilidade das soluções de inibidores de corrosão em água destilada, testando novos solventes associados à refrigeração, avaliando inclusive a possibilidade de aplicação de fatores de correção para corrigir a queda da intensidade de fluorescência sobre os resultados das análises.

Estudar o emprego de métodos de remoção de sais para eliminar as perturbações óticas provocadas pelas diferentes formas de espalhamentos da luz.

A interação supressora da fluorescência do biocida sobre o inibidor de corrosão em água destilada deve ser profundamente investigada, podendo inclusive sugerir a aplicação desta propriedade para fins de análise, de ambas as espécies.

Analisar a aplicação da técnica de fluorescência a outros inibidores de corrosão utilizados nos campos de produção.

Realizar estudo da utilização da calibração multivariada associada à fluorescência para modelagem dos interferentes da água produzida, principalmente hidrocarbonetos aromáticos. Para tal procedimento é necessária a coleta de inúmeras amostras de água produzida, visando garantir um banco de espectros de fluorescência representativo. A tarefa de coleta de amostras de água produzida,

junto às plataformas de petróleo é extremamente complexa por diversos aspectos, tais como:

- Deve se conhecer todos os produtos químicos contaminantes da amostra, e principalmente suas concentrações. Contudo, para maioria dos produtos químicos injetados e/ou utilizados em seu tratamento não existem métodos de análise estabelecidos.
- Amostras isentas de inibidor de corrosão e biocida são consideradas de difícil aquisição, uma vez que a produção injeta estes produtos químicos diretamente nos poços, de acordo com suas necessidades, gerando assim uma água produzida com estas substâncias dissolvidas.
- As águas produzidas de diversas unidades produtoras, que possuem muitas vezes características distintas, são somadas e compõem um efluente único de características peculiares.

REFERÊNCIAS

ADÃO, D.C. Monitoramento e avaliação dos processos abióticos atuantes na remediação de solo impactado com petróleo. 2004. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química). Universidade Estadual de Londrina, Paraná, 2004.

AL-SAHHAF, Taher A; FAHIM, Mohammed A.; ELKILANI, Amal S.. Retardation of asphaltene precipitation by addition of toluene, resins, e asphalted oil and surfactants. *Fluid phase equilibria, Kuwait*, n. 194–197, p. 1045–1057, 2002.

AMRO, Mohammed M . Effect of scale and corrosion inhibitors on well productivity in reservoirs containing asphaltenes. *Journal of petroleum science and engineering*, Kingdom of Saudi Arabia, n. 46, p.243– 252, jan. 2005

ANDRE, J.C.; BOUCHY, M; NICLAUSE, M. Quantitative studies of the synchronous excitation method in spectrofluorimetry: application to tracer concentration measurements in hydrology. *Analytica Chimica Acta*, n. 92, p. 369-378, mar. 1977

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO. *Produção Nacional de Petróleo e LGN (barris)*. [S.l.: s.n., 2008]. 1 p. Disponível em:
<http://www.anp.gov.br/petro/dados_estatisticos_Producao_de_Petroleo_b.xls>. Acesso em: 22 jun. 2009.

ASPERGER, Robert. G. A systems analytical approach to wet pipeline inhibitor selection and application. In: THE NACE ANNUAL CONFERENCE AND CORROSION SHOW, 1992. [S.l.: s.n.], 1992. p. 1\1-1\17.

BIRKS, J. B. *Photophysics of aromatics molecules*. John Wiley and Sons LTD. London, 1970. 704 p.

BOOKSH, K.S.; MUROSKI, A.R.; MYRICK, M.L. Single-measurement excitation/emission matrix spectrofluorometer for determination of hydrocarbons in

ocean water. 2. Calibration and quantization of naphthalene and styrene. *Analytical Chemistry*, v. 68, n. 20, p. 3539-3544, 1996.

BROST, D.F.; REXACH, F. M.; WINSLOW, G.A. Optical methods for monitoring treating chemicals in oilfield water systems. In: SPE INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEALTH, SAFETY, AND ENVIRONMENT IN OIL AND GAS EXPLORATION AND PRODUCTION, out. 1991, Dallas. [S.I.]: Society of petroleum Engineers, 1991. p.212-232.

CAMPOS, J. C.; BORGES, R. M. H.; OLIVEIRA FILHO, A. M.; NOBREGA, R.; SANT'ANNA JR, G. L. Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes. *Water Research*, v. 36, n. 1, p. 95-104, 2002.

CALLAGHAN, D.; BAUMGARTNER, W. Characterization of Residual Hydrocarbons in Produced Water Discharged from Gas production platforms. In: SPE INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEALTH, SAFETY, AND ENVIRONMENT IN OIL AND GAS EXPLORATION AND PRODUCTION, out. 1990, The Hagus. [S.I.]: Society of petroleum Engineers, 1990. p.1-8.

CHETOUANI, A.; AOUNITI, A.; HAMMOUTI, B.; BENCHAT, N.; BENHADDA, T.; KERTI; S. Corrosion inhibitors for iron in hydrochloride acid solution by newly synthesised pyridazine derivatives. *Corrosion Science*, n. 45, p.1675-1684, 2003.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). Resolução nº357, de 17 de março de 2005. *Documenta*, Brasília, DF, p. 1-23, 18 mar. 2005.

_____ Resolução nº393, de 08 de agosto de 2007. *Documenta*, Brasília, DF, p. 1-3, 09 ago. 2007.

COSSAR, John.; CARLIE, Jim. A new method for oilfield corrosion inhibitor measurement. In: THE NACE ANNUAL CONFERENCE AND CORROSION SHOW, 1998. [S.I.: s.n.], 1998. p. 98/1-98/13.

D'ÁGOSTINHO, Adriana; FLUES, Marlene. Determinação do coeficiente de distribuição (Kd) de benzo(a)pireno em solo por isotermas de sorção. *Química Nova*, vol.29, n.4, p. 657-661, 2006

DÓREA, Haroldo. S.; BISPO, José. R. L.; ARAGÃO, Kennedy. A. S.; CUNHA, Bruno B.; NAVICKIENE, Sandro; ALVES, José P. H.; ROMÃO, Luciane P. C.; GARCIA, Carlos A. B. Analysis of BTEX, PAHS and metals in the oilfield produced water in the State of Sergipe, Brazil. *Microchemical Journal*, n. 85, p. 234-238, 2007.

DRIVER, R.; MEAKINS, R.J. Electrochemical and weight loss measurements of inhibition of the acid corrosion of steel. *Br. Corr. J*, n. 9, p. 227-237, 1974.

DUARTE, Celina L.; GERALDO, Lucia L.; P.JUNIOR, Oswaldo A.; BORRELY, Sueli I.; SATO, Ivone M.; SAMPA, Maria H. O. Treatment of effluents from petroleum production by electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, n. 71, p. 443-447, 2004.

EVANGELISTA, J. *Tecnologia de Alimentos*. São Paulo: Ed. Atheneu, 1994. 652 p.

EVANS, Louis H.; SPICKETT, Jeffery T; BIDWELL, Joseph R.; RIPPINGALE, Robert J.; BROWN, Helen L. Application of ecotoxicology to environmental management in the Australian offshore oil and gas industry. *APEA Journal*, p. 809-820, 1994.

FALLER, Maria Clara Kremer. *Aspectos da utilização de substâncias húmicas no tratamento de água de produção*. 2006. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2006.

FINK, Johannes Karl. *Oil field chemicals*. [S.l.]: Elsevier Science, 2003. 495 p.

FOGH, J.; PAUL, O.; RASMUSSEN, H.; SKADHAUGE, K. *Analytical Chemistry*, vol. 26, n. 2 p. 392-395, 1954.

FORTENBERRY, C. L.; GRAHMANN, N.J.; MILLER, C.D.; SON, A.J. Analysis of residual corrosion inhibitors in oilfield brines. In: SPE INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEALTH, SAFETY, AND ENVIRONMENT IN OIL AND GAS EXPLORATION AND PRODUCTION, out. 1993, Houston. [S.I.]: Society of petroleum Engineers, 1993. p.965-979-232.

GATLIN, L.W.; HUDMAN, J.D.; WILLIAMS, D.C. *Fluorimetric monitoring of corrosion inhibitor residual*. [S.I.: s.n.]. 10p.

GENTIL, Vicente. *Corrosão*. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1987. 453 p.

GONSALVES, T.F.M. *Desenvolvimento de métodos analíticos eletroquímicos e espectrofluorimétricos para compostos de interesse farmacológico: estudos das características fluorescentes das acridinas após derivação fotoquímica*. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA PUC-RIO, 16., Rio de Janeiro, 2008.

GOUGH, M. A.; MOTHERSHAW, R. A.; BYRNE, N. E. Molecular Monitoring of Residual Corrosion Inhibitor Actives in Oilfield Fluids: Implications for inhibitor performance. In: THE NACE ANNUAL CONFERENCE AND CORROSION SHOW, 1998. [S.I.: s.n.], 1998. p. 33\1-33\12.

_____; HALES GRAVE, J.; HEDGES, W.M. In: International oilfield chemicals symposium, 6, 1995, Geilo. [S.I.: s.n.], 1995.

GROCHOSKI, Maurício; HELENE, Paulo. *Sistemas de Reparo e Metodologia de Avaliação*. [S.I.: s.n., 2009]. 16 p. Disponível em: <http://pcc2526.pcc.usp.br/Arquivos/2007/Aulas/07.06.06%20Aula14.pdf>. Acesso em: 19 nov. 2007.

GUILBAULT, G (Ed.). *Practical Fluorescence*. [S.I.]: Marcel Dekker Inc., 1990. p. 265-269

HAZARDOUS WASTE CLEAN-UP INFORMATION (CLU-IN). Desenvolvido pela EPA (US Environmental Protection Agency). Apresenta informações sobre caracterização e tratamento de resíduos perigosos. Disponível em: <http://www.clu-in.org/char/technologies/default.cfm>. Acesso em 17 nov. 2007.

JAFFÉ, H.H., ORCHIN, M. *Theory and applications of ultraviolet spectroscopy*. New York: Wiley, 1970.

KADNAR, Rainer. Determination of amines used in the oil and gas industry (upstream section) by ion chromatography. *Journal of Chromatography A, Vienna*, n. 850, p. 289-295, 1999.

KAPUSTA, Sergio; BERG, Frans Van Der; PLACE, Morris C. The impact of oil field chemicals on refinery corrosion problems. In: THE NACE ANNUAL CONFERENCE AND CORROSION SHOW, 2003. [S.l.: s.n.], 2003. p. 03649\1-03649\11.

KELLANDA, Malcolm A; SVARTAASA, Thor M.; ØVSTHUSB, Jorunn; TOMITAC, Takashi; MIZUTAD, Keiichiro. Studies on some alkylamide surfactant gas hydrate anti-agglomerants. *Chemical Engineering Science*, n. 61, p. 4290 – 4298, 2006.

KHOKHAR, A. A.; GUDMUNDSSON, J. S.; SLOAN, E. D. Gas storage in structure H hydrates. *Fluid Phase Equilibria*, n. 150–151, p. 383–392, 1998.

KNUDSEN, B; SKJERVE, S.; FROST, T.K; GANGSTAD, A. Implementation of environmentally friendly corrosion inhibitor at the Stafjord Field. In: SPE INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEALTH, SAFETY, AND ENVIRONMENT IN OIL AND GAS EXPLORATION AND PRODUCTION, 2006, Abu Dhabi: Richardson: Society of petroleum Engineers, 2006. p. Não paginado.

IZAWA, Y. *Journal of Japan oil Chemisty Society*, vol. 11, p. 627-630, 1962.

LAKOWICZ, J.R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer, 3 ed., 2006. 954 p.

LARSSON, T.; WEDBORG, M.; TURNER, D. Correction of inner-filter effect in fluorescence excitation-emission matrix spectrometry using Raman scatter. *Analytica Chimica Acta*, v. 583, n. 2, p. 357-363, 2007.

LI, S. L.; WANG, Y.G.; CHEN, S.H.; YU, R.; LEI, S.B.; MA, H.Y.; LIU, De X. Some aspects of quantum chemical calculations for the study of Schiff base corrosion inhibitors on copper in NaCl solutions. *Corrosion Science*, n. 41, p. 1769-1782, 1999.

LIMA, K.M.G.; RAIMUNDO JR, I.M.; PIMENTEL, M.F. Improving the detection limits of near infrared spectroscopy in the determination of aromatic hydrocarbons in water employing a silicone sensing phase. *Sensors and Actuators B*, v. 125, n. 1, p. 229-233, 2007.

LIMA, R.M.G.; WILDHAGEN, G.R.S.; CUNHA, J.W.S.D.; AFONSO, J.C. Remoção do íon amônio de águas produzidas na exploração de petróleo em áreas *offshore* por adsorção em clinoptilolita. *Química Nova*, v. 31, n. 5, p. 1237-1242, 2008.

MAINIER, F.B.; SILVA, R.R.C.M. As formulações inibidoras de corrosão e o meio ambiente. *Engevista*, v. 6, n. 3, p. 106-112, 2004.

MARCO, R. de; DURNIE, W; JEFFERSON, B.; KINSELLA, B.; CRAWFORD, A. Persistence of dioxide corrosion inhibitors. *Corrosion*, v. 58, n. 4, abr. 2002.

MARTIN, J.; VALONE, F. Determination of Corrosion Inhibitor Residual Concentrations. In: THE NACE ANNUAL CONFERENCE AND CORROSION SHOW, 1984. [S.l.: s.n.], 1984.

MATHERLY, R. JIAO, J. BLUMER, D. RYMAN, J. Determination of Imidazoline and Amido-Amine Type Corrosion Inhibitors in Both Crude Oil and Produced Brine from Oilfield Production. In: THE NACE ANNUAL CONFERENCE AND CORROSION SHOW, 1995. [S.l.: s.n.], 1995.

MCCORMACK, P.; JONES, P.; HETHERIDGE, M. J.; ROWLAND, S. J. Analysis of oilfield produced waters and production chemicals by electrospray ionization multi-stage mass spectrometry (esi-msn). *Wat. Res.*, v. 35, n. 15, p. 3567–3578, jan. 2001.

MCKERRELL, E.H.; LYNES, A. In: CHEMICALS IN THE OIL INDUSTRY INTERNATIONAL SYMPOSIUM, 3. [S.I.: Royal society special publication], 1988. p. 212-222.

MCMAHOW, A. J. The Mechanism of Action of an Oleic Imidazoline Based Corrosion Inhibitor for oilfield use. *Colloids and Surfaces*, n.59, p. 187-208, 1991.

MCWILLIAMS, Phil ; PAYNE, Graham. Bioaccumulation potential of surfactants: a review. In: OIL INDUSTRY, 7, nov. 2001, Manchester. [S.I.]: Royal Society of Chemistry & EOSCA, 2001. Não paginado.

MIGAHEH, M.A.; MOHAMED, H. M.; AL-SABAGH, A. M. Corrosion inhibition of H-11 type carbon steel in 1 M hydrochloric acid solution by N-propyl amino lauryl amide and its ethoxylated derivatives. *Materials Chemistry and Physics*, n. 80, p. 169-175, 2003.

MINATTI, Edson. *Interação entre polímeros e surfactantes*. 1999. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Santa Catarina, 1999.

NATURE TECHNOLOGY SOLUTION. *Introduction to produced water treatment*.

[S.I.: s.n., 20–]. 18 p. Disponível em:

<http://www.naturetechsolution.com/images/introduction_to_produced_water_treatment.pdf>. Acesso em: 09 jun. 2009.

NEGM, N.A.; ZAKI, M.F. Corrosion Inhibition Efficiency of Nonionic Schiff Base Amphiphiles of p-aminobenzoic Acid For Aluminum in 4N-HCl. *The Journal of Corrosion Science and Engineering*, v. 10, 2007.

NUNES, Giovani Cavalcanti. Concepção de unidade de separação trifásica compacta. *Boletim Técnico Petrobras*. n. 48, p.18-24, jan./jun.2005.

OGRETIR, C.; MINÇI, B.; BERKET, G. Quantum Chemical studies of some pyridine derivatives as corrosion inhibitors. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, n. 488, p. 223-231, 1999.

OLIVEIRA, Roberto Carlos Gonçalves de; CARVALHO, Carlos Henrique Monteiro de; OLIVEIRA, Márcia Cristina Khalil de. Como aumentar a capacidade de transferência de petróleo em oleodutos. *Boletim Técnico Petrobras*, n. 43, p.92-99, abr./jun. 2000

_____.; OLIVEIRA, Márcia Cristina Khalil de. Remoção de contaminantes tóxicos dos efluentes líquidos oriundos da atividade de produção de petróleo no mar. *Boletim Técnico da Petrobras*, v. 43, n. 2, p. 129-136, 2000.

OSMAN, M.M.; EL-GHAZAWY, R. A.; AL-SABAGH, A. M. Corrosion inhibitors of some surfactants derived from maleic-oleic acid adduct on mild steel in 1 M H₂SO₄. *Materials Chemistry and Physics*, n. 80, p. 55-62, 2003.

PATRU, A.S.; PREDĂ, M. The study of the process of corrosion inhibition of carbon steel in a solution of ammonium chloride by using n-cyclohexylbenzothiazolsulphenamida. *The Journal of Corrosion Science and Engineering*, v. 7, 2005.

PERKIN ELMER: *An Introduction to Fluorescence Spectroscopy*. [S.l.: s.n., 20-]. 36 p. Disponível em:<<http://homepages.wmich.edu/~rsung/files/IntroFluor.pdf>>. Acesso em: 09 jun. 2009.

PEREIRA, E. A.; TAVARES, M.F.M. Determination of volatile corrosion inhibitors by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, vol.1051, n. 1-2, p.303 -308, out. 2004.

PINTO, Marcelo Luiz de Moura. *Simulação de trem de pré-aquecimento de petróleo visando estudo da incrustação*. 2004. 132f. Dissertação (Mestrado em Engenharia

Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, 2004.

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO: *Fosforimetria na temperatura ambiente em solução (FTAS): Fundamentos, evolução e aplicações analíticas*. [S.l.: s.n., 2006]. 17 p. Disponível em: <http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0312460/CA_cap_03.pdf>. Acesso em: 09 jun. 2009.

POPOVA, A.; CHRISTOV, M.; VASILEV, A. Inhibitive properties of quaternary ammonium bromides of N-containing heterocycles on acid mild steel corrosion. Part II: EIS results. *Corrosion Science*, n. 49, p. 3290–3302, mar. 2007.

RHODIA: Product Technical Data Tolcide PS75. 2p. [S.l.: s.n., 2004]. 2 p. Disponível em: <http://www.rhodia-phosphines.com/docs/Tolcide%20PS75.pdf>. Acesso em: 09 jun. 2009.

_____: Material Safety Data Sheets Tolcide PS75. 2p. [S.l.: s.n., 2007]. 9 p. Disponível em: <http://www.rhodia.com/chemistry/msds.html>. Acesso em: 09 mai. 2009.

RIGGS, O.L., JR., HUTCHINSON M.; GANT, P.L. Material protection, vol. 5, n. 11, p.27-29, nov. 1996.

ROCHA JR, Luiz Carlos; FERREIRA, Maira Silva; RAMOS, Antonio Carlos da Silva. Inhibition of asphaltene precipitation in brazilian crude oils using new oil soluble amphiphiles. *Journal of petroleum science and engineering*, São Luís, n. 51, p. 26–36, 2006.

RODRÍ'GUEZ-VALDEZ, Luz Marí'a; VILLAMISAR, W.; CASALES, M; GONZA'LEZ-RODRIGUEZ, J.G., MARTÍ'NEZ-VILLAFAN'E, Alberto, MARTINEZ, L.; GLOSSMAN-MITNIK, Daniel. Computational simulations of the molecular structure and corrosion properties of amidoethyl, aminoethyl and hydroxyethyl imidazolines inhibitors. *Corrosion Science*, México, n. 48, p. 4053–4064, mai. 2006.

SALEH, M.M; ATIA, A.A. Effects of structure of the ionic head of cationic surfactant on its inhibition of acid corrosion of mild steel. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 36, n. 8, p. 899-905, 2006.

SANTOSA, Josué; FERNANDES, Antonio C.; GIULIETTIB, Marco. Study of the paraffin deposit formation using the cold finger methodology for Brazilian crude oils. *Journal Of Petroleum Science and Engineering*, n. 45, p. 47 – 60, 2004.

SARAFRAZ-YAZDI, A.; AMIRI, A.H.; ES'HAGHI, Z. Separation and determination of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene compounds in water using directly suspended droplet microextraction coupled with gas chromatography-flame ionization detector. *Talanta*, v. 78, n. 3, p. 936-941, 2009.

SCHWEINSBERG, D.P; ASHWORTH, V. The inhibition of the corrosion of pure iron in 0,5 M sulphuric acid by n-alkyl quaternary ammonium iodides. *Corrosion Science*, vol. 28, n.6, p. 539-545, 1988.

SIERRA, M.M.S.; GIOVANELA, M.; DONARD, O.F.X.; BELIN, C. A utilização da espectroscopia de fluorescência no estudo da matéria orgânica dissolvida nas águas naturais: evolução e perspectivas. *Química Nova*, v. 19, n. 3, p. 294-301, 1996.

SILVA, P.M.F.; MELO, J.V.; SILVA, D.R.; OLIVEIRA, R.S.; BARBOSA, A.F.F. Efeito de alguns fatores que influenciam na dinâmica de contaminação de águas por HPA's oriundos de fontes petrogênicas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 46., Salvador: ABQ, 2006.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Principles of instrumental analysis*. Florida. Harcourt Brace & Company. 5 ed. 1998. 498p.

SOMERVILLE, H. J.; BENNETT, D.; DAVEPORT, J. N.; HOLT, M.S. Environmental effect of produced water from north sea oil operations. *Marine Pollution Bulletin*, vol. 18, n. 10, p. 549 – 558, 1987.

SON, A. J; MUCKLEROY, B. S. Technical considerations in the analysis for residual concentrations of corrosion inhibitors. In: THE NACE ANNUAL CONFERENCE AND CORROSION SHOW, 1997. [S.l.: s.n.], 1997. p. 257\2-257\17.

_____; CHAKRAVARTY, J. Analysis of residual corrosion inhibitors by fluorescence and ultraviolet spectrophotometry. In: THE NACE ANNUAL CONFERENCE AND CORROSION SHOW, 1996. [S.l.: s.n.], 1996. p. 344\1-344\23.

_____. Developments in the laboratory evaluation of corrosion inhibitors a review. In: THE NACE ANNUAL CONFERENCE AND CORROSION SHOW, 2007. [S.l.: s.n.], 2007. p. 07618\2-07618\29.

_____. Pitfalls in monitoring sweet corrosion inhibition using residual analysis techniques. In: THE NACE ANNUAL CONFERENCE AND CORROSION SHOW, 2004. [S.l.: s.n.], 2004. p. 1-16.

SOUZA, A.L.S.; FURTADO, C.J.A. Reinjeção de água produzida na Petrobras: perspectivas e desafios. *Boletim Técnico da Produção de Petróleo*, v. 1, n. 2, p. 215-231, 2006.

STATOIL. *Research & Technology Memoir n.3: Offshore produced water management: Knowledge, tools and procedures for assessing environmental risk and selecting remedial measures*. [S.l.]: Statoil ASA, mar. 2003. 18 p.

STEVENSON, C.L.; VO-DINH, T.; Laser-excited synchronous luminescence spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, n. 47, p. 430, 1993.

TELEGDI, J.; SHABAN, A.; KA'LMA'N, E. Study of copper and iron corrosion inhibition in presence of organic inhibitors and biocides. *Electrochimica Acta*, n. 45, p. 3639–3647, 2000.

THOMAS, José Eduardo (Org.). *Fundamentos de engenharia de petróleo*. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004. 271 p.

TOWLER, Brian. F.; REBBAPRAGADA, Surya. Mitigation of paraffin wax deposition in cretaceous crude oils of Wyoming. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, n. 45, p. 11 – 19, 2004.

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO: *Transporte dutoviário*. [S.l.:s.n.,198-]. Disponível em: < http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0311068_05_cap_03.pdf >. Acesso em: 09 set. 2007.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. 14 p. Apresenta informações encontradas na Internet sobre Engenharia de Petróleo. Disponível em: < http://www4.prossiga.br/dep-fem-unicamp/petroleo/ind_petr.html > Acesso em: 02 mar. 2007.

VALEUR, B. *Molecular fluorescence: principles and applications*. Wiley-VCH, 2001. 386 p.

VASUDEVAN, T; MURALIDHARAN, S.; ALWARAPPAN, S.; IYER, S.V.K. The influence of N-hexadecyl benzyl dimethyl ammonium chloride on the corrosion of mild steel in acids. *Corrosion Science*, v. 37, n. 8, p.1235 – 1244, 1995.

VEGUERIA, S.F.J., GODOY, J.M.; MIEKELEY, N. Environmental impact studies of barium and radium discharges by produced waters from the “Bacia de Campos” oil-field offshore platforms, Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 62, n. 1, p. 29-38, 2002.

ANEXO A – Ficha de Informação de segurança do biocida TOLCIDE PS75 de fabricação da RHODIA INC

Material Safety Data Sheet

TOLCIDE PS75

Date Prepared: 7/16/07

Supersedes Date: 2/01/07

1. PRODUCT AND COMPANY DESCRIPTION

RHODIA INC.
RHODIA NOVECARE
CN7500
8 Cedar Brook Drive
Cranbury NJ 08512-7500

Emergency Phone Numbers:

FOR EMERGENCIES INVOLVING A SPILL, LEAK, FIRE, EXPOSURE OR ACCIDENT CONTACT:
CHEMTREC (800-424-9300 within the United States or 703-527-3887 for international collect calls) or Rhodia
CAERS (Communication and Emergency Response System) at 800-916-3232.

For Product Information:

(888) 776-7337

EPA FIFRA Registration Number:

33677-3

Chemical Name or Synonym:

TETRAKIS(HYDROXYMETHYL) PHOSPHONIUM SULFATE; THPS

Molecular Formula:

$2(C_4H_{12}O_4P)_O_4S$

2. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

Component	CAS Reg Number	OSHA Hazard	Percentage
TETRAKIS(HYDROXYMETHYL) PHOSPHONIUM SULFATE	55566-30-8	Y	~ 75.0

3. HAZARDS IDENTIFICATION

A. EMERGENCY OVERVIEW:

Physical Appearance and Odor:

colorless / liquid, characteristic odor.

Warning Statements:

DANGER! RISK OF SERIOUS DAMAGE TO EYES. HARMFUL IF INHALED. HARMFUL IF SWALLOWED.
MAY CAUSE ALLERGIC SKIN REACTION. POSSIBLE DEVELOPMENTAL HAZARD, MAY ADVERSELY
EFFECT THE DEVELOPING FETUS (BASED ON ANIMAL DATA).

ANEXO A – continuação

B. POTENTIAL HEALTH EFFECTS:

Acute Eye:

Expected to cause significant irritation to the eyes. May cause redness, burns, irritation, tearing.

Acute Skin:

May cause irritation upon prolonged contact. May cause redness, inflammation, May cause sensitization.

Acute Inhalation:

Harmful if inhaled. May cause coughing, a burning sensation, shortness of breath.

Acute Ingestion:

Harmful if ingested. May cause nausea, vomiting.

Chronic Effects:

Repeated, prolonged ingestion may cause liver damage, (See Section 11-Chronic for a discussion of animal studies.) In a rabbit study, animals fed this product during pregnancy produced an increase in the numbers of offspring with eye abnormalities and/or minor skeletal variations, only at doses that also caused maternal (parental) toxicity. (See Section 11 for details of chronic studies).

4. FIRST AID MEASURES

FIRST AID MEASURES FOR ACCIDENTAL:

Eye Exposure:

Hold eyelids open and flush with a steady, gentle stream of water for at least 15 minutes. Seek immediate medical attention.

Skin Exposure:

In case of contact, immediately wash with plenty of water for at least 15 minutes. Seek medical attention if irritation develops or persists. Remove contaminated clothing and shoes. Clean contaminated clothing and shoes before re-use.

Inhalation:

Remove victim from immediate source of exposure and assure that the victim is breathing. If breathing is difficult, administer oxygen, if available. If victim is not breathing, administer CPR (cardio-pulmonary resuscitation). Seek medical attention.

Ingestion:

Wash out mouth with water and keep at rest. Seek immediate medical attention. Do not induce vomiting unless instructed to do so by a physician.

MEDICAL CONDITIONS POSSIBLY AGGRAVATED BY EXPOSURE:

Skin contact may aggravate existing skin disease.

NOTES TO PHYSICIAN:

All treatments should be based on observed signs and symptoms of distress in the patient. Consideration should be given to the possibility that overexposure to materials other than this product may have occurred.

Treat symptomatically. No specific antidote available.

5. FIRE FIGHTING MEASURES

FIRE HAZARD DATA:

Flash Point:

ANEXO A – continuação

Not Applicable

Extinguishing Media:

Recommended: water fog, carbon dioxide, dry chemical, foam.

Special Fire Fighting Procedures:

Firefighters should wear NIOSH/MSHA approved self-contained breathing apparatus and full protective clothing. Keep unnecessary people away, isolate hazard area and deny entry. Stay upwind; keep out of low areas. Evacuate residents who are downwind of fire.

Unusual Fire and Explosion Hazards:

Containers may explode (due to the build-up of pressure) when exposed to extreme heat.

Hazardous Decomposition Materials (Under Fire Conditions):

oxides of sulfur
oxides of phosphorus
oxides of carbon

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Evacuation Procedures and Safety:

Ventilate closed spaces before entering. Personnel handling this material should be thoroughly trained to handle spills and releases. Wear appropriate protective gear for the situation. See Personal Protection information in Section 8. Evacuate and isolate spill area.

Containment of Spill:

Stop leak if it can be done without risk. Dike spill using absorbent or impervious materials such as earth, sand or clay. Dike area to prevent runoff. Collect and contain contaminated absorbent and dike material for disposal.

Cleanup and Disposal of Spill:

Recover material, if possible. DO NOT RETURN MATERIAL TO ITS ORIGINAL CONTAINER. Absorb with an inert absorbent. Shovel up into an appropriate closed container (see Section 7: Handling and Storage). Clean up residual material by washing area with water. Collect washings for disposal. The material should be properly packaged and disposed of in compliance with applicable regulations. Decontaminate tools and equipment following cleanup.

Environmental and Regulatory Reporting:

Do not flush to drain. Runoff from fire control or dilution water may cause pollution. Prevent material from entering public sewer system or any waterways. Spills may be reportable to the National Response Center (800-424-8802) and to state and/or local agencies.

7. HANDLING AND STORAGE

Minimum/Maximum Storage Temperatures:

Not Available

Handling:

Personnel handling this product should be thoroughly trained as to its hazards. Do not get on skin or in eyes. Do not breathe vapors and mists. Avoid direct or prolonged contact with skin and eyes. Use only as directed.

** HAZARD WARNING: This product belongs to a chemical family that HAS BEEN TESTED in combination with Trimethylolpropane, Trimethylolpropane derived products or their corresponding Trimethylolpropane homologs for toxicity of the thermal decomposition products in the absence of flame. Products in this chemical family PRODUCED NO SIGNIFICANT ADVERSE HEALTH EFFECTS in laboratory animals. However, there is a possibility that this thermal decomposition may produce bicyclic phosphates and/or phosphites in

ANEXO A – continuação

combination with certain other phosphorus compounds. Bicyclic phosphates and phosphites have acute neurotoxic properties and may cause convulsive seizures in laboratory test animals. Follow all precautionary measures outlined in this Material Safety Data Sheet and/or contact Rhodia Inc.

Storage:

Store in an area that is clean, cool, dry, well-ventilated, Store away from; bases, oxidizers, reducing agents, Store in tightly closed containers. Container material to avoid: ordinary steel, Recommended container material: high density, high molecular weight polyethylene containers.

8. EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION

Introductory Remarks:

These recommendations provide general guidance for handling this product. Because specific work environments and material handling practices vary, safety procedures should be developed for each intended application. While developing safe handling procedures, do not overlook the need to clean equipment and piping systems for maintenance and repairs. Waste resulting from these procedures should be handled in accordance with Section 13: Disposal Considerations.

Assistance with selection, use and maintenance of worker protection equipment is generally available from equipment manufacturers.

Exposure Guidelines:

Exposure limits represent regulated or recommended worker breathing zone concentrations measured by validated sampling and analytical methods, meeting the regulatory requirements. The following limits apply to this material, where, if indicated, S=skin and C=ceiling limit:

TETRAKIS(HYDROXYMETHYL) PHOSPHONIUM SULFATE

ACGIH	Notes	TWA 2 mg/cu m	STEL
-------	-------	------------------	------

Engineering Controls:

Where engineering controls are indicated by use conditions or a potential for excessive exposure exists, the following traditional exposure control techniques may be used to effectively minimize employee exposures: general area dilution/exhaust ventilation.

Respiratory Protection:

When respirators are required, select NIOSH/MSHA approved equipment based on actual or potential airborne concentrations and in accordance with the appropriate regulatory standards and/or industrial recommendations.

Eye/Face Protection:

Eye and face protection requirements will vary dependent upon work environment conditions and material handling practices. Appropriate ANSI Z87 approved equipment should be selected for the particular use intended for this material.

Eye contact should be prevented through use of chemical safety glasses with side shields or splash proof goggles. An emergency eye wash must be readily accessible to the work area. Face contact should be prevented through use of a face shield.

Skin Protection:

Skin contact should be prevented through use of suitable protective clothing, gloves and footwear, selected with regard for use conditions and exposure potential. Consideration must be given both to durability as well as permeation resistance.

Work Practice Controls:

Personal hygiene is an important work practice exposure control measure and the following general measures should be taken when working with or handling this material:

- (1) Do not store, use, and/or consume foods, beverages, tobacco products, or cosmetics in areas where this material is stored.

ANEXO A – continuação

- (2) Wash hands and face carefully before eating, drinking, using tobacco, applying cosmetics, or using the toilet.
- (3) Wash exposed skin promptly to remove accidental splashes or contact with this material.

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Physical and Chemical properties here represent typical properties of this product. Contact the business area using the Product Information phone number in Section 1 for its exact specifications.

Physical Appearance:

colorless / liquid.

Odor:

characteristic odor.

pH:

3 to 6 at 100 wt/wt%.

Specific Gravity:

1.37 at 20 C (68 F).

Density:

1.37 g/ml at 20 C (68 F).

Water Solubility:

miscible

Melting Point Range:

Not Available

Freezing Point Range:

-43 C (-45 F)

Boiling Point Range:

~ 108 C (226 F) at 760 mmHg

Vapor Pressure:

Not Available

Vapor Density:

Not Available

Viscosity:

viscosity (centistokes) : 32 cs at 25 C (77 F).

Molecular Weight:

406.3

10. STABILITY AND REACTIVITY

Chemical Stability:

This material is stable under normal handling and storage conditions described in Section 7. Under unusual conditions, such as very high temperatures and/or in the presence of strong reducing agents, the product may break down to form hazardous decomposition products noted below. The customer is advised to seek further advice from Rhodia Water Technical Service personnel when considering such applications.

ANEXO A – continuação**Conditions To Be Avoided:**

heat
 Temperatures above 160C.
 See HAZARD WARNING under HANDLING : in Section 7.

Materials/Chemicals To Be Avoided:

strong bases
 strong acids
 strong oxidizing agents
 strong reducing agents

The Following Hazardous Decomposition Products Might Be Expected:**Decomposition Type: thermal**

oxides of sulfur
 oxides of phosphorus
 oxides of carbon
 phosphine gas

Hazardous Polymerization Will Not Occur.**Avoid The Following To Inhibit Hazardous Polymerization:**

not applicable

11. TOXICOLOGICAL INFORMATION**Acute Eye Irritation:****Toxicological Information and Interpretation:**

eye - eye irritation, rabbit. Severely irritating. This material is expected to cause significant irritation to the eyes.

Acute Skin Irritation:**Toxicological Information and Interpretation:**

skin - skin irritation, rabbit. Minimally irritating. This material is not expected to cause significant irritation to the skin.
 skin - sensitization, guinea pig. Sensitizing. May cause significant allergic skin reaction.

Acute Dermal Toxicity:**Toxicological Information and Interpretation:**

LD50 - lethal dose 50% of test species, > 2000 mg/kg, rat.

Acute Respiratory Irritation:

No test data found for product.

Toxicological Information and Interpretation:

lung - lung irritation (qualitative), **. This material is not expected to cause significant irritation to the respiratory tract.

Acute Inhalation Toxicity:**Toxicological Information and Interpretation:**

LC50 - lethal concentration 50% of test species, 0.59 mg/l/4 hr, rat.

Acute Oral Toxicity:**Toxicological Information and Interpretation:**

LD50 - lethal dose 50% of test species, 575 mg/kg, rat.

Chronic Toxicity:

ANEXO A – continuação

This product does not contain any substances that are considered by OSHA, NTP, IARC or ACGIH to be "probable" or "suspected" human carcinogens.

Toxicological Information and Interpretation - REPRODUCTIVE TOXICITY, rat. No impairment of fertility was observed in a two generation feeding study. - CARCINOGENICITY, **. There was no evidence of carcinogenicity in F344/N rats and B6C3F1 mice (both sexes) dosed by gavage at 5 or 10 mg THPS/kg/day for 2 years. ^aref. NTP study report TR296, 1987]. - MUTAGENICITY, **. Ames Test: Negative. - MUTAGENICITY, **. Chinese hamster ovary cells (chromosomal aberrations): Positive. - TERATOGENICITY, **. A developmental toxicity study in rabbits resulted in statistically significant developmental effects in offspring, principally including eye malformations, hydrocephaly and skeletal variations, at doses that also caused maternal (parental) bodyweight gain reduction. The No Observed Effect Level (NOEL) for development toxicity and maternal toxicity (rabbit) = 18 mg/kg/day. A developmental toxicity study in rats showed a statistically significant increase only in one skeletal variation (supernumary ribs), at doses that also caused maternal toxicity. The No Observed Effect Level for development toxicity (rat) = 30 mg/kg/day; No observed effect level for maternal toxicity (rat) = 15 mg/kg/day. Medical surveillance for over 30 years of employees in our manufacturing facility has shown no evidence of developmental toxicity from long-term exposure nor from exposure following an acute incident, for example, a major or minor spillage. - MUTAGENICITY, **. Dominant Lethal Assay ^arat] (in vivo): Negative. - MUTAGENICITY, **. Mouse micronucleus (in vivo): Negative. - MUTAGENICITY, **. Unscheduled DNA synthesis assay: Negative. - SUB-CHRONIC EXPOSURE, 1 mg/kg/90 days, rat. (NOEL).

12. ECOLOGICAL INFORMATION

Ecotoxicological Information:

Not expected to cause significant adverse environmental impact if product reaches waterways.

Ecotoxicological Information and Interpretation:

LC50 - lethal concentration 50% of test species, 19.4 mg/l/48 hr, *Daphnia magna*.

LC50 - lethal concentration 50% of test species, 93 mg/l/96 hr, bluegill sunfish (*Lepomis macrochirus*).

LC50 - lethal concentration 50% of test species, 119 mg/l/96 hr, rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*).

LC50 - lethal concentration 50% of test species, 86 mg/l/96 hr, Juvenile Plaice.

LC50 - lethal concentration 50% of test species, 340 mg/l/96 hr, Brown Shrimp.

LC50 - ecotox Method for association with dry sediment weight., 2174 mg/kg/10 days, *Corophium volutator*. (dry sediment weight).

LD50 - lethal dose 50% of test species, 311 mg/kg, Mallard duck (*Anas platyrhynchos*).

Chemical Fate Information:

Product is not expected to bioaccumulate. This product is readily biodegradable under aerobic and anaerobic conditions in a sediment-water system. 28 days (aerobic) and 30 days (anaerobic). THPS has been shown to degrade rapidly once diluted to sub-ppm concentrations and forms trishydroxymethyl phosphine oxide which is classified as non-toxic.

13. DISPOSAL CONSIDERATIONS

Waste Disposal Method:

Chemical additions, processing or otherwise altering this material may make the waste management information presented in this MSDS incomplete, inaccurate or otherwise inappropriate. Please be advised that state and local requirements for waste disposal may be more restrictive or otherwise different from federal laws and regulations. Consult state and local regulations regarding the proper disposal of this material.

EPA Hazardous Waste - NO

14. TRANSPORTATION INFORMATION

ANEXO A – continuação**Transportation Status: IMPORTANT! Statements below provide additional data on listed DOT classification.**

The listed Transportation Classification does not address regulatory variations due to changes in package size, mode of shipment or other regulatory descriptors.

US Department of Transportation

Hazard Class..... 6.1

Shipping Name:

TOXIC LIQUID, ORGANIC, N.O.S.

Technical Shipping Name:

PHOSPHONIUM, TETRAKIS(HYDROXYMETHYL)-, SULFATE

ID Number..... UN2810

Packing Group.... III

Labels..... TOXIC

Emergency Guide #.... 153

15. REGULATORY INFORMATION**Inventory Status**

Inventory	Status
UNITED STATES (TSCA)	Y
CANADA (DSL)	Y
EUROPE (EINECS/ELINCS)	Y
AUSTRALIA (AICS)	Y
JAPAN (MITI)	Y
SOUTH KOREA (KECL)	Y

Y = All ingredients are on the inventory.

E = All ingredients are on the inventory or exempt from listing.

P = One or more ingredients fall under the polymer exemption or are on the no longer polymer list. All other ingredients are on the inventory or exempt from listing.

N = Not determined or one or more ingredients are not on the inventory and are not exempt from listing.

FEDERAL REGULATIONS**Inventory Issues:**

This product is excluded from TSCA because it is solely for FIFRA regulated use.

SARA Title III Hazard Classes:

Fire Hazard	- NO
Reactive Hazard	- NO
Release of Pressure	- NO
Acute Health Hazard	- YES
Chronic Health Hazard	- YES

STATE REGULATIONS:

This product contains the following components that are regulated under California Proposition 65:

Ingredient Name	Cancer List	Reprod. List	No Sign. Risk Lvl (ug/day) California	RPI
FORMALDEHYDE	Y	N	40	ND

16. OTHER INFORMATION

ANEXO A – continuação**National Fire Protection Association Hazard Ratings--NFPA(R):**

- 2** Health Hazard Rating--Moderate
- 0** Flammability Rating--Minimal
- 1** Instability Rating--Slight

National Paint & Coating Hazardous Materials Identification System--HMIS(R):

- 2** Health Hazard Rating--Moderate
- 0** Flammability Rating--Minimal
- 1** Reactivity Rating--Slight

Reason for Revisions:

Change and/or addition made to Section 11.

Key Legend Information:

ACGIH - American Conference of Governmental Industrial Hygienists
OSHA - Occupational Safety and Health Administration
TLV - Threshold Limit Value
PEL - Permissible Exposure Limit
TWA - Time Weighted Average
STEL - Short Term Exposure Limit
NTP - National Toxicology Program
IARC - International Agency for Research on Cancer
ND - Not determined
RHODIA - Rhodia Established Exposure Limits

Disclaimer:

The information herein is given in good faith but no warranty, expressed or implied, is made.

**** End of MSDS Document ****

ANEXO B – Ficha de informação de segurança do inibidor de corrosão JRN 365 de fabricação da CHAMPIO TECHNOLOGIES DO BRASIL



Eff. Date: 28.05.2009
Ver: 1.0

FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS
Cortron JRN-365

1. IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO E DA EMPRESA

Nome do produto	Cortron JRN-365
Uso do produto	Inibidor de Corrosão
Nome e endereço da empresa	Champion Technologies do Brasil Rua R-6, n° 69, Quadra Z1, Lote 08 A Novo Cavaleiros - Macaé - RJ, Brasil CEP: 27910-970
Telefone da empresa	+55 22 2106-6666 / Fax: +55 22 2765-5155 (Champion)
Telefone para emergência	0800 11 8270 (PRÓ-QUIMICA-ABIQUIM)

2. IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS

A classificação e a rotulagem foram determinadas de acordo com as leis da EU (União Européia) 67/548/EEC e 1999/45/EC (incluindo adendos) e levam em consideração o uso pretendido do produto.

Classificação	Xn-R20/21/22; C-R34; R52/53;
Perigos de natureza física/química	Não é aplicável.
Perigos para a saúde humana	Nocivo por inalação, em contacto com a pele e por ingestão. Provoca queimaduras.
Perigos para o ambiente	Nocivo para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático.
Riscos Adicionais	Não disponível.

Consulte a Seção 11 para obter mais informações detalhadas sobre os sintomas e efeitos para a saúde.

3. COMPOSIÇÃO E INFORMAÇÃO SOBRE OS INGREDIENTES

PREPARADO Mistura Patentada

Ingredientes	Nº CAS	wt. %
Surfactantes iônicos	Proprietário	10 - 30
Etanol	64-17-5	5 - 10
Dipropileno glicol monometil éter	34590-94-8	1 - 5
Álcool Isopropílico	67-63-0	1 - 5
Ácido tioglicólico	68-11-1	1 - 5
Xileno	1330-20-7	1 - 5
Etilbenzeno	100-41-4	0,1 - 1

Limites de exposição ocupacional, caso disponíveis, encontram-se indicados na secção 8.

4. MEDIDAS DE PRIMEIROS SOCORROS

Primeiros socorros

Inalação	Consulte imediatamente um médico. Levar a vítima da exposição para local arejado. Se ocorrer falta de respiração, respiração irregular ou parada respiratória, fazer respiração artificial ou fornecer oxigênio por pessoal treinado. No caso de perda de consciência, colocar a pessoa em posição de recuperação e procurar imediatamente a orientação médica. Manter um conduto de ventilação aberto.
-----------------	---

ANEXO B – continuação

Cortron JRN-365
Eff. Date: 28.05.2009

Ingestão	Consulte imediatamente um médico. Lave a boca com água. Caso o material tenha sido ingerido e a pessoa exposta estiver consciente, dê pequenas quantidades de água para beber. Não induzir vômitos a não ser sob recomendação de um médico. Queimaduras químicas devem ser tratadas imediatamente por um médico. Nunca dar nada por via oral a uma pessoa inconsciente.
Contato com a pele	Consulte imediatamente um médico. Lavar a pele contaminada com muita água. Remova roupas e calçados contaminados. Continue enxaguando durante pelo menos 10 minutos. Queimaduras químicas devem ser tratadas imediatamente por um médico.
Contato com os olhos	Consulte imediatamente um médico. Lavar imediatamente os olhos com água em abundância, levantando para cima e para baixo as pálpebras ocasionalmente. Verificar se estão sendo usadas lentes de contato e removê-las. Queimaduras químicas devem ser tratadas imediatamente por um médico.
Proteção do prestador de socorros	Nenhuma ação deve ser tomada que envolva qualquer risco pessoal ou sem treinamento apropriado. Se houver suspeita de presença de vapores ainda estão presentes, o pessoal de resgate deverá utilizar uma máscara apropriada ou um aparelho de respiração autônomo. Pode ser perigoso à pessoa que provê ajuda durante a ressuscitação boca-para-boca. Lavar completamente as roupas contaminadas com água antes de removê-las, ou usar luvas.
Notas para o médico	Sem tratamento específico. Tratar sintomaticamente. Contate um especialista em tratamento de veneno se grandes quantidades foram ingeridas ou inaladas.
Tratamentos específicos	Não disponível.

Consulte a Seção 11 para obter mais informações detalhadas sobre os sintomas e efeitos para a saúde.

5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIOS

Ponto de fulgor	> 200 °F (> 93,3 °C), Pensky-Martens. Vaso fechado
Meios de extinção	
Adequado	Usar um agente extintor adequado para o fogo das áreas em redor.
Inadequado	Nenhum Conhecido.
Riscos especiais de exposição	Em situação de incêndio ou caso seja aquecido, um aumento de pressão ocorrerá e o recipiente poderá estourar. Isolar prontamente o local removendo todas as pessoas da vizinhança do acidente, se houver fogo. Nenhuma ação deve ser tomada que envolva qualquer risco pessoal ou sem treinamento apropriado. Esse material é prejudicial aos organismos aquáticos. A água usada para apagar incêndio e contaminada com esse material deve ser contida e jamais despejada em qualquer curso d'água, esgoto ou dreno.
Produtos perigosos da combustão	dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos de enxôfre
Equipamento de proteção especial para bombeiros	Os bombeiros devem usar equipamentos de proteção adequados e usar um aparelho respiratório autônomo (SCBA) com uma máscara completa operado em modo de pressão positiva.

6. MEDIDAS DE CONTROLE PARA DERRAMAMENTO OU VAZAMENTO

Precauções pessoais	Nenhuma ação deve ser tomada que envolva qualquer risco pessoal ou sem treinamento apropriado. Evacuar áreas vizinhas. Não deixar entrar pessoas desnecessárias ou desprotegidas. NÃO tocar ou caminhar sobre material derramado. Não respirar vapor ou bruma. Forneça ventilação adequada. Utilizar máscara adequada quando a ventilação for inadequada. Utilizar equipamento de proteção pessoal adequado (consulte a Seção 8). Não se espera que Poeira ou Névoa sejam gerados sob as condições normais de uso.
Precauções ambientais	Evite o contato do material derramado com o solo e previna que se escoe para vias fluviais. Informe as autoridades pertinentes caso o produto tenha causado poluição ambiental (esgotos, vias fluviais, terra ou ar). Nocivo para os organismos aquáticos,

ANEXO B – continuação

Cortron JRN-365
Eff. Date: 28.05.2009

podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático.

Métodos para limpeza

Pequenos derramamentos	Interromper o vazamento se não houver riscos. Mover recipientes da área de derramamento. Se for solúvel em água, dilua com água e seque, ou absorva com um material inerte seco e coloque em um recipiente adequado para a eliminação de resíduos. Descarte através de uma firma autorizada no controle do lixo.
Grande derramamento	Interromper o vazamento se não houver riscos. Mover recipientes da área de derramamento. Aproxime-se do fogo pelo lado superior do vento. Previna a entrada em esgotos, cursos de água, porões ou áreas confinadas. Os derramamentos devem ser recolhidos por meio de materiais absorventes não combustíveis, como por exemplo areia, terra, vermiculite ou terra diatomácea, e colocados no contentor para eliminação de acordo com a legislação local (consulte a seção 3). O material absorvente contaminado pode causar o mesmo perigo que o produto derramado. Obs.: Consulte a seção 1 para obter informações sobre os contatos de emergência e a seção 13 sobre o descarte de resíduos.

7. MANUSEIO E ARMAZENAMENTO

Manuseio	Utilizar equipamento de proteção pessoal adequado (consulte a Seção 8). Comer, beber e fumar deve ser proibido na área onde o material é manuseado, armazenado e processado. Os funcionários devem lavar as mãos e o rosto antes de comer, beber ou fumar. Não deixar entrar em contato com os olhos ou com a pele ou com a roupa. Não respirar vapor ou bruma. Manusear apenas com ventilação adequada. Utilizar máscara adequada quando a ventilação for inadequada. Mantenha no recipiente original, ou em um alternativo aprovado feito com material compatível, herméticamente fechado quando não estiver em uso. Recipientes vazios retêm resíduo do produto e podem ser perigosos. Não reutilizar o recipiente.
Armazenamento	Armazenar de acordo com a legislação local. Armazenar em um recipiente adequado. Armazenar em um recipiente hermeticamente fechado em um local bem ventilado. Não armazene em recipientes sem rótulos. Utilizar um recipiente adequado para evitar a contaminação do ambiente.

Materiais de embalagem

Recomendado	Use o recipiente original.
Usos específicos	Inibidor de Corrosão

8. CONTROLE DE EXPOSIÇÃO E PROTEÇÃO INDIVIDUAL**Proteção Pessoal**

Proteção para as mãos	Usar luvas resistentes a substâncias químicas e impermeáveis.
Proteção para os olhos	Deve-se usar óculos de proteção química, máscara de proteção facial total ou outra forma de proteção facial completa se existir risco de exposição direta à aerossóis ou respingos.
Proteção para a pele	O equipamento de proteção pessoal para o corpo deveria ser selecionado de acordo com a tarefa executada e os riscos envolvidos e antes da manipulação do produto um especialista deveria aprovar.
Proteção respiratória	Se durante o uso normal o material apresentar perigo respiratório, utilizar somente com ventilação adequada ou com um respirador apropriado. Seleção do respirador deve ter como base os níveis de exposição conhecidos ou antecipados, os perigos do produto e os limites de trabalho seguro do respirador selecionado.

Limites de exposição ocupacional

Ingredientes	Fonte	Tipo	PPM	MG/M3	Observações
Etanol	OSHA PEL	TWA	1.000 ppm	1.900 mg/m ³	
	NIOSH REL	TWA	1.000 ppm	1.900 mg/m ³	
	ACGIH TLV	TWA	1.000 ppm	1.880 mg/m ³	
Dipropileno glicol monometil éter	OSHA PEL	TWA	100 ppm	600 mg/m ³	PELE
	NIOSH REL	TWA	100 ppm	600 mg/m ³	PELE

ANEXO B – continuação

Cortron JRN-365
Eff. Date: 28.05.2009

	NIOSH REL	STEL	150 ppm	900 mg/m3	PELE
	ACGIH TLV	TWA	100 ppm	606 mg/m3	PELE
	ACGIH TLV	STEL	150 ppm	909 mg/m3	PELE
Álcool Isopropílico	OSHA PEL	TWA	400 ppm	980 mg/m3	
	NIOSH REL	TWA	400 ppm	980 mg/m3	
	NIOSH REL	STEL	500 ppm	1.225 mg/m3	
	ACGIH TLV	TWA	200 ppm		
	ACGIH TLV	STEL	400 ppm		
Ácido tioglicólico	NIOSH REL	TWA	1 ppm	4 mg/m3	PELE
	ACGIH TLV	TWA	1 ppm	3,8 mg/m3	PELE
Xileno	OSHA PEL	TWA	100 ppm	435 mg/m3	
	ACGIH TLV	TWA	100 ppm	434 mg/m3	
	ACGIH TLV	STEL	150 ppm	651 mg/m3	
Etilbenzeno	OSHA PEL	TWA	100 ppm	435 mg/m3	
	NIOSH REL	TWA	100 ppm	435 mg/m3	
	NIOSH REL	STEL	125 ppm	545 mg/m3	
	ACGIH TLV	TWA	100 ppm		
	ACGIH TLV	STEL	125 ppm		

PELE - Estão assinalados os agentes químicos que podem ser absorvidos, por via cutânea, e portanto exigindo na sua manipulação o uso de luvas adequadas, além do EPI necessário à proteção de outras partes do corpo.

Controles de exposição

Medidas de engenharia	Manusear apenas com ventilação adequada. Se as operações do utilizador gerarem pó, fumos, gases, vapor ou névoa, usar vedantes no processo, utilizar exaustor local, ou outro controle de engenharia para manter a exposição do trabalhador aos contaminantes aéreos abaixo dos limites estatutários ou recomendados.
Medidas higiênicas	Lave muito bem as mãos, antebraços e rosto após manusear os produtos químicos, antes de usar o lavatório, comer, fumar e ao término do período de trabalho. Lavar as vestimentas contaminadas antes de reutilizá-las. Assegurar que os locais de lavagem de olhos e os chuveiros de segurança estão próximos dos locais de trabalho.
Controle de exposição ambiental	As emissões dos equipamentos de ventilação ou de processo de trabalho devem ser verificadas para garantir que atendem aos requisitos da legislação sobre a proteção do meio ambiente. Em alguns casos, purificadores de gases, filtros ou modificações de engenharia nos equipamentos do processo podem necessários para reduzir as emissões à níveis aceitáveis.

9. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Estado físico	líquido
Cor	Fosco amarelo.
Odor	pungente., Suave
Limite mínimo odor	Não disponível.
Ponto de ebulição/condensação	Não disponível.
Ponto de fluidez	32 °F (0,0 °C)
Ponto de fulgor	> 200 °F (> 93,3 °C), Pensky-Martens. Vaso fechado
Limites de inflamação	Inferior: Não disponível. Superior: Não disponível.
Temperatura de autoignição	Não disponível.

ANEXO B – continuação

Cortron JRN-365
Eff. Date: 28.05.2009

pH	3,5 - 4,5, Method 501 - 02
Taxa de evaporação	Não disponível.
Solubilidade	Água
Densidade do vapor	Não disponível.
Densidade relativa	0,9703 - 1,0004 @ 68 °F (20,0 °C)
Pressão do vapor	Não disponível.
Viscosidade	Dinâmica: 5 - 30 cPs
Coefficiente de divisão octanol/água (LogPow)	Não disponível.

Nota: Somente valores típicos - não devem ser interpretados como especificações para a venda

10. ESTABILIDADE E REATIVIDADE

Estabilidade química	O produto é estável.
Possibilidade de reações perigosas	Não ocorrerão reações perigosas em condições normais de armazenagem e uso.
Condições a evitar	Não há dados específicos.
Materiais a evitar	Não há dados específicos.
Produtos perigosos da decomposição	Sob condições normais de armazenamento e uso não devem se formar produtos perigosos da decomposição.

11. INFORMAÇÕES TOXICOLÓGICAS**Efeitos Potenciais na Saúde**

Inalação	Nocivo por inalação. Pode emitir gases, vapores ou poeiras muito irritantes ou corrosivas ao sistema respiratório.
Ingestão	Nocivo por ingestão. Pode provocar queimaduras na boca, na garganta e no estômago.
Pele	Corrosivo para a pele. Provoca queimaduras. Nocivo em contacto com a pele.
Olhos	Corrosivo para os olhos. Provoca queimaduras.
Exposição crônica	Não apresentou efeitos significativos ou riscos críticos.

Toxicidade aguda

<u>Substância</u>	<u>Tipo do teste</u>	<u>Espécie</u>	<u>Dose</u>	<u>Exposição</u>
Surfactantes iônicos	LD50 Oral	Rato	426 mg/kg	-
	LD50 Oral	Camundongo	919 mg/kg	-
Etanol	LD50 Oral	Camundongo	3.450 mg/kg	-
	LD50 Oral	Porquinho da Índia	5.560 mg/kg	-
	LD50 Oral	Coelho	6.300 mg/kg	-
	LD50 Oral	Rato	7.060 mg/kg	-
Dipropileno glicol monometil éter	LD50 Oral	Coelho	5.214 mg/kg	-
	LD50 Oral	Rato	5.350 mg/kg	-
Álcool Isopropílico	LD50 Oral	Camundongo	3.600 mg/kg	-

ANEXO B – continuação

Cortron JRN-365
Eff. Date: 28.05.2009

	LD50 Oral	Rato	5.000 mg/kg	-				
	LD50 Oral	Coelho	6.410 mg/kg	-				
Ácido tioglicólico	LD50 Oral	Rato	114 mg/kg	-				
	LC50 inalação	Rato	210 mg/m3	4 h				
	LD50 Dérmico	Camundongo	47 mg/kg	-				
Xileno	LD50 Oral	Camundongo	2.119 mg/kg	-				
	LD50 Oral	Rato	4.300 mg/kg	-				
	LC50 inalação	Rato	5000 ppm	4 h				
	LD50 Dérmico	Coelho	1.700 mg/kg	-				
Etilbenzeno	LD50 Oral	Rato	3.500 mg/kg	-				
	LC50 inalação	Camundongo	35.500 mg/m3	2 h				
	LC50 inalação	Rato	55.000 mg/m3	2 h				
	LD50 Dérmico	Coelho	3.500 mg/kg	-				
Conclusão/Resumo	Não disponível.							
<u>Toxicidade crónica</u>								
Conclusão/Resumo	Não disponível.							
<u>Irritação/corrosão</u>								
Conclusão/Resumo								
Pele	Não disponível.							
Olhos	Não disponível.							
Respiratório	Não disponível.							
<u>Sensibilizante</u>								
Conclusão/Resumo								
Pele	Não disponível.							
Respiratório	Não disponível.							
<u>Carcinogenicidade</u>								
Conclusão/Resumo	Não disponível.							
<u>Ingredientes</u>		<u>ACGIH</u> <u>(Conferência</u> <u>Government</u> <u>al Americana</u> <u>de Higiene</u> <u>Industrial)</u>	<u>IARC</u>	<u>NTP</u>	<u>OSHA (Lei de</u> <u>Saúde e</u> <u>Segurança</u> <u>Ocupacional)</u>			
Etilbenzeno		A3	2B					
<u>Mutagenicidade</u>								
Conclusão/Resumo	Não disponível.							
<u>Teratogenicidade</u>								
Conclusão/Resumo	Não disponível.							
<u>Toxicidade reprodutiva</u>								
Conclusão/Resumo	Não disponível.							

12. INFORMAÇÕES ECOLÓGICAS	
----------------------------	--

Efeitos no Meio Ambiente	Nocivo para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático.
---------------------------------	--

ANEXO B – continuação

Cortron JRN-365
Eff. Date: 28.05.2009

Ecotoxicidade aquática

Conclusão/Resumo Não disponível.

Outros efeitos colaterais Não apresentou efeitos significativos ou riscos críticos.

13. CONSIDERAÇÕES SOBRE TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO

Métodos de tratamento e eliminação A geração de lixo deveria ser evitada ou minimizada onde quer que seja. Recipientes vazios ou revestimentos podem reter alguns resíduos do produto. Não se desfazer deste produto e do seu recipiente sem tomar as precauções de segurança devidas. Descarte o excesso de produtos não recicláveis através de uma firma autorizada no controle do lixo. A eliminação deste produto, soluções e qualquer subproduto deveriam obedecer as exigências de proteção ambiental bem como uma legislação para a eliminação de resíduos segundo as exigências das autoridades regionais do local. Evite a dispersão do produto derramado e do escoamento em contato com o solo, cursos de água, fossas e esgoto.

Resíduo perigoso A classificação do produto pode deve atender os critérios de dejetos perigosos.

14. INFORMAÇÕES SOBRE TRANSPORTE

DESCRIÇÃO PARA TRANSPORTE (RODOVIÁRIO) Não enquadrado na Legislação em vigor sobre transporte de Produtos Perigosos

15. REGULAMENTAÇÕES

A classificação e a rotulagem foram determinadas de acordo com as leis da EU (União Européia) 67/548/EEC e 1999/45/EC (incluindo adendos) e levam em consideração o uso pretendido do produto.

Símbolo(s) de perigo



Corrosivo

Frases relativas ao risco R20/21/22 - Nocivo por inalação, em contacto com a pele e por ingestão.
R34 - Provoca queimaduras.
R52/53 - Nocivo para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático.

Frases relativas à segurança S23 - Não respire os gases/vapores/fumos/aerossóis
S26 - Em caso de contacto com os olhos, lavar imediata e abundantemente com água e consultar um especialista.
S28 - Após contato com a pele, lave imediatamente com [***] em abundância.
S36/37/39 - Usar vestuário de protecção, luvas e equipamento protector para a vista/face adequados.
S45 - Em caso de acidente ou de indisposição, consulte imediatamente o médico (mostrar o rótulo sempre que possível).
S60 - Este produto e o seu recipiente devem ser eliminados como resíduos perigosos.

Inventário Europeu Não determinado.

Frases adicionais de advertência Não é aplicável.

16. OUTRAS INFORMAÇÕES

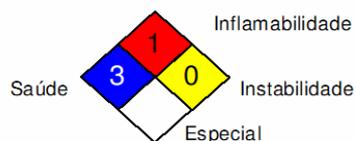
O texto completo das frases R referidas nas Seções 2 e 3 R11- Facilmente inflamável.
R10- Inflamável.
R23/24/25- Tóxico por inalação, em contacto com a pele e por ingestão.
R22- Nocivo por ingestão.
R20/21- Nocivo por inalação e em contacto com a pele.
R20/21/22- Nocivo por inalação, em contacto com a pele e por ingestão.

ANEXO B – continuação

Cortron JRN-365
Eff. Date: 28.05.2009

R34- Provoca queimaduras.
R36- Irritante para os olhos.
R38- Irritante para a pele.
R67- Pode provocar sonolência e vertigens, por inalação dos vapores.
R51/53- Tóxico para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático.
R52/53- Nocivo para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático.

NFPA:



Data de lançamento 00.00.0000
Data da edição anterior 26.03.2009
Versão 1.0
Preparado por Product Stewardship

Retratação

Podemos afirmar que as informações contidas aqui são precisas. Porém, tanto o fornecedor acima citado como qualquer um de subsidiários não assume qualquer responsabilidade quanto à precisão e a totalidade das informações contidas aqui. A determinação final da adequabilidade de qualquer um dos materiais é única e exclusiva do usuário. Todos os materiais podem apresentar riscos desconhecidos e devem ser utilizados com cuidado. Embora alguns perigos estejam descritos aqui, não podemos garantir que esses sejam os únicos riscos existentes.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)