

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA		ET-3010.00-1260-010-PNG-085									
	CLIENTE:		E&P					FOLHA		1	de	7
	PROGRAMA:											
	ÁREA:											
TÍTULO:		INIBIDOR DE CORROSÃO PARA APLICAÇÃO EM LIMPEZA QUÍMICA ÁCIDA					PÚBLICO					
		GIA-E&P/EAEP/EOPM										
ÍNDICE DE REVISÕES												
REV.	DESCRIÇÃO E/OU FOLHAS ATINGIDAS											
0	Emissão inicial											
A	Correção no critério de aceitação do teste de eficiência do anexo 4.											
	REV. 0	REV. A	REV. B	REV. C	REV. D	REV. E	REV. F	REV. G	REV. H			
DATA	07/01/2021	15/03/2021										
PROJETO	GIA-E&P/EAEP/EOPM	GIA-E&P/EAEP/EOPM										
EXECUÇÃO	B97J	B97J										
VERIFICAÇÃO	EK6A	EK6A										
APROVAÇÃO	CLJ1	CLJ1										
AS INFORMAÇÕES DESTES DOCUMENTOS SÃO PROPRIEDADE DA PETROBRAS, SENDO PROIBIDA A UTILIZAÇÃO FORA DA SUA FINALIDADE.												

1. Escopo

- 1.1. Esta especificação técnica fixa as características exigíveis para a qualificação e aceitação de **inibidor de corrosão**, usado na produção para **procedimentos de limpeza química ácida** em equipamentos de unidades de processamento de óleo e gás.
- 1.2. Esta especificação técnica é válida a partir da data de sua edição.
- 1.3. Esta especificação contém requisitos técnicos e práticas recomendadas.

2. Documentos Complementares

Os documentos relacionados a seguir são citados no texto e contêm prescrições válidas para a presente especificação técnica.

ABNT NBR 5764	Amostragem de Produtos Químicos Industriais Líquidos de Uma Só Fase;
ABNT NBR 7500	Identificação para o Transporte Terrestre, Manuseio, Movimentação e Armazenamento de Produtos;
ABNT NBR 7503	Ficha de Emergência e Envelope para o Transporte Terrestre de Produtos Perigosos – Características, Dimensões e Preenchimento;
ABNT NBR 14725	Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ;
ABNT NBR 15308	Toxicidade aguda – Método de ensaio com misídeos (<i>Crustacea</i>);
ABNT NBR 15350	Toxicidade crônica de curta duração – Método de ensaio com ouriço-do-mar (<i>Echinodermata: Echinoidea</i>);
ABNT NBR 15469	Ecotoxicologia — Coleta, preservação e preparo de amostras
ASTM D 4052	Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter;
OECD 107	OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Partition Coefficient (n-octanol/water): Shake Flask Method.
OECD 117	OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Partition Coefficient (n-octanol/water), HPLC Method.
OECD 123	OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Partition Coefficient (1-Octanol/Water): Slow-Stirring Method
OECD 306	OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Biodegradability in Seawater

Para referências não datadas, aplicam-se as edições mais recentes dos referidos documentos (incluindo emendas).

3. Condições Gerais

3.1. Documentos

O fornecedor deve apresentar na etapa de pré-qualificação os seguintes documentos do produto:

- a. Boletim técnico em português e/ou inglês;
- b. Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico (FISPQ), em português, em acordo com a norma ABNT NBR 14725;
- c. Ficha de Emergência, em português, em acordo com a norma ABNT NBR 7503;
- d. Laudo de análise, emitido por laboratório independente, constando todos os resultados dos ensaios prescritos no item 4 conforme metodologias indicadas.
- e. Laudos das análises de ecotoxicidade em português conforme normas ABNT NBR 15308 (aguda) e ABNT NBR 15350 (crônica). Para o ensaio agudo, usar como organismo teste o *Mysidopsis juniae*. Para o ensaio crônico de curta duração, adotar como organismo teste o ouriço-do-mar, e para os demais ensaios, usar *Echinometra lucunter* no lugar do *Lytechinus variegatus* pois este último encontra-se inserido na lista de espécies ameaçadas de extinção do Ministério do Meio Ambiente – Portaria MMA 445/2014). No que concerne ao preparo da amostra para a realização do ensaio, deve-se atentar para o grau de solubilidade do produto em água, prazo de validade e condições de preservação e armazenamento da amostra em laboratório conforme especificação técnica do produto e da norma ABNT NBR 15469. Os ensaios deverão ser realizados

usando como água de diluição água do mar sintética, com no mínimo 5 concentrações teste e mais um controle. Ensaio preliminar que indique uma concentração que não promove efeito e uma que promove o efeito sobre 100% dos organismos expostos deve ser realizado antes do teste definitivo para definição das concentrações que serão avaliadas. Todos os tratamentos deverão ser avaliados em triplicata (no mínimo) ou conforme a norma de ensaio específica (o que for mais restritivo).

- f. Laudo de biodegradabilidade em português do produto completo ou dos componentes orgânicos (laudo de cada componente orgânico ou laudo integrado de todos os componentes orgânicos) utilizando a metodologia OECD 306 (Teste Marinho), apresentando o valor exato do percentual de biodegradação em 28 dias. A apresentação do laudo analítico referente ao potencial de biodegradabilidade será dispensável quando o resultado deste ensaio estiver disponível na seção 12.2 da FISPQ do produto, com as metodologias aplicadas devidamente declaradas neste item e referenciadas na Seção 16.
- g. Laudo de potencial de bioacumulação em português utilizando metodologias de avaliação experimental ou de cálculo do coeficiente de partição octanol água usando metodologias da OECD (107,117,123). A apresentação do laudo analítico referente ao potencial de bioacumulação do produto será dispensável quando o resultado deste ensaio estiver disponível na seção 12.3 da FISPQ do produto, com as metodologias aplicadas devidamente declaradas neste item e referenciadas na Seção 16.

A apresentação dos laudos referentes aos itens e), f) e g) não exige a necessidade de fornecer as informações demandadas nas Seções do item 12.1 da FISPQ, incluindo todos os resultados disponíveis de ensaios de ecotoxicidade, biodegradabilidade e potencial de bioacumulação, realizados com outras metodologias de avaliação.

O fornecedor deve apresentar durante o suprimento do produto os seguintes documentos:

- h. Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico (FISPQ), em português, em acordo com a norma ABNT NBR 14725;
- i. Ficha de Emergência, em português, em acordo com a norma ABNT NBR 7503;
- j. Certificado de análise assinado por técnico credenciado junto ao Conselho Regional de Química (CRQ), conforme legislação vigente, constando todos os resultados dos ensaios prescritos no item 4 conforme metodologias indicadas.

Essas informações deverão ser apresentadas para cada lote de produto entregue, exceto para análise de teor de sólidos (quando aplicável) que deve ser apresentada por embalagem.

3.2 Embalagem e Transporte

O produto deverá ser acondicionado e transportado em barris fabricados em aço inox 316L com certificado de inspeção de fabricação (ou outra alternativa técnica, desde que comprovada compatibilidade química com ácido clorídrico a 10%), garantindo a sua perfeita preservação e que suportem os riscos inerentes ao transporte e manuseio, inclusive marítimo, se aplicável.

Requisitos adicionais de embalagem (capacidade, tipo, características, etc.) e de transporte poderão ser definidos no processo de aquisição, sendo que devem ser apresentados os registros (que devem ser rastreáveis) de reparos de manutenção do contentor.

3.3. Identificação

Nas embalagens do produto deverão constar, no mínimo:

- a. Nome comercial do produto;
- b. Função e aplicação: **INIBIDOR DE CORROSÃO PARA LIMPEZA ÁCIDA;**
- c. Nome do fabricante;
- d. Nome do fornecedor;
- e. Número de lote;
- f. Massa bruta (kg);
- g. Massa líquida (kg);

- h. Volume líquido (L ou m³), se aplicável;
- i. Data de fabricação;
- j. Data de validade;
- k. Advertência de riscos e perigos (Diamante de Hommel);
- l. Rotulagem de risco, conforme norma ABNT NBR 7500;
- m. Exigências de legislação específica, quando aplicável.

A função do produto deverá estar em destaque em relação às demais informações, devendo ter legibilidade suficiente em condições de baixa luminosidade e/ou à distância.

4. Características Químicas e Físico-Químicas

ENSAIO	MÉTODO	ESPECIFICAÇÃO	UNIDADE
Aspecto	Visual	Líquido, límpido, sem material em suspensão, depósitos ou sobrenadantes.	-
Cor	Visual	Anotar *	-
Densidade (20 °C / 4 °C)	ASTM D 4052	Anotar *	-
Compatibilidade com materiais metálicos **	Anexo 1	Compatível com aço carbono baixa liga	
Tendência à formação de emulsão **	Anexo 2	Quebra > 90% após 5 minutos, límpido e sem emulsão estável	
Tendência à formação de espuma **	Anexo 3	Altura < 150mL e tempo de quebra < 2min	
Eficiência de inibição **	Anexo 4	Superior a 90%	

* Onde constar "Anotar", o fabricante deverá informar o valor por ocasião da aprovação e/ou contratação do fornecimento do produto. Este valor será utilizado como referência para aquisições futuras.

** Ensaio obrigatório para homologação de acordo com metodologia e requisitos definidos nos anexos 1, 2, 3 e 4.

5. Aceitação

A PETROBRAS, para critérios de aceitação do lote durante o fornecimento, se reserva o direito de ensaiar o produto para verificação dos requisitos certificados e de pré-qualificação.

6. Requisitos do Certificado de Análise do produto fornecido.

O certificado de análise do produto entregue deverá conter as seguintes informações:

- a) Nome do fabricante;
- b) Número do certificado;
- c) Função: **INIBIDOR DE CORROSÃO PARA LIMPEZA ÁCIDA;**
- d) Marca comercial;
- e) Número do lote;
- f) Data de fabricação;
- g) Data de validade;
- h) Nome do técnico responsável;
- i) Número do CRQ do técnico responsável;
- j) Data de emissão do certificado;
- k) Coluna Ensaio com os itens obrigatórios constantes no item 4 desta especificação técnica;
- l) Coluna Método com os itens obrigatórios constantes no item 4 desta especificação técnica;
- m) Coluna Especificação com os itens obrigatórios constantes no item 4 desta especificação técnica;
- n) Coluna Resultados com os itens obrigatórios constantes no item 4 desta especificação técnica;
- o) Coluna Unidade com os itens obrigatórios constantes no item 4 desta especificação técnica;
- p) Endereço de e-mail e telefone para contato;
- q) Campo para observações que o emissor do laudo considerar relevantes;

ANEXO 1 – Procedimento para avaliação de compatibilidade com materiais metálicos

Fornecer laudo de avaliação da compatibilidade do produto com aço carbono baixa liga (AISI 1018, AISI 1020, X-65 ou similar).

A compatibilidade poderá ser avaliada conforme os procedimentos definidos pelo próprio fornecedor. O produto será considerado aprovado somente se for totalmente compatível com o aço carbono.

Adicionalmente devem ser apresentados os resultados de compatibilidade, realizados conforme protocolo definido pelo próprio fornecedor, com os seguintes materiais metálicos:

- Aço inoxidável AISI 316;
- Aço inoxidável AISI 304;

Esses resultados adicionais terão caráter informativo e não serão objeto de aprovação ou reprovação do produto.

ANEXO 2 – Procedimento para avaliação da tendência à formação de espuma

Colocar em uma proveta de 250 ml (diâmetro externo de 45 mm e altura da parte graduada de 225 mm), 100 ml de uma salmoura contendo 60.000 mg/L de íons cloreto e 500 mg/L de íons bicarbonato (balanço com sódio), e 1.000ppm do ácido clorídrico a 10% v/v inibido.

Instalar um borbulhador de gás (tubo de vidro com um cilindro de vidro sinterizado de porosidade média – P160), que deve ser inserido no centro da proveta e ficar imerso numa profundidade de 50 mL a partir da interface da salmoura com o ar. Borbulhar N₂ na proveta controlando a vazão através de um rotâmetro em 100 L/h durante 2 minutos. Medir o volume de espuma que se forma e o tempo de quebra da mesma (preencher Tabela I). Fotografar o aspecto da solução antes do teste iniciar, após 1 min de borbulhamento e depois do ensaio, conforme figura 1, incluir as fotografias no relatório de análises com comentários e observações ocorridas no ensaio (tamanho de bolhas, características da espuma, formação de borra, etc.). Repetir o mesmo teste, mas sem adicionar o inibidor de corrosão (branco). Reportar os resultados conforme indicado na Tabela I.

O inibidor de corrosão será considerado aprovado no ensaio de formação de espuma quando a altura máxima da espuma (H) durante o borbulhamento não ultrapassar 50% do volume inicial, ou seja, altura máxima total (líquido + espuma) de 150 ml. Após o borbulhamento, o tempo de quebra da espuma deverá ser de até 2 minutos.

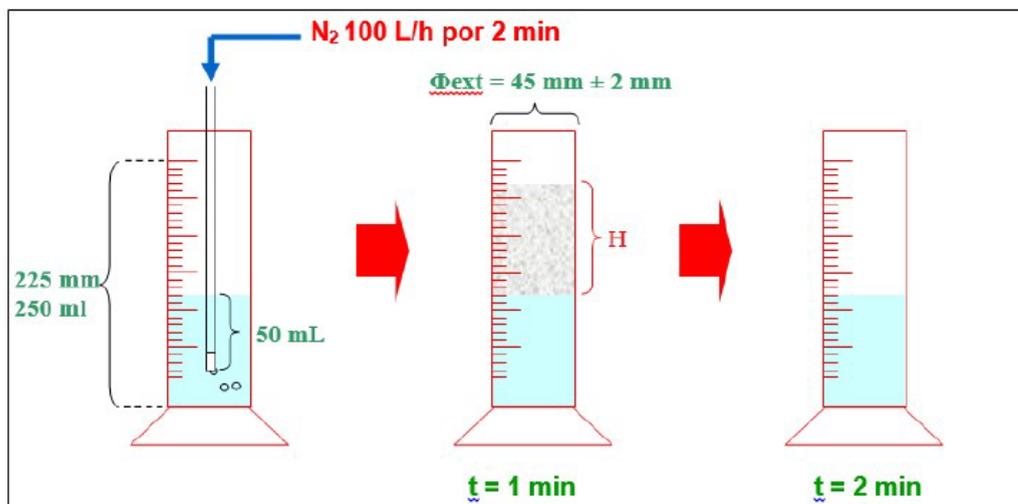


Figura 1 – Desenho esquemático do teste de formação de espuma do inibidor de corrosão. H = altura da espuma.

Tabela I – Representação dos resultados de avaliação da formação de espuma com inibidor de corrosão

AMOSTRA	Durante o borbulhamento	Após o borbulhamento			
	Volume de espuma após 1 min	Tempo total de quebra de espuma	Volume de espuma (mL) Após 1min	Volume de espuma (mL) Após 2min	Volume de espuma (mL) Após 5min
Branco					
Inibidor de corrosão					

ANEXO 3 – Procedimento para avaliação da tendência à formação de emulsão

Colocar em um béquer de 250 ml, 100 ml de uma salmoura contendo 60.000 mg/L de íons cloreto e 500 mg/L de íons bicarbonato (balanço com sódio), e 100 ml de uma fase orgânica (por exemplo: heptano, querosene de aviação, etc.). Adicionar 2mL de ácido clorídrico a 10%v/v inibido. Colocar o béquer em um agitador mecânico com hélice de 2 pás ($\Phi = 40\text{mm}$, ver figura 2) e misturar por 30 segundos, na velocidade de 2400 RPM (o aumento da velocidade deve ser gradual). Transferir para uma proveta e anotar as alturas das fases água, óleo, em intervalos de tempo de 1min, 5min, 10min, 20min e 1 hora, observando se há a formação de uma terceira fase que caracteriza uma emulsão estável entre as fases água e óleo, ou se há turvação de alguma das fases (figura 2). Fotografar o aspecto da solução nos intervalos de tempo citados e preencher a Tabela II.

O inibidor de corrosão testado deve apresentar pelo menos 90% de quebra de emulsão em relação ao teste “branco” (figura 3), avaliado após 5 minutos depois de interrompido o borbulhamento, com aspecto visual límpido e sem formação de emulsão estável ($E = 0$, ver figura 3).

Nota 1: a turvação de cada fase separadamente não deve ser considerada formação de emulsão, devendo ser essa característica atribuída à partição do produto.

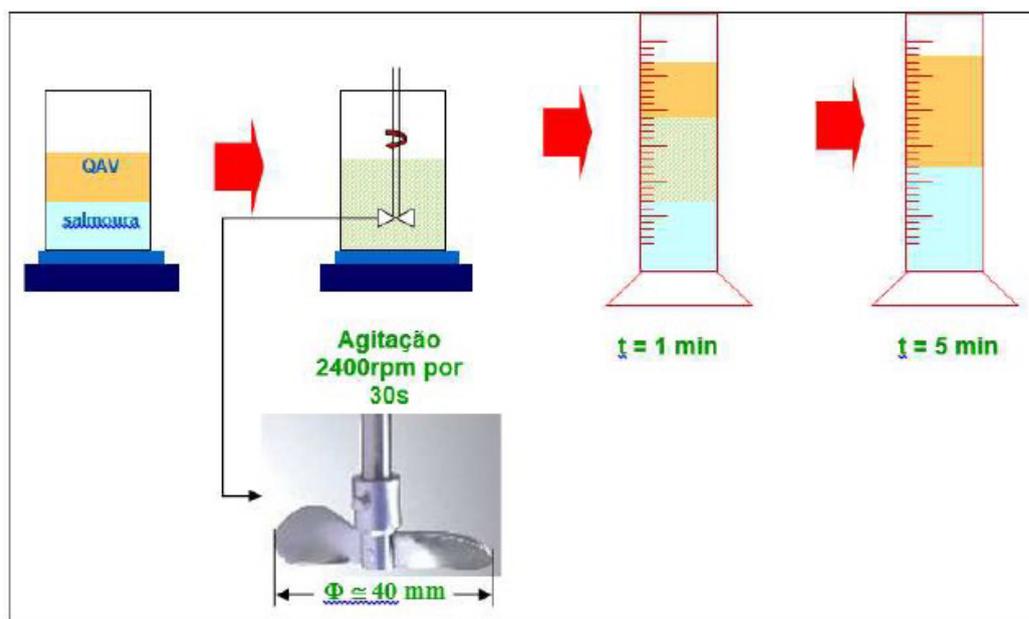


Figura 2 – Desenho esquemático do teste de formação de espuma do inibidor de corrosão. H = altura da espuma.

Tabela II – Representação dos resultados de avaliação da formação de emulsão com inibidor de corrosão

AMOSTRA	Fase (figura 4)	Tempo (min)				
		1	5	10	20	60
BRANCO	A					
	E					
	O					
	% quebra					
	observações					
INIBIDOR	A					
	E					
	O					
	% quebra					
	observações					

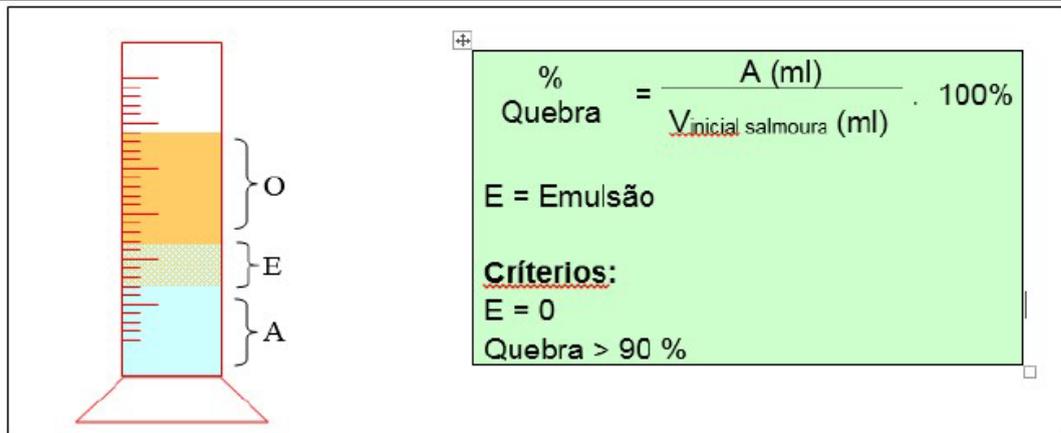


Figura 3 – Representação do critério de avaliação do teste de emulsão: % Quebra = percentual de quebra; $V_{\text{inicial salmoura}}$ = Volume inicial da fase aquosa; A = fase aquosa; E = emulsão (fase intermediária); O = fase orgânica.

ANEXO 4 – Procedimento para avaliação da eficiência de inibição

A seguir são apresentados procedimentos de forma a orientar a realização dos ensaios de eficiência de inibidores de corrosão para este cenário. Foram definidas diferentes condições de qualificação conforme descrito na Tabela II. Onde não estiverem definidos detalhes, tais como dimensionamento do aparato experimental e/ou de corpos-de-prova, é permitido que esses sejam selecionados pelo fornecedor, que deve informá-los em seu relatório.

Tabela II – Condições dos testes de eficiência a serem realizados conforme a condição de aplicação do inibidor de corrosão.

	Temperatura	Concentração de ácido clorídrico	Concentração máxima de inibidor de corrosão
Condição	°C	% v/v	% v/v
1	25	10	3
2	60	10	3

Nesse teste, a eficiência do inibidor de corrosão deve ser avaliada em ensaio de imersão, na proteção do aço carbono.

Para o aço carbono deve ser avaliada a taxa de corrosão pela técnica de perda de massa. Para esta avaliação, os corpos-de-prova de aço carbono devem ser testados em duplicata e a taxa de corrosão determinada conforme a norma ASTM G31-4.

Os ensaios de imersão devem ser realizados em célula fechada, à pressão atmosférica e sem desaeração. A fase líquida do ensaio deve ser composta de uma solução de ácido clorídrico a 10% v/v e as condições de testes são apresentadas na Tabela II. Imergir os corpos de prova de aço carbono em soluções ácidas e deixar imersos durante 72 horas.

Repetir o teste sem a dosagem de inibidor de corrosão (branco) no material.

A eficiência do inibidor de corrosão deve ser calculada pela equação 1:

$$E(\%) = (TCs - TCc) / TCs \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

E = eficiência do inibidor de corrosão em %;

TCs = taxa de corrosão média determinada pela perda de massa do ensaio da solução de ácido clorídrico a 10% v/v sem inibidor (branco);

TCc = taxa de corrosão média determinada pela perda de massa do ensaio da solução de ácido clorídrico a 10% v/v inibido.

O produto será considerado aprovado se apresentar eficiência igual ou superior a 90%.