

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PATRÍCIA SABINO DA SILVA**

**ESTUDO DA CORROSÃO NAFTÊNICA PELA APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE
RÚIDO ELETROQUÍMICO**

**CURITIBA
2010**

PATRÍCIA SABINO DA SILVA

**ESTUDO DA CORROSÃO NAFTÊNICA PELA APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE
RÚIDO ELETROQUÍMICO**

Dissertação como requisito para obter o título de mestre em engenharia mecânica do curso de mestrado em engenharia mecânica da UFPR, na área de concentração Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte.

CURITIBA

2010


TERMO DE APROVAÇÃO

PATRÍCIA SABINO DA SILVA

ESTUDO DA CORROSÃO NAFTÊNICA PELA APLICAÇÃO
DA TÉCNICA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia Mecânica, área de concentração Manufatura, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Cesar Vitorio Franco
UFSC



Prof. Dr. Alysson Nunes Diógenes
PV/PRH-24/UFPR



Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte
UFPR/PG-Mec
Presidente

Curitiba, 27 de agosto de 2010.

Dedico aos meus pais Ruy e Neide, e ao meu irmão Rafael. Simplesmente a base de tudo para mim.

AGRADECIMENTOS

A minha gratidão, primeiramente a Deus que me fez capaz de grandes realizações, e que me guia e me acompanha em todos os momentos da minha caminhada.

Meu eterno amor e profundo respeito à minha família que me ensinou todas as bases necessárias para ser uma pessoa de bem. Muito obrigada pelo amparo, pela paciência e pelo amor de vocês.

Ao meu orientador, meu sincero obrigado pela oportunidade, por todo o aprendizado e pela ajuda prestada.

Aos novos amigos que fiz, pessoas iluminadas que tive o prazer de conhecer, obrigada pelos momentos de cumplicidade, pelas palavras de apoio, por toda a força e dedicação de vocês.

Aos meus velhos amigos, que mesmo quase sempre de longe me acompanharam e sempre tiveram uma palavra amiga nos momentos mais difíceis.

À coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, seus professores e funcionários.

Quando estiver em dificuldade, e pensar em desistir: lembre-se dos obstáculos que já superou – olhe pra trás.

Se tropeçar e cair, levante. Não fique prostrado: esqueça o passado – olhe pra frente.

Ao sentir-se orgulhoso, por alguma realização pessoal: sonde suas motivações – olhe pra dentro.

Antes que o egoísmo o domine, enquanto seu coração é sensível, socorra os que o cercam – olhe para os lados.

Na escalada, rumo às altas posições, no afã de concretizar seus sonhos, observe se não está pisando em alguém – olhe pra baixo.

Em todos os momentos da vida, seja qual for sua atividade, busque a aprovação de Deus – olhe pra cima.

AUTOR DESCONHECIDO

RESUMO

Os ácidos naftênicos constituem uma mistura indefinida de ácidos carboxílicos que estão presentes na composição do petróleo. Tais ácidos são considerados como contaminantes, pois são responsáveis pela corrosão naftênica ácida das unidades de processamento e refino. Essa corrosão acontece em altas temperaturas, principalmente nas colunas de destilação, o que torna a corrosão naftênica ainda mais perigosa se não controlada. Atualmente na indústria petroquímica, existem métodos capazes apenas de interromper os danos causados pelos ácidos (inibidores de corrosão) e de acompanhamento posterior à corrosão naftênica (cupons e sondas). Como uma alternativa para entender melhor o processo corrosivo causado pelos ácidos naftênicos, nesse trabalho as técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e de ruído eletroquímico serão empregadas para o estudo da corrosão naftênica. Através dos experimentos de voltametria cíclica, existem parâmetros, como por exemplo, a Resistência de Polarização, que podem ser extraídos e as taxas de corrosão podem ser calculadas. O registro do ruído eletroquímico gerado durante o processo de corrosão, também permite que informações úteis, como a Resistência de Ruído, sejam extraídas e assim, importantes informações sobre o processo de corrosão podem ser obtidas.

Palavras-chave: Ácidos Naftênicos. Ruído Eletroquímico. Voltametria Cíclica.

ABSTRACT

The naphthenic acids are an undefined mixture of carboxylic acids present in the oil crude composition. These acids are considered contaminants, because they are responsible for the naphthenic acid corrosion in the processing and refining units. This corrosion occurs at high temperatures mainly in the distillation columns, which makes the corrosion even more dangerous if not controlled. Currently in the petrochemical industry, there are only methods capable to interrupt the damages caused by acid (corrosion inhibitors) and of the naphthenic corrosion monitoring (coupons and probes). As an alternative to better understand the corrosive process caused by the naphthenic acids, in this work the electrochemical techniques of Cyclic Voltammetry and electrochemical noise will be used for the study of the naphthenic acid corrosion. Through the experiments of Cyclic Voltammetry, there are parameters, as for example the Polarization Resistance, that can be extracted and the corrosion rates can be calculated. The register of the electrochemical noise generated in the corrosion process, also allows that useful information, as the Noise Resistance, are extracted and then, important information about the corrosion process can be obtained.

Keywords: Cyclic Voltammetry. Electrochemical Noise. Naphthenic Acids.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Exemplos de ácidos naftênicos para diferentes valores de z. O valor de m corresponde ao número de unidades CH ₂ e R é um grupo alquila.....	20
Figura 2 – Desenho representativo do mecanismo da corrosão naftênica.....	27
Figura 3 – Sinais típicos para ruído eletroquímico de potencial e de corrente	35
Figura 4 – Plotagem de R _n versus f _n para diferentes sistemas eletroquímicos.....	45
Figura 5 – Reator Eletroquímico: a) desenho representativo e b) sistema montado com reator e seu sistema de aquecimento.....	47
Figura 6 – (a) Eletrodos cilíndricos de aço inox 316 e (b) sonda de corrosão.....	49
Figura 7 – (a) Potenciostato/Galvanostato Voltalab 10 (PGZ 100) ligado ao High Voltage Booster (HVB 100) e (b) potenciostato/galvanostato/ZRA Reference 600 da Gamry Instruments.....	51
Figura 8 – Voltametria cíclica para solução 0,5% de ácido naftênico em glicerol, à T=25°C.....	64
Figura 9 – Voltametria cíclica para solução 0,5% de ácido naftênico em glicerol, à T=65°C.....	64
Figura 10 – Logaritmo da densidade de corrente versus o potencial.....	66
Figura 11 – Esboço das curvas catódica e anódica de Tafel.....	66
Figura 12 – Obtenção dos parâmetros de Tafel.....	67
Figura 13 – Ruído de potencial para sol. 0,5% de ácido naftênico em glicerol.....	71
Figura 14 – Ruído de corrente para sol. 0,5% de ácido naftênico em glicerol.....	72
Figura 15 – Diagrama freqüência característica de eventos com a resistência de ruído.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição de diferentes tipos de aços inoxidáveis.....	48
Tabela 2 – Condições para os experimentos de voltametria cíclica.	62
Tabela 3 – Experimentos com ruído eletroquímico.....	63
Tabela 4 – Parâmetros de Tafel obtidos graficamente.	68
Tabela 5 – Taxa de Penetração e Resistência de Polarização das soluções estudadas.....	69
Tabela 6 – Resistências de Ruído Eletroquímico para as soluções estudadas.....	72
Tabela 7 – Taxas de Penetração calculadas pelas Resistências de Ruído.....	74

LISTA DE ABREVIATURAS

CR - Taxa de Penetração

CV - Coeficiente de Variação de Corrente

EW - peso equivalente (g)

FFT - *Fourier Fast Transform*

LI - Índice de Localização

MEM - *Maximum Entropy Method*

PSD - *Power Spectral Density*

MR - Taxa de Perda de Massa ($\text{g/m}^2\text{d}$)

NAT – Número de Ácidos Totais

TAN – *Total Acid Number*

LISTA DE SÍMBOLOS

σ_E - desvio padrão do ruído eletroquímico de potencial

σ_I - desvio padrão do ruído eletroquímico de corrente

ρ - densidade (g/cm³)

η - sobrepotencial (V)

Δt - intervalo de amostragem

A - área do eletrodo

b_a - coeficiente anódico de Tafel

b_c - coeficiente catódico de Tafel

B - coeficiente de Stern-Geary

Cr - Cromo

E - potencial

E_{corr} - potencial de corrosão

f_n - frequência característica de eventos

f_i - fração mássica do elemento i na liga

f_{min} - frequência mínima de amostragem

f_{max} - frequência máxima de amostragem

i - densidade de corrente

i_{corr} - densidade de corrente de corrosão (A/cm²)

I - corrente

I_{corr} - corrente de corrosão

K_1 - constante – 3,27.10⁻³ mmg/ μ A cm ano

K_2 - constante – 8,954.10⁻³ g cm²/ μ A m² d

Mo - Molibdênio

Ni - Níquel

n - valência do elemento

n_i - valência do elemento i na liga

p - probabilidade cumulativa

q - carga característica

R_n - Resistência de Ruído

R_p - Resistência de Polarização

R_{sn} - Resistência de Ruído Espectral

W - peso atômico

W_i - peso atômico do elemento i na liga

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS DO TRABALHO	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3 ÁCIDOS NAFTÊNICOS	19
3.1 DEFINIÇÕES E CARACTERÍSTICAS	19
3.2 ACIDEZ DOS ÁCIDOS NAFTÊNICOS	21
3.3 A CORROSÃO NAFTÊNICA ÁCIDA	23
3.4 MECANISMO DA CORROSÃO NAFTÊNICA.....	26
3.5 REGRAS EMPÍRICAS ADOTADAS NA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA.....	28
3.6 PARTES ATINGIDAS NA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA	30
4 RUÍDO ELETROQUÍMICO	32
4.1 MEDIÇÃO DO RUÍDO ELETROQUÍMICO	32
4.1.1 Características da medição do ruído eletroquímico de potencial.....	33
4.1.2 Características da medição do ruído eletroquímico de corrente	34
4.2 TAXAS DE AMOSTRAGEM E DURAÇÃO DAS MEDIDAS	36
4.3 INTERPRETAÇÃO DOS DADOS DE RUÍDO	37
4.4 PARÂMETROS RETIRADOS DOS DADOS DE RUÍDO ELETROQUÍMICO ..	38
4.5 RESISTÊNCIA DE RUÍDO	39
4.5.1 Comparação entre a Resistência de Polarização e a Resistência de Ruído	41
4.6 APLICAÇÃO DA FERRAMENTA ESTATÍSTICA SHOT-NOISE AOS DADOS DE RUÍDO ELETROQUÍMICO	42
4.7 CONSIDERAÇÕES ADICIONAIS SOBRE O RUÍDO ELETROQUÍMICO	45
5 MATERIAIS E MÉTODOS	46
5.1 APARATO EXPERIMENTAL	46
5.1.1 Reator Eletroquímico.....	46
5.1.2 Meio reacional.....	47
5.1.3 Eletrodos de Trabalho	48
5.1.4 Temperatura e controle	49
5.1.5 Registro dos dados eletroquímicos	50

5.2 MÉTODOS DE TRATAMENTOS DE DADOS	51
5.2.1 Método de cálculo de taxas de corrosão a partir de medidas eletroquímicas	51
5.2.2 Densidade de corrente de corrosão	52
5.2.3 Peso Equivalente	52
5.2.4 Cálculo da Taxa de Corrosão.....	53
5.2.5 Erros que podem decorrer desse procedimento	54
5.2.6 Resistência de Polarização	55
5.2.8 Método da Extrapolação das Curvas de Tafel.....	56
5.2.9 Método da Polarização Linear.....	59
5.2.10 Método do Cálculo da Resistência de Ruído.....	60
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
6.1 RESULTADOS PARA A VOLTAMETRIA CÍCLICA	63
6.2 CÁLCULO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO E DA TAXA DE CORROSÃO	65
6.3 RESULTADOS PARA O RUÍDO ELETROQUÍMICO.....	71
7 CONCLUSÃO	76
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
FONTES CONSULTADAS	81
ANEXO A	82
ANEXO B	83
ANEXO C	87

1 INTRODUÇÃO

O controle da corrosão é uma necessidade de suma importância para se garantir a segurança e o bom desempenho de uma indústria petroquímica. O petróleo, em sua composição, contém diversos compostos que são considerados contaminantes, por causar algum tipo de dano durante sua destilação.

Os ácidos naftênicos estão presentes, em quantidades que variam, em muitos óleos crus. Esses ácidos fazem parte de uma classe de contaminantes do petróleo e podem causar sérios danos à unidade que o processa, devido à corrosão que provocam às altas temperaturas.

Califórnia, Venezuela, Índia, China e Rússia são áreas historicamente conhecidas por possuírem em seus crus teores elevados de ácidos naftênicos. Mais recentemente, regiões anteriormente conhecidas pelo baixo teor naftênico de seus petróleos, Mar do Norte, África Ocidental, México e o Brasil *offshore*, também passaram a ser incluídas nas áreas de elevados teores naftênicos (KANE; CAYARD, 2002).

Em consequência desse fato, um estudo maior sobre os ácidos naftênicos começou a ser realizado. O grande dano que esses ácidos causam devido ao seu poder corrosivo, despertou o interesse da indústria petroquímica de estudá-los. Entender o comportamento dos ácidos naftênicos e o mecanismo de seu processo corrosivo é um requisito relevante na hora de prever os danos que os ácidos podem causar e evitar os mesmos.

Existem muitos meios de se acompanhar e interromper os danos causados pelos ácidos naftênicos. Sondas ou cupons de corrosão podem ser instalados nas unidades das indústrias petroquímicas para que periodicamente se faça o controle da corrosão. Medidores de espessura também podem ser utilizados para o mesmo fim. Para a interrupção do efeito corrosivo, o uso de inibidores, formadores de óxidos estáveis com o metal dos equipamentos, é muito utilizado. Contudo, esses métodos não permitem um acompanhamento em tempo real da corrosão naftênica.

Uma técnica de recente estudo no meio científico, e que quando bem estabelecida, pode ser a solução para o acompanhamento de processos corrosivos em tempo real, é a técnica de ruído eletroquímico.

Ruídos eletroquímicos são flutuações espontâneas de corrente e de potencial que um sistema apresenta devido a um processo corrosivo. Essas flutuações, se registradas, são passíveis de estudo e permitem a avaliação do sistema em questão (COTTIS, 2006).

No presente estudo, a técnica de ruído eletroquímico será aplicada para o estudo da corrosão naftênica ácida. O objetivo do trabalho é, através dos registros das flutuações de potencial e corrente geradas pelo processo corrosivo, tratar os dados de ruído e assim, calcular parâmetros importantes como taxas de corrosão e a Resistência de Ruído (R_n).

Como método de comparação, foi eleita a técnica clássica de voltametria cíclica. Essa técnica permite o cálculo dos parâmetros de Tafel, que por sua vez são necessários para a determinação da Resistência de Polarização (R_p). Tal parâmetro já é bem fundamentado na literatura e é empregado na determinação de taxas de corrosão.

Como R_n é dito poder substituir R_p nos cálculos de taxas de corrosão (TAN *et al*, 1999), ao se obter os dois parâmetros se pode comparar as duas diferentes técnicas e se conseguir a validação da técnica de ruído eletroquímico.

2 OBJETIVOS DO TRABALHO

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente trabalho é aplicar a técnica do ruído eletroquímico no estudo da corrosão naftênica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Calcular a Resistência de Ruído a partir dos registros de ruído eletroquímico de potencial e de corrente com o tempo, para o cálculo da taxa de corrosão, utilizando a equação de Stern-Geary.

Calcular a Resistência de Polarização, através da aplicação da técnica de voltametria cíclica, para também calcular as taxas de corrosão das soluções estudadas.

Comparar as taxas de corrosão calculadas pelas diferentes técnicas, para a validação da técnica de ruído eletroquímico.

3 ÁCIDOS NAFTÊNICOS

Ácido naftênico é um termo usado pela indústria petroquímica para designar um grupo de ácidos orgânicos com grupos carboxila que comumente aparecem em óleos crus e que podem causar danos às refinarias por desencadear a chamada corrosão naftênica (QU *et al*, 2007).

O presente capítulo traz um levantamento teórico sobre esses ácidos, sobre suas características e sobre a corrosão que causam.

3.1 DEFINIÇÕES E CARACTERÍSTICAS

Os ácidos naftênicos compreendem uma complexa mistura de ácidos carboxílicos acíclicos ou cicloalifáticos alquil-substituídos. Possuem como fórmula geral $C_nH_{2n+z}O_2$, onde n indica o número de carbonos e z é 0 (zero) ou um número negativo, sempre inteiro. O valor de z especifica a deficiência de hidrogênio do composto, resultante da formação do anel, e seu valor absoluto dividido por dois fornece o número de anéis nos compostos. Tais anéis podem estar fundidos ou ligados através de uma ponte (CLEMENTE *et al*, 2005). Na Figura 1, pode-se ver as estruturas químicas de alguns ácidos naftênicos.

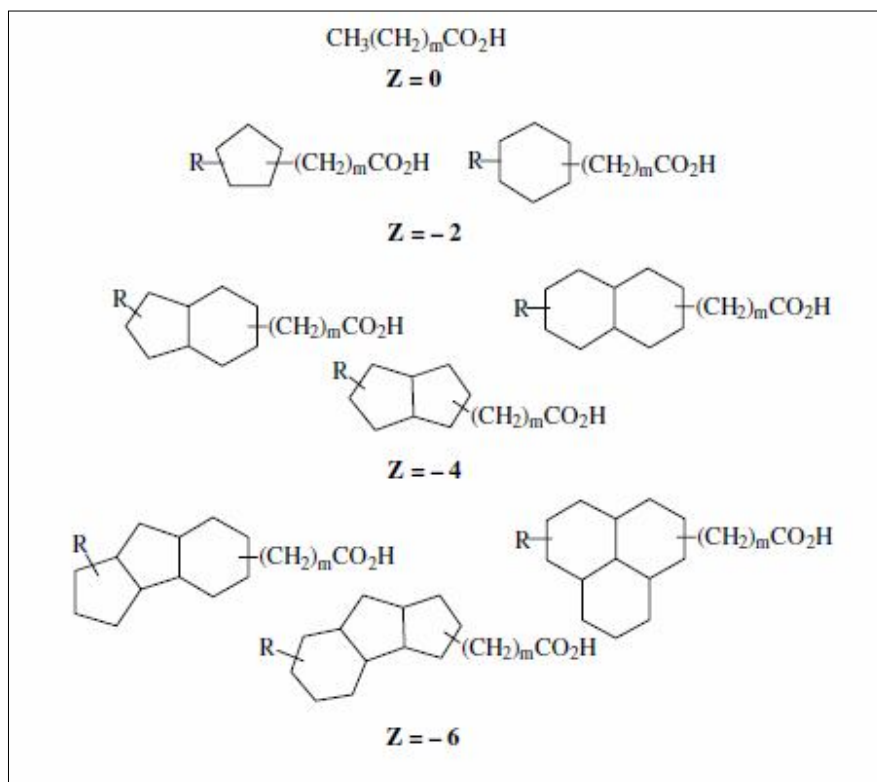


Figura 1– Exemplos de ácidos naftênicos para diferentes valores de z. O valor de m corresponde ao número de unidades CH_2 e R é um grupo alquila (Clemente *et al*, 2005).

Os ácidos naftênicos acíclicos são altamente ramificados. Os compostos cíclicos, além do grupo ácido carboxílico (carboxila), se acreditam serem substituídos por grupos alquila. São substâncias não-voláteis, quimicamente estáveis e podem atuar como surfactantes. Suas constantes de dissociação se encontram na faixa entre 10^{-5} e 10^{-6} , o que é típico da maioria dos ácidos carboxílicos. Sais de ácidos naftênicos são solúveis em água.

Esses ácidos fazem parte dos ácidos presentes no petróleo, ocorrendo naturalmente na composição de óleos crus. Dependendo da fonte do petróleo, aparecem em diferentes concentrações. Lochte e Litman (1955) reportaram ácidos do petróleo em óleo cru de uma escala de indetectável até 3% em peso.

Os ácidos carboxílicos, que incluem os ácidos naftênicos, são encontrados no petróleo ou porque o depósito não foi submetido à suficiente catagênese ou porque não sofreu degradação suficiente por bactérias. Contudo, os ácidos do petróleo e a fase de ácidos naftênicos não compreendem somente ácidos alcanóicos cíclicos ou acíclicos com a fórmula geral $C_nH_{2n+z}O_2$. Análises por espectroscopia por ultravioleta

e infravermelho, mostram a presença de fenóis, tiofenos e piróis em ácidos naftênicos purificados em um óleo cru da Califórnia (CLEMENTE *et al*, 2005).

Tomczyk *et al* (2001) caracterizou o óleo cru de San Joaquin Valey, originário da Califórnia, e encontrou que 40% dos ácidos não continham o grupo funcional carboxila. Os compostos também apresentavam heteroátomos como enxofre e nitrogênio. Além disso, 85% dos ácidos carboxílicos continham outros heteroátomos, adicionalmente aos dois átomos de oxigênio encontrados nos ácidos naftênicos. Os mesmos autores encontraram uma porcentagem de 3,1% de compostos aromáticos nos ácidos totais de um petróleo da Califórnia.

Apesar da presença de outros componentes nos ácidos do petróleo ou nas frações de ácidos carboxílicos, a simplificação de que os ácidos naftênicos tem a fórmula geral $C_nH_{2n+z}O_2$ ainda permite que centenas de ácidos carboxílicos quimicamente e estruturalmente relacionados sejam considerados no estudo. Por exemplo, considerando a fórmula $C_{10}H_{18}O_2$ para o caso particular de $z = -2$, e estipulando que o anel é formado por 6 átomos de carbono, e se pode desenhar 37 isômeros de ácidos carboxílicos que atendem a esse critério (CLEMENTE *et al*, 2005).

Os ácidos naftênicos são responsáveis por causar a chamada corrosão naftênica ácida, nas unidades petroquímicas, durante o refino do petróleo. Por se manifestar principalmente em altas temperaturas, tal corrosão pode causar muitos prejuízos e ser fonte de grande perigo, se não for devidamente acompanhada e remediada.

3.2 ACIDEZ DOS ÁCIDOS NAFTÊNICOS

Uma das regras gerais para se quantificar a contribuição dos ácidos naftênicos presentes no petróleo ao que se refere à corrosão, é determinar o Número de Ácidos Totais (NAT) ou *Total Acid Number* (TAN). O NAT é obtido através de uma titulação potenciométrica e corresponde aos miligramas de hidróxido de potássio (*KOH*) necessários para neutralizar um grama de amostra do cru (KANE; CAYARD, 2002). Os diferentes cortes do petróleo, durante sua destilação,

também são submetidos ao teste para verificação de sua acidez. Óleos crus com NAT superior a 0,5 mg *KOH*/g e cortes laterais de corrente com NAT maior que 1,5 mg *KOH*/g são considerados corrosivos (QU *et al*, 2007).

O método de determinação do NAT é normalizado pela ASTM D 664.

Tentativas de se correlacionar taxas de corrosão com o NAT se mostram muito pobres na prática, o que leva a crer que o número total de ácidos presentes no petróleo não é o único parâmetro que deve ser considerado. No teste que revela o NAT, outros ácidos presentes no petróleo também são titulados, o que pode mascarar o resultado desse teste (ALBUQUERQUE *et al*, 2005). Então, somente com o valor da acidez total não se pode avaliar a contribuição exata dos ácidos naftênicos nas taxas de corrosão. A agressividade da corrosão depende em grande parte das propriedades químicas dos ácidos naftênicos presentes no petróleo, como seu peso molecular e estrutura química.

Slavcheva *et al* (1999), reportou que significantes variações na corrosividade podem ser obtidas com o mesmo NAT, dependendo da estrutura química dos ácidos naftênicos.

Qu *et al* (2007) realizou um estudo para avaliar a corrosividade de ácidos naftênicos através da análise de sua composição química. Nesse estudo, os autores concluíram que ácidos naftênicos com uma média de peso molecular mais baixa apresentam uma maior taxa de corrosão naftênica, comprovando a teoria de que quanto menor o peso molecular do ácido mais reativo ele será. Quanto à relação da estrutura molecular com a corrosividade, quanto menos ramificações, maior o coeficiente de difusão das moléculas e conseqüentemente, maior seu poder corrosivo. Os autores ainda apontam, como maiores constituintes dos ácidos naftênicos estudados, moléculas ácidas alifáticas monocíclicas, bi-cíclicas e tri-cíclicas.

O estudo da composição naftênica do petróleo é uma maneira de se relacionar as taxas de corrosão com as estruturas moleculares dos ácidos naftênicos. Mas, como essa composição muda de cru para cru, como a própria composição de um poço de extração muda com o tempo, e mais ainda, como as técnicas para se quantificar os ácidos naftênicos quanto a sua estrutura molecular são dispendiosas e inviáveis de se utilizar em campo, outras opções devem ser preferidas para o estudo das taxas de corrosão.

3.3 A CORROSÃO NAFTÊNICA ÁCIDA

Quando o óleo cru e/ou produtos do petróleo com alto NAT são processados em uma refinaria, nas temperaturas de 230°C a 370°C, cavidades e pequenos canais são formados na superfície dos equipamentos. Essa superfície retém seu brilho metálico, e não há produtos de corrosão. Isso é característico da corrosão naftênica ácida, embora se assemelhe mais a uma reação abrasivo-corrosiva.

Os ácidos naftênicos reagem com o metal formando produtos de corrosão que são solúveis em hidrocarbonetos. Assim, nenhum filme protetor é formado, e, conseqüentemente, as taxas de corrosão podem atingir altos valores (>10 mm/ano). Os ácidos naftênicos mais agressivos são aqueles com peso molecular menor que 300. A decomposição térmica dos ácidos de alto peso molecular em ácidos de baixo peso molecular ocorre entre 200°C e 250°C. A corrosão naftênica ocorre entre 220°C e 440°C, sendo na temperatura de 280°C onde ocorrem as maiores taxas de corrosão. A taxa de corrosão inicialmente diminui com o aumento da temperatura, mas começa a aumentar novamente a 350°C (MEDVEDEVA, 2000).

Laredo *et al* (2004), reportou que é provável que a temperatura associada com a corrosão naftênica esteja relacionada à temperatura de condensação de específicos ácidos naftênicos, pois é característica dessa corrosão ser mais severa no ponto de condensação, onde o vapor se torna líquido sobre o metal.

Estudos na área da corrosão naftênica são complicados de serem realizados, pois essa corrosão está associada a múltiplos fatores. Quando um óleo cru ou seus destilados corroem o metal não é possível separar os fatores; tais como a quantidade de enxofre e/ou o NAT, que são determinantes para o processo corrosivo. Assim, o estudo da corrosão do ferro pelos ácidos naftênicos e sua relação com os tipos de compostos de enxofre (que podem estar presentes no óleo cru) são de suma importância na área (YÉPEZ, 2005).

No passado, havia certas dificuldades para diferenciar se a corrosão observada em altas temperaturas era devido aos ácidos naftênicos ou ao enxofre. Atualmente, sabe-se que a corrosão naftênica é associada ao NAT, ao conteúdo de enxofre, à temperatura, à taxa de evaporação e à velocidade do fluido (LAREDO *et al*, 2004).

Tebbal (1999), cita alguns parâmetros que afetam a corrosividade do petróleo:

- NAT: como regra empírica na indústria, o óleo é considerado potencialmente corrosivo se seu NAT for mais alto que 0,5 para o óleo e 1,5 para seus cortes. Normalmente, a indústria usa o NAT dos cortes no lugar do NAT do óleo para prever a corrosão.

- Enxofre: as curvas de McConomy ainda são usadas para estimar a taxa de corrosão que é esperada em campo, com base somente no conteúdo do enxofre. Contudo, como para o NAT, o conteúdo de enxofre do óleo não se correlaciona com a corrosão. O conteúdo de enxofre dos cortes e uma análise mais avançada de compostos específicos de enxofre como H₂S, mercaptanos, sulfetos, polisulfetos, quando correlacionados com os dados de campo aparentemente ajudam a prever melhor a corrosividade do cru.

- Velocidade: um aumento na velocidade reflete num aumento da corrosividade do cru. A velocidade é diretamente proporcional ao grau de vaporização, que é uma função da taxa de carga, da temperatura, da densidade do óleo e da taxa de vapor.

A presença de umidade, seja em forma de água líquida ou vapor úmido, é reportada por Medvedeva (2000), como sendo essencial para que a corrosão por ácidos naftênicos se manifeste.

O conteúdo de enxofre nos óleos crus também é visto como um fator importante na corrosão naftênica, principalmente devido à competição entre os dois tipos de processos corrosivos: o ataque naftênico e o ataque por sulfeto de hidrogênio. Uma importante diferença é o produto da corrosão dos dois processos: o naftenato de ferro é muito solúvel em óleo, enquanto o sulfeto de ferro tende a formar um filme de proteção no metal (LAREDO *et al*, 2004).

A corrosão naftênica é diferenciada da corrosão sulfídrica pelo mecanismo de corrosão e pela morfologia do ataque. A corrosão sulfídrica é geralmente conhecida pela perda geral de massa da superfície exposta e pela formação de uma camada de sulfeto de ferro como produto de corrosão. A corrosão naftênica é tipicamente caracterizada por possuir um ataque mais localizado, principalmente em áreas de alta velocidade, e em alguns casos, onde ocorre a condensação dos vapores ácidos concentrados, ou seja, nas unidades de destilação. O ataque é freqüentemente conhecido por deixar a superfície metálica sem produtos de corrosão, isto é, a matriz metálica fica exposta. Conseqüentemente, altas taxas de corrosão e ataques

localizados ocorrem em ligas que normalmente resistem à corrosão sulfídrica (KANE; CAYARD, 2002).

Alguns autores acreditam que a presença de enxofre no meio é capaz de inibir o processo corrosivo por ácidos naftênicos, uma vez que a formação de uma camada de sulfeto de ferro aderente ao metal protegeria a matriz metálica. Para formar a camada protetora, os óleos crus precisam conter entre 2% a 3% de enxofre e este filme protetor formado não pode ser removido por outros fatores, como o fluxo das correntes. Um óleo cru com um número relativamente alto de ácidos naftênicos e baixo enxofre parece ser mais corrosivo à alta temperatura que um óleo cru com o mesmo conteúdo de ácidos naftênicos e alto conteúdo de enxofre. (LAREDO *et al*, 2004). Contudo, essa regra não se aplica para todos os casos, mostrando que mais de um fator influencia nas taxas de corrosão que dizem respeito aos ácidos naftênicos.

A combinação de certos compostos de enxofre com os ácidos naftênicos pode disparar o ataque corrosivo. No caso particular da presença de sulfóxidos e ácidos naftênicos, o subproduto da redução desses compostos é a água, que por sua vez acelera a corrosão naftênica ao prover um meio no qual o ácido naftênico pode se dissociar facilmente. Além disso, o processo de corrosão naftênica na presença de sulfóxidos se torna auto-catalítico. Isso fará com que camadas de proteção não se formem e uma severa corrosão naftênica ocorra (YÉPEZ, 2005).

É conhecido que crus originários de várias partes do mundo têm mostrado diferentes graus de corrosividade. Na América, os crus da Costa Oeste são os mais corrosivos, enquanto que na Venezuela, por exemplo, parece não se requerir o mesmo grau de liga nos equipamentos quando comparados aos das unidades de processamento da Califórnia. A prática usual é usar materiais como aços inoxidáveis austeníticos com um mínimo de 2,5% de molibdênio, quando a corrosão naftênica é encontrada (BABAIAN-KIBALA *et al*, 1993).

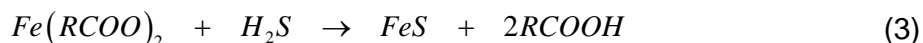
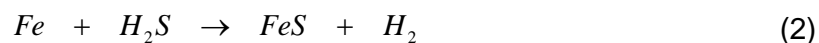
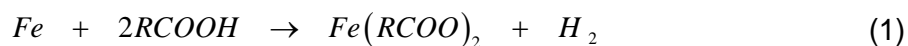
Medvedeva (2000) reporta que a susceptibilidade dos aços à corrosão depende da sua composição química. Aços altamente ligados são preferidos por oferecerem um menor desgaste frente ao ataque corrosivo. Aços austeníticos do tipo Cr-Ni, Cr-Ni-Mo, são altamente resistentes. Os aços que tenham cobre ligado não devem ser usados uma vez que cobre catalisa a decomposição dos ácidos naftênicos de alto peso molecular.

3.4 MECANISMO DA CORROSÃO NAFTÊNICA

O mecanismo de corrosão devido aos ácidos naftênicos ainda é material de discussão dentro da área científica. O processo corrosivo aceito da corrosão naftênica envolve a presença de sulfeto de hidrogênio. A corrosão ocorre via reação química com o ferro e o enxofre age como limitante dessa reação, através da formação de um filme na superfície. Outros fatores químicos que podem influenciar essa reação são simplesmente desconhecidos. Além disso, engenheiros de planta se valem do NAT do óleo cru para prever as taxas de corrosão, contudo o problema com os ácidos naftênicos permanece e não é provável que seja associado somente com a acidez total do petróleo (YÉPEZ, 2005).

A agressividade da corrosão de um óleo cru depende em grande parte das propriedades químicas dos ácidos naftênicos presentes nesse óleo, como estrutura química e peso molecular, e o modelo clássico da acidez total ignora tal fato. A falha do modelo é assumir que todas as moléculas ácidas são igualmente corrosivas, apesar das diferenças na composição e estrutura (QU *et al*, 2007). Isso mostra que estudos mais profundos sobre a interação de outros fatores na corrosão naftênica são necessários, uma vez que somente o NAT é incapaz de prever com certeza a intensidade do ataque corrosivo.

As reações químicas que descrevem o processo corrosivo podem ser escritas conforme (1), (2) e (3) que seguem:



Primeiramente, os ácidos naftênicos reagem com o ferro metálico da estrutura, como pode ser visto na reação (1). Dessa reação se originam os naftenatos de ferro. Esses óxidos formados, embora em um primeiro momento possam oferecer alguma proteção ao ataque corrosivo, são solúveis em hidrocarbonetos, e caso haja turbulência ou velocidade do fluido, são facilmente removidos. Assim, nenhum filme protetor permanece no metal, e a superfície retém

seu brilho metálico, sem produtos de corrosão, com uma aparência semelhante a um desgaste abrasivo-corrosivo (MEDVEDEVA, 2000).

Se o ácido sulfídrico estiver presente no meio, este também reage com o ferro metálico, formando sulfetos de ferro, conforme reação (2). É conhecido que em certas quantidades os compostos de enxofre promovem um grau limite de proteção contra a corrosão. Isso ocorre pela pseudo-passivação promovida por filmes de óxidos de sulfetos na superfície metálica (KANE; CAYARD, 2002).

Os sulfetos de ferro podem ser arrancados da superfície pela turbulência e pela velocidade do fluxo, ou podem não dispor de tempo para que cresçam bem aderidos à superfície metálica, e isso expõe a matriz metálica a outros ataques corrosivos.

Pode ocorrer também, que os naftenatos de ferro formados no ataque naftênico reajam com o ácido sulfídrico, como na reação (3). O resultado dessa reação é a regeneração do ácido naftênico, deixando-o livre para atacar de novo. Assim, quando se tem presente no meio, tanto ácidos naftênicos quanto ácido sulfídrico, se tem um processo combinado de corrosão onde as duas reações corrosivas competem entre si.

Na Figura 2 que segue, pode-se ver um esquema representativo do processo corrosivo descrito acima.

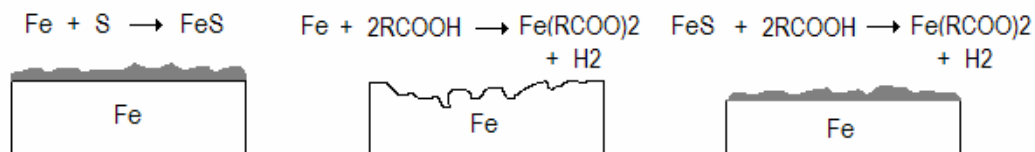


Figura 2 – Desenho representativo do mecanismo da corrosão naftênica.

Como existem diferentes compostos de enxofre nos óleos crus, a tendência geral é usar o enxofre total como uma medida da reatividade desses compostos no petróleo, contudo este é um método pobre para estimar a contribuição dos compostos de enxofre na corrosão causada. Assim como acontece para o NAT, o conteúdo total de enxofre em um óleo não tem relação direta com a sua reatividade. Por exemplo, sulfeto de hidrogênio (H_2S) e mercaptanos ($R-SH$) são muito reativos com o ferro, e produzem uma camada protetora de sulfeto de ferro. Por

outro lado, compostos orgânicos de enxofre, como a família do tiofeno, apresentam pequena reatividade (YÉPEZ, 2005).

Outra possibilidade de reação paralela com as que ocorrem durante a corrosão naftênica é baseada na presença de compostos de enxofre que contenham oxigênio, os chamados sulfóxidos. Os sulfóxidos encontrados nos óleos crus não ocorrem naturalmente no óleo, mas são resultantes de uma lenta oxidação em presença do ar, a uma temperatura relativamente baixa ($\approx 85^\circ\text{C}$), que ocorre durante o armazenamento do óleo cru.

As reações que ocorrem são as reações (4) e (5) abaixo:



Yépez (2005), em seus estudos diz que a ocorrência das reações (4) e (5) e o subsequente realce da corrosão naftênica, devido à formação local de água, pode explicar os casos excepcionais da corrosão naftênica, os quais contradizem teorias prévias.

3.5 REGRAS EMPÍRICAS ADOTADAS NA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

Por constituir uma mistura de ácidos difícil de caracterizar e que sofre a influência de diversos fatores, os ácidos naftênicos são ainda objeto de muito estudo no meio científico e pouco se sabe com certeza a respeito de tais ácidos. Apesar dessa incerteza, certas regras empíricas foram propostas e têm sido aceitas por engenheiros de corrosão da área para estimar o potencial de corrosão naftênico. Por representarem informações importantes sobre o assunto, as três principais regras são apresentadas abaixo.

A primeira regra diz respeito à presença ou ausência de ácidos naftênicos em um óleo cru ou em suas correntes. Uma amostra do óleo em questão é titularizada com uma solução alcoólica de hidróxido de potássio, uma base forte, até o ponto onde todos os ácidos da amostra tenham sido neutralizados. Esse ponto é chamado

Número de Ácidos Totais ou NAT. Uma vez que muitos tipos de ácidos estão presentes no óleo, não é possível calcular a acidez em termos de moles de ácido ou qualquer outro termo de uso analítico para conteúdo de ácido. Um conveniente termo foi então desenvolvido: os miligramas de hidróxido de potássio usados para neutralizar os ácidos, por grama de óleo titulado. A primeira regra empírica que foi então aceita é que óleos com $\text{NAT} > 0,5 \text{ mg KOH / g óleo}$ geralmente contém ácidos naftênicos suficientes para causar um potencial problema de corrosão.

A segunda regra empírica para a corrosão naftênica define a escala de temperatura na qual a corrosividade dos óleos cujo NAT excede 0,5 é significativa. A escala geralmente aceita é de temperaturas entre 230°C e 400°C . Ataques corrosivos abaixo do limite inferior de temperatura não têm sido reportados na literatura. Há alguns dados para temperaturas acima do limite superior que sugerem que as taxas de corrosão alcançam um máximo a 370°C , e então começam a diminuir.

A terceira regra relata fatores físicos, tais como a concentração e a velocidade da mistura ácido/óleo. A mais facilmente vista é a aparência que a corrosão naftênica apresenta. Sob algumas condições o metal vai uniformemente ficando mais fino, ou seja, vai perdendo espessura, frequentemente produzindo um efeito de “casca de laranja” na superfície. Isto pode ser observado nos lados de baixo das bandejas, onde altas concentrações de ácido condensam do vapor. Áreas mais finas também ocorrem quando o ácido condensado escorre na parede de um vaso. Outras situações produzem pite, frequentemente em tubulações ou soldas. Pites tem caracteristicamente bordas afiadas e são aproximadamente esféricos. Eles podem ocorrer em aglomerados ou estar associados aos locais com solda ou em outros defeitos geométricos da superfície. Geralmente o metal fora do pite é coberto com um pesado e preto filme de sulfeto, enquanto a superfície do pite tem somente uma fina camada de filme que a recobre (com cor que vai do cinza ao preto). Um terceiro tipo de corrosão é facilmente reconhecido como corrosão-erosão, uma vez que o metal atacado tem uma relação definitiva com o fluxo de fluido. A regra derivada dessas observações é a mais complexa para prever a corrosão, mas é aceito que é o valor do NAT que comanda o comportamento do tipo de corrosão (BABAIAN-KIBALA *et al*, 1993).

3.6 PARTES ATINGIDAS NA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

A corrosão em altas temperaturas em unidades de destilação é uma preocupação na indústria de refino de petróleo. A presença de ácidos naftênicos e de compostos de enxofre aumenta consideravelmente a corrosão em temperaturas elevadas. A diferença nas condições de operação de processo, materiais de construção, e processos de mistura em cada refinaria, especialmente a variação freqüente do óleo alimentado, aumentam o problema de correlação da corrosão da unidade de refino a certo tipo de petróleo. Adicionalmente, um grande número de parâmetros interdependentes influencia o processo de corrosão a altas temperaturas (TEBBAL, 1999).

O efeito da corrosão naftênica em uma unidade de processamento de petróleo depende das condições de cada área.

Nos tubos de fornos e linhas de transferência, a vaporização e a velocidade do fluido são muito altas. A alta temperatura parece ativar até pequenas quantidades de ácido naftênico no óleo, aumentando a corrosão significativamente. Assim nos tubos de fornos e nas linhas de transferência, a influência da temperatura, velocidade e grau de vaporização é muito grande. Condições de processo, como carga, taxa de vapor, e turbulência, afetam a corrosividade. A presença de ácidos naftênicos muito provavelmente aumenta a corrosão sulfídrica nessas áreas.

Óleos com grande conteúdo de enxofre têm sido sugeridos ser menos corrosivos que aqueles com baixo conteúdo de enxofre por causa de algumas propriedades do H_2S . Contudo, isso pode acontecer porque o óleo com mais enxofre é mais pesado e evapora menos, logo a corrosão é baixa ou menor. O mecanismo de corrosão nos tubos de fornos, linhas de transferência e áreas de alta turbulência se parece mais com uma corrosão acelerada devido à velocidade e ao fluxo em duas fases.

Na coluna de destilação a vácuo, a vaporização e a condensação dos ácidos naftênicos aumenta o NAT dos condensados. A corrosão é similar à corrosão em cortes de altos NAT e a velocidade não afeta o processo. Os ácidos naftênicos são mais ativos nos seus pontos de evaporação, contudo a corrosão mais severa geralmente acontece na condensação.

Às vezes, mesmo com o NAT de um corte sendo baixo, durante a condensação pode ocorrer uma concentração alta de ácido na superfície do metal. Nas temperaturas intermediárias da coluna, correspondendo às condições de condensação de um corte de alto NAT, a corrosão atinge seu máximo. Assim nas colunas a vácuo, há pouco efeito da velocidade. A corrosão ocorre na fase líquida e é principalmente uma corrosão por condensado diretamente relacionada ao conteúdo, peso molecular e ponto de ebulição dos ácidos naftênicos.

Nas tubulações de condução dos cortes laterais, condições de baixa vaporização e velocidade média de fluido existem. Nessas condições, um aumento da velocidade aumenta as taxas de corrosão até o ponto onde o impingimento começa e a corrosão é acelerada dramaticamente (TEBBAL, 1999).

Craig (1996), em seus estudos, divide a corrosão por ácidos naftênicos em três tipos:

- Tipo I: onde se tem um cenário de corrosão naftênica e onde os compostos de enxofre têm um pequeno ou nenhum efeito se presentes. Esse tipo de corrosão por ácidos naftênicos foi o que se pretendeu estudar neste trabalho.

- Tipo II: no qual a corrosão sulfídrica é acelerada pela presença de ácidos naftênicos.

- Tipo III: no qual a corrosão naftênica é inibida até certo ponto pela presença de H_2S .

Baseado nos mecanismos de corrosão de Tebbal (1999) citados anteriormente, a corrosão do Tipo I pode ser relacionada à corrosão nas colunas a vácuo, o Tipo II à corrosão em tubos de fornos e aquecedores e o Tipo III à corrosão nas tubulações dos cortes laterais.

4 RUÍDO ELETROQUÍMICO

O ruído eletroquímico são flutuações de corrente e potencial geradas espontaneamente em reações corrosivas. Ruído eletroquímico de potencial é a flutuação no potencial eletroquímico de um eletrodo relativo a um eletrodo de referência, enquanto ruído eletroquímico de corrente é a flutuação na corrente eletroquímica. A medição do ruído eletroquímico é razoavelmente simples e o real problema é emular o papel do mecanismo na extração de informações úteis dos dados (COTTIS; TURGOOSE, 1999).

A técnica de ruído eletroquímico é uma técnica razoavelmente recente no meio científico, e por essa razão, a literatura de fundamentação da mesma ainda se encontra em fase de construção. Contudo, o ruído eletroquímico se apresenta como um método muito promissor de estudo da corrosão, uma vez que é baseado na não-perturbação do meio (permitindo que o processo corrosivo não sofra interferências externas), e desponta como uma possível nova técnica de monitoramento de corrosão na indústria petroquímica.

4.1 MEDIÇÃO DO RUÍDO ELETROQUÍMICO

O modelo mais aceito no meio científico para medir o ruído eletroquímico utiliza a teoria da célula eletroquímica de três eletrodos. Nessa célula, a corrente de ruído eletroquímico é a corrente medida entre dois eletrodos nominalmente idênticos chamados eletrodos de trabalho, enquanto o potencial de ruído eletroquímico é medido entre esse par de eletrodos contra um eletrodo de referência ideal, que não gera ruído (AL-MAZEEDI; COTTIS, 2004).

Para o ruído eletroquímico, o processo anódico é considerado ser gerador dos pulsos de carga, enquanto o processo catódico é fixo, sem ruído eletroquímico, e limitado pela densidade de corrente. Os pulsos anódicos são assumidos serem independentes e o tempo para o próximo evento é uma amostra de uma distribuição exponencial. A carga gerada em cada pulso é constante ou se comporta como em

uma distribuição exponencial. Os pulsos são assumidos não ocorrerem instantaneamente. O tempo para a geração do próximo pulso é assumido ser uma função do potencial eletroquímico de acordo com a relação de Tafel (COTTIS *et al*, 2001).

O modelo de uma célula eletroquímica de três eletrodos nominalmente idênticos também é bem difundido. Tal sistema é de interesse de estudo quando o assunto em questão é o monitoramento de corrosão, uma vez que sua aplicação em campo parece exigir equipamentos de mais fácil implantação, quando comparada a outras técnicas de monitoramento em tempo real da corrosão.

Segundo Legat *et al* (1995), o ruído eletroquímico pode ser medido em condições polarizadas potencialmente e em sistemas de corrosão livre. A primeira técnica é empregada no estudo de processos de corrosão, enquanto a segunda técnica é mais apropriada para o monitoramento de corrosão. Medindo o ruído eletroquímico em circuito aberto o sistema de corrosão não é perturbado por qualquer fonte externa de potencial ou corrente, e assim nenhum efeito adicional de corrosão é induzido.

4.1.1 Características da medição do ruído eletroquímico de potencial

Cottis e Turgoose (1999) reportam em suas publicações que há dois métodos de medir o ruído eletroquímico de potencial. São eles:

- O potencial de um eletrodo de trabalho é medido em relação a um eletrodo de referência de baixo ruído (eletrodo de referência ideal);
- O potencial entre os dois eletrodos de trabalho equivalentes é medido. Nesse caso, os dois eletrodos tipicamente produzirão iguais quantidades de ruído, então o ruído adicionado e o desvio padrão do ruído serão $\sqrt{2}$ vezes a de um único eletrodo.

O método usado pode ter um importante impacto na medida do ruído eletroquímico de potencial. Quando um eletrodo de referência é usado, a diferença de potencial dc é geralmente grande na escala de 100 mV a -1 V ou mais. A medida de pequenas flutuações nesse grande potencial pode ser difícil, uma vez que a

diferença de potencial é grande. Por outro lado o uso de dois eletrodos idênticos pode levar a perda de qualquer mudança transiente inicial que é causada, por exemplo, no desenvolvimento do produto de corrosão, porque os dois eletrodos idênticos tenderão a sofrer o mesmo deslocamento no potencial.

4.1.2 Características da medição do ruído eletroquímico de corrente

Como no ruído eletroquímico de potencial, há dois modos de medir o ruído eletroquímico de corrente. O primeiro método diz que:

- A corrente que flui para um eletrodo de trabalho controlado potencialmente pode ser registrada.

Esse método tem algumas vantagens na interpretação, especialmente quando transientes individuais estão sendo analisados. Uma vez que o potencial do eletrodo é constante, pouca ou nenhuma corrente é envolvida na carga ou recarga das capacitâncias da dupla-camada (alguma corrente pode ser observada por causa de mudanças no potencial local causadas por altas densidades de corrente nos pites ou em características similares). Por outro lado, o uso de um potencial controlado significa que o ruído eletroquímico de potencial não pode ser medido no mesmo eletrodo. O controle em um potencial fixo também causa problemas com a interpretação das propriedades corrosivas. Um modo de contornar esse problema é usar um eletrodo de grande área (do mesmo metal) no lugar de um eletrodo de referência. A grande área do eletrodo dará, geralmente, uma amplitude mais baixa de ruído eletroquímico de potencial, mas deverá ter o mesmo potencial médio como o eletrodo de teste menor.

Para o segundo modo se tem:

- A corrente que flui entre dois eletrodos de trabalho pode ser medida.

Com essa consideração, tem-se a vantagem que o potencial dos eletrodos encontrará seu próprio nível (se supõe que o método de medida de corrente usado é perto do ideal, com impedância de entrada zero e os dois eletrodos de trabalho têm conseqüentemente o mesmo potencial). Isso também significa que o ruído

eletroquímico de potencial do par de eletrodos de trabalho pode ser medido ao mesmo tempo em que o ruído eletroquímico de corrente é medido.

As desvantagens desse método são as mudanças no potencial causadas pelo ruído eletroquímico de corrente ligado a corrente sendo consumida na carga e recarga da capacitância da dupla camada dos eletrodos, e que não é possível identificar qual dos dois eletrodos é responsável pela geração de eventos transientes (embora seja frequentemente possível deduzir isto da polaridade do evento). Os dois eletrodos são geralmente nominalmente idênticos, embora possa haver vantagens para algumas aplicações usar eletrodos não idênticos.

Ambos os métodos tem seu uso e dependem da finalidade do estudo. O primeiro é indicado para se estudar transientes individuais de corrente, como em estudos de início de corrosão por pite. Já o segundo é indicado quando registros simultâneos de ruído eletroquímico de corrente e de potencial são requeridos, e para esse caso, somente o segundo método pode ser utilizado (COTTIS; TURGOOSE, 1999).

Na Figura 3, podem ser observados sinais típicos de ruído eletroquímico de corrente e de potencial, registrados durante um experimento.

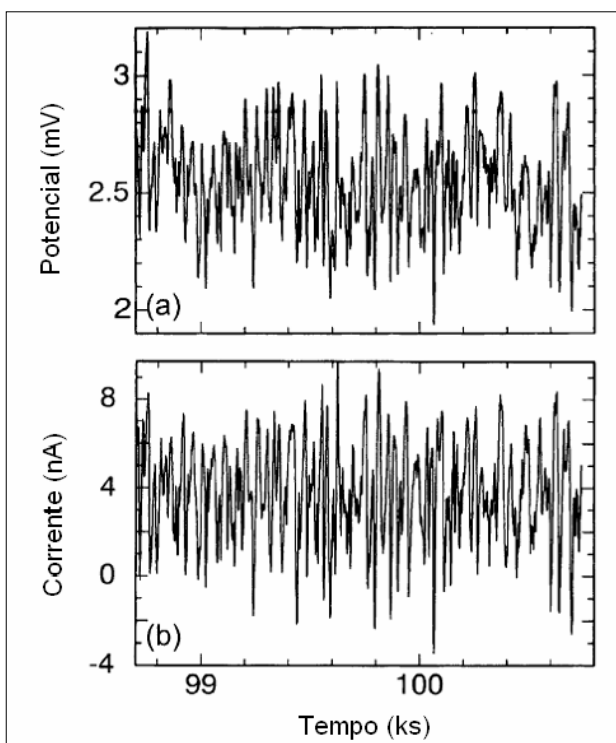


Figura 3 – Sinais típicos para ruído eletroquímico de potencial e de corrente (HARUNA *et al*, 2003).

4.2 TAXAS DE AMOSTRAGEM E DURAÇÃO DAS MEDIDAS

Fatores como freqüências de amostragem e duração das medidas podem influenciar nos dados de ruído eletroquímico registrados e conseqüentemente, na precisão dos parâmetros obtidos a partir desses. Esse fato se reflete especialmente no caso do cálculo da Resistência de Ruído, R_n , que é um parâmetro dependente da freqüência.

A maior freqüência de sinal de ruído eletroquímico que pode ser utilizada no domínio da freqüência é determinada pelo intervalo de amostragem Δt , conforme equação (6).

$$f_{\max} = \frac{1}{2 \cdot \Delta t} \quad (6)$$

Onde: f_{\max} é freqüência máxima e Δt o intervalo de amostragem.

Isso indica que quanto mais rápida a freqüência de amostragem, mais alta é a freqüência de sinal de ruído eletroquímico que pode ser medida. A taxa de amostragem freqüentemente é limitada pela capacidade do instrumento de medida de ruído usado.

A menor freqüência de sinal de ruído eletroquímico (f_{\min}) que pode ser utilizada no domínio da freqüência é determinada pela duração de amostragem de ruído, $N \cdot \Delta t$, onde N é o número de amostras em uma corrida de registro de ruído. A relação para a freqüência mínima é dada pela equação (7):

$$f_{\min} = \frac{1}{N \cdot \Delta t} \quad (7)$$

Essa relação indica que quanto mais longa a duração de amostragem, menor é a freqüência de sinal de ruído eletroquímico que pode ser medida.

Se a duração da medida de ruído eletroquímico é muito curta, e assim a escala de baixas freqüências das medidas de ruído não passa o limite da corrente

direta, R_n será menor que R_p . Isto, obviamente, causa uma imprecisão no cálculo de R_n para o caso na análise no domínio do tempo. Por essa razão, o R_n calculado pela análise no domínio do tempo e por experimentos de curta duração não é sempre perfeitamente preciso (TAN *et al*, 1999).

4.3 INTERPRETAÇÃO DOS DADOS DE RUÍDO

Todos os processos de corrosão, como corrosão generalizada, localizada por pite, corrosão sob tensão, corrosão por fenda e a passivação, causam flutuações espontâneas no potencial de corrosão livre dos eletrodos. Como já descrito acima, essas flutuações são chamadas de ruído eletroquímico e sua análise pode ser empregada para examinar diferentes processos corrosivos.

Os primeiros estudos na área começaram com a análise das flutuações de ruído de corrente. Em um segundo momento, o registro do ruído de potencial começou a ser significativo para o desenvolvimento de novos parâmetros na teoria de ruído eletroquímico. Mais recentemente, o uso da Resistência de Ruído, R_n , calculada dos ruídos eletroquímicos de potencial e de corrente foi proposta ser equivalente a Resistência de Polarização, R_p .

Os dados de ruído eletroquímico registrados encontram-se no domínio do tempo, e nesse domínio, alguns parâmetros significativos podem fornecer informações sobre o processo corrosivo de um determinado sistema. Os resultados de ruído eletroquímico também podem ser estudados no domínio da frequência. Para isso, artifícios matemáticos como a Transformada Rápida de Fourier (FFT – *Fourier Fast Transform*) ou o Método da Entropia Máxima (MEM – *Maximum Entropy Method*) são geralmente empregados (COTTIS, 2001).

A transformada executa uma análise espectral dos transientes aleatórios dos sinais de ruído em uma escala de frequência dependente do tempo de amostragem e da quantidade de dados registrados. Os resultados dessa análise geralmente são dados em decibéis (dB) de rms (*root mean square*) de corrente ou potencial *versus* a frequência em uma escala logarítmica, resultando nas Densidades Espectrais de

Potência (PSD – *Power Spectral Density*) (GUSMANO *et al*, 1997; HARUNA *et al*, 2003)

Mahjani e Neshati (2007) observaram em seus estudos que ambos os PDS's de corrente e de potencial decrescem com o aumento da taxa de corrosão. Isso leva a acreditar que os valores dos PSD podem ser correlacionados com a taxa de corrosão. Os autores também exploram o conceito da Resistência de Ruído Espectral (*Spectral Noise Resistance*), R_{sn} , como um parâmetro para estimar a taxa de corrosão. Essa resistência é encontrada na divisão da raiz quadrada do PSD do potencial pela raiz quadrada do PSD da corrente. Nas pesquisas dos autores, a R_{sn} , mostrou ter uma correlação negativa com a taxa de corrosão, o que significa que esse parâmetro pode ser utilizado para prever a corrosão, assim como a Resistência de Ruído, conforme a proposta de Stern e Geary.

4.4 PARÂMETROS RETIRADOS DOS DADOS DE RUÍDO ELETROQUÍMICO

Quando os ruídos eletroquímicos de potencial e de corrente são medidos simultaneamente, o cálculo de diferentes parâmetros é possível, incluindo o cálculo de R_n , da impedância de ruído eletroquímico, carga característica, frequência característica, e vários métodos de correlação (COTTIS *et al*, 2001). A fundamentação desses parâmetros ainda se encontra em fase de construção, e muitos sofrem de limitações nas considerações feitas para a sua aplicação. Abaixo seguem os principais parâmetros citados na literatura.

- Coefficiente de variação de corrente (CV). Esse coeficiente é definido como o desvio padrão do ruído eletroquímico de corrente dividido pela corrente média. Foi um dos primeiros parâmetros propostos para a identificação da corrosão localizada. Ele sofre de limitações teóricas, no que se refere ao valor da corrente média, levando a um grande valor para o coeficiente de variação qualquer que sejam as propriedades do sistema sob investigação. O real problema do uso desse coeficiente é que ele considera a corrente média medida enquanto deveria considerar a corrente de corrosão média. Se isso for considerado (pode-se conseguir a corrente de corrosão pela resistência de ruído) então pode ser dito dizer que o “verdadeiro

coeficiente de variação” pode ser estimado do ruído eletroquímico de potencial. Esse “coeficiente verdadeiro” é fortemente relacionado à frequência característica (também chamada de frequência de eventos), mas sofre de dependência com a faixa de medida (COTTIS *et al*, 2001).

- Índice de Localização (LI). É definido pelo desvio padrão da corrente dividido pela raiz quadrada média da corrente. Quanto mais próximo da unidade o índice de localização for, mais localizado será o processo. Foi proposto como uma alternativa ao CV, contudo sofre das mesmas limitações teóricas que ele.

Para Mansfeld e Sun (1999) parece duvidoso que um simples índice derivado de métodos estatísticos possa identificar certo mecanismo de corrosão, e muitos poucos dados confiáveis que confirmam o uso do índice de Localização para tais propósitos, tem sido apresentados na literatura.

- Carga característica (q): a amplitude da carga em transientes individuais pode ser estimada aplicando a análise estatística “Shot-Noise” aos dados de ruído eletroquímico. A carga característica é dada pela equação (8).

$$q = \frac{\sigma_I \cdot \sigma_E}{B} \quad (8)$$

Onde:

q = carga característica

B = coeficiente de Stern-Geary

σ_I = desvio padrão do ruído eletroquímico de corrente

σ_E = desvio padrão do ruído eletroquímico de potencial

É razoável associar grandes transientes de carga com a corrosão localizada, então um grande valor desse parâmetro pode ser esperado ser um indicativo de corrosão localizada, uma vez que associa uma grande perda de massa a um evento que ocorre (COTTIS *et al*, 2001).

4.5 RESISTÊNCIA DE RUÍDO

Medindo ambos os ruídos eletroquímicos de corrente e de potencial, se pode dividir o desvio padrão médio do ruído eletroquímico de potencial pelo desvio padrão médio do ruído eletroquímico de corrente para se obter um valor com unidades de resistência conhecido como Resistência de Ruído Eletroquímico, R_n . O cálculo desse parâmetro simplesmente requer a medição do ruído eletroquímico de potencial e de corrente mais ou menos ao mesmo tempo. Contudo, se consegue uma maior confiabilidade dos resultados se ambos forem medidos simultaneamente, correspondendo ao mesmo sistema estudado. Esse fato é importante especialmente em processos com relativa não-reprodutibilidade, como na corrosão localizada.

A relação para a Resistência de Ruído é dada pela equação (9) que segue.

$$R_n = \frac{\sigma_E}{\sigma_I} \quad (9)$$

Onde:

R_n = Resistência de Ruído

σ_E = desvio padrão do ruído eletroquímico de potencial

σ_I = desvio padrão do ruído eletroquímico de corrente

Por se obter melhores resultados com a medida simultânea dos ruídos eletroquímicos de potencial e de corrente, se utiliza um par idêntico de eletrodos de trabalho para a medição do ruído eletroquímico de corrente, com o potencial desse par medido contra um eletrodo de referência que não produza ruído, ou seja, um eletrodo de referência tradicional. Alguns trabalhos usam o eletrodo de referência confeccionado do mesmo material empregado nos eletrodos de trabalho. Entretanto, deve ser conhecido que o ruído eletroquímico de potencial nesse caso será dominado pelo ruído eletroquímico no eletrodo de medida de potencial, a não ser que a área seja ao menos igual, ou preferencialmente muito maior, à área combinada dos eletrodos de trabalho, uma vez que o ruído eletroquímico de potencial é esperado ser inversamente proporcional à área do espécime (COTTIS; TURGOOSE, 1999).

O parâmetro R_n foi deduzido no domínio do tempo usando um modelo elétrico proposto por Aballe *et al* (2000), para representar uma célula eletroquímica de três eletrodos.

Tan *et al* (1999), reporta que a similaridade existente entre a Resistência de Ruído, R_n , e a Resistência de Polarização, R_p , que é obtida através de métodos eletroquímicos mais tradicionais, permite que R_n seja empregada para determinar taxas de corrosão de modo quantitativo (assim como se faz com R_p), utilizando a equação de Stern-Geary.

A técnica de medida de R_n oferece muitas vantagens sobre outras técnicas tradicionais. Primeiramente a medida de R_n é presumida ser em condições de corrosão livre, ou seja, sem a necessidade de se aplicar uma perturbação ao sistema corrosivo em estudo. Nos métodos clássicos, uma polarização é imposta externamente, podendo levar a inevitáveis mudanças nas propriedades específicas do sistema, como na estrutura de superfície do eletrodo, na rugosidade do mesmo, no processo de adsorção de inibidores, etc. Assim, a técnica de R_n pode ser usada para estudar alguns processos eletroquímicos que não podem ser avaliados usando técnicas tradicionais. Em segundo lugar, a medida da Resistência de Ruído parece ser conveniente para uma aplicação em campo, muito indicada para um sistema de monitoramento de corrosão (TAN *et al*, 1999)

Contudo, existem muitos fatores que podem perturbar o cálculo de R_n , por apresentarem influência na aquisição dos dados de ruído eletroquímico. Sinais espúrios do instrumento, corrente direta (DC), tendência de potencial e corrente, taxas de amostragem e duração de amostragem são parâmetros ainda em estudo sobre o assunto e que podem interferir no valor da Resistência de Ruído (TAN *et al*, 1999).

4.5.1 Comparação entre a Resistência de Polarização e a Resistência de Ruído

Uma vez que a técnica de Ruído Eletroquímico é considerada relativamente nova no meio científico e porque a teoria sobre a técnica ainda se encontra em fase de construção, técnicas tradicionais são utilizadas concomitantemente com o ruído eletroquímico para validar os resultados obtidos.

A Polarização Linear e a Voltametria Cíclica são métodos eletroquímicos que podem ser empregados. Tais técnicas permitem a aplicação do Método de Extrapolação de Tafel, que fornece parâmetros importantes sobre o processo estudado. Técnicas de perda de massa também são comumente utilizadas para comparação de taxas de corrosão obtidas pelos dados de ruído eletroquímico (BRUSAMARELLO *et al*, 2000).

Para a comparação entre a Resistência de Polarização e a Resistência de Ruído, algumas considerações são feitas por pesquisadores da área. Tan *et al* (1999), reporta a utilização da Polarização Linear como técnica de referência. A técnica suporte foi empregada alternadamente com as medidas de ruído, utilizando o mesmo eletrodo na mesma célula experimental. Desse modo, R_n e R_p podem ser comparadas diretamente. Os autores citam que trabalhos prévios têm demonstrado que é essencial realizar tal comparação das técnicas utilizando a mesma corrida experimental.

4.6 APLICAÇÃO DA FERRAMENTA ESTATÍSTICA SHOT-NOISE AOS DADOS DE RUÍDO ELETROQUÍMICO

A teoria Shot-Noise é um método estatístico de tratamento de dados que pode ser aplicado aos dados de ruído eletroquímico, obtidos no domínio do tempo. Tal teoria é baseada na consideração de que os sinais são compostos de pacotes de dados estatisticamente independentes. A teoria pode ser aplicada para a análise dos dados de ruído eletroquímico de sistemas corrosivos, com os sinais de corrente sendo considerados pacotes de carga. Algumas considerações são feitas para a aplicação desse método:

- A corrente é gerada por pulsos de mesma carga e tipo, embora pulsos positivos e negativos possam ocorrer (não é necessariamente uma condição para a aplicação da teoria para prever características de ruído das características da reação, embora a análise seja simplificada).

- Os pulsos são estatisticamente independentes (condição necessária para a análise).

- A reação catódica é considerada ser sem ruído, somente as reações anódicas são tratadas como fonte de ruído (não é uma condição necessária, mas simplifica a análise).

Com as considerações acima aplicadas à técnica de ruído eletroquímico, se consegue obter três parâmetros: I_{corr} , que é a corrente de corrosão média, q , a carga característica em cada evento, e f_n , a frequência característica de aparecimento desses eventos. Esses três parâmetros se relacionam pela equação (10).

$$I_{corr} = q \cdot f_n \quad (10)$$

Como não é possível medir diretamente esses parâmetros, se pode estimá-los através da medida do ruído eletroquímico de potencial e de corrente, e calculá-los conforme equações (11), (12) e (13) que seguem.

$$I_{corr} = \frac{B}{R_n} = \frac{B \cdot \sigma_I}{\sigma_E} \quad (11)$$

$$q = \frac{\sigma_I \cdot \sigma_E}{B \cdot b} \quad (12)$$

$$f_n = \frac{I_{corr}}{q} = \frac{B^2 \cdot b}{\sigma_E^2} \quad (13)$$

Onde: σ_I , σ_E = desvios padrões dos ruídos eletroquímicos de corrente e de potencial respectivamente, B é o coeficiente de Stern-Geary e b é a faixa de medida do experimento.

A carga e a frequência característica têm sido reportadas na literatura por fornecerem informações relacionadas à natureza do processo corrosivo. Assim, q dá uma indicação da massa de metal perdida em cada evento, enquanto f_n dá informação sobre a taxa com que esses eventos ocorrem. Um sistema sob atividade de corrosão uniforme, pode ter alta carga e alta frequência característica. Corrosão localizada como pite, pode ser caracterizada por um pequeno número de eventos e é esperado apresentar baixa frequência característica e alta carga. No caso da passivação, a carga é esperada ser baixa enquanto a frequência característica

dependerá do processo que ocorre no filme de passivação (SANCHEZ-AMAYA *et al*, 2005).

Essa análise também permite a construção de diagramas de probabilidade cumulativa que, quando desenhados em forma de gráficos, permitem obter informações sobre o processo corrosivo. Os diagramas de probabilidade cumulativa, desenhados em forma de gráficos em função de vários parâmetros são conseguidos ordenando os parâmetros em ordem ascendente e depois aplicando a equação (14) que segue.

$$p = \frac{n}{N+1} \quad (14)$$

Onde: p é a probabilidade cumulativa, n é a posição do valor na lista ordenada e N é o número total de valores.

Sanchez-Amaya *et al* (2005) em seus estudos concluíram que o gráfico de probabilidade cumulativa x R_n pode ser capaz de distinguir a agressividade das diferentes soluções por eles estudadas, ou seja, pode distinguir as diferentes atividades corrosivas, de acordo com a amplitude das flutuações.

Adicionalmente, outra representação pode ser feita quando se desenha um gráfico de um parâmetro *versus* outro. Assim, se pode construir um mapa de taxas de corrosão e mecanismos. O gráfico da Figura 4 é um exemplo típico de um mapa de Resistências de Ruído *versus* frequência característica de eventos. Diferentes processos corrosivos formam distintos aglomerados de dados nesse diagrama e confirmam o que é esperado na teoria: a corrosão generalizada é esperada apresentar baixos valores de R_n e alta f_n ; corrosão localizada apresenta baixa f_n , e sistemas de passivação/inibição apresentam altos valores para os dois parâmetros.

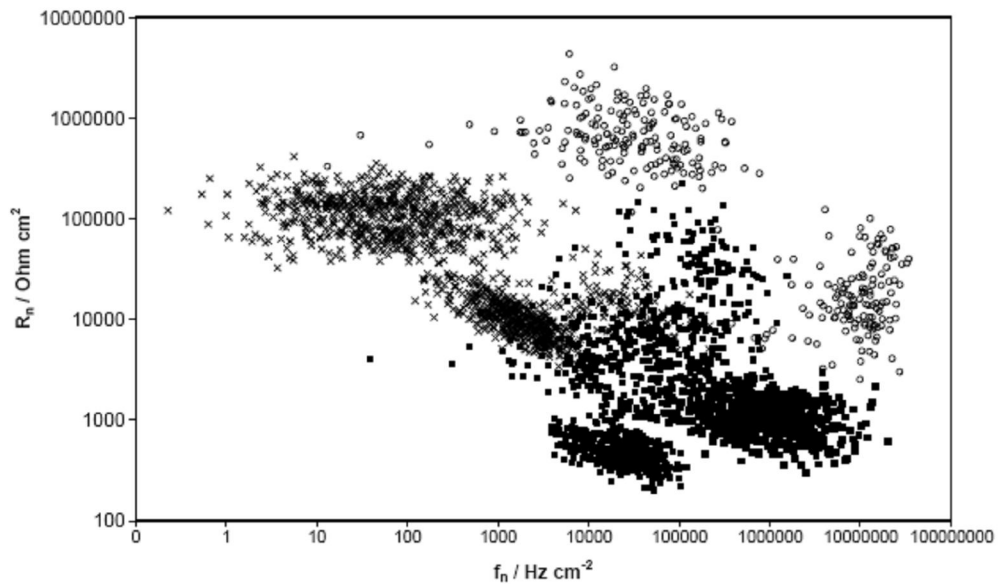


Figura 4 - Plotagem de R_n versus f_n para diferentes sistemas eletroquímicos. Círculos correspondem a casos de inibição, pontos quadrados à corrosão uniforme e cruzeiros à corrosão por pite (AL-MAZEED; COTTIS, 2004).

4.7 CONSIDERAÇÕES ADICIONAIS SOBRE O RUÍDO ELETROQUÍMICO

Está claro que o ruído eletroquímico medido é influenciado pela natureza do processo corrosivo, e que vários parâmetros obtidos através da sua medição têm sido sugeridos como indicadores do tipo de corrosão que ocorre. Contudo, o entendimento e aplicabilidade desses parâmetros permanecem ainda limitados pela falta de uma matemática descritiva da técnica que seja consensual a todos os pesquisadores.

A eleição das técnicas suportes para comparação dos resultados dos dados de ruído eletroquímico também podem dificultar a validação dos mesmos, uma vez que se precisa idealmente de uma técnica independente que registre a corrosão e permita a comparação com a técnica de ruído eletroquímico.

Além disso, poucos dados de ruído são encontrados em publicações para estudo, e esse fato torna difícil confrontar ou conferir os resultados para a validação da técnica.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo do seguinte capítulo é fornecer a descrição do aparato experimental empregado nas pesquisas realizadas. Os métodos de análise dos dados eletroquímicos obtidos também são apresentados. A pesquisa se desenvolveu no Laboratório de Eletroquímica de Superfícies e Corrosão (LESC), na Universidade Federal do Paraná (UFPR).

5.1 APARATO EXPERIMENTAL

5.1.1 Reator Eletroquímico

Para o estudo da corrosão naftênica foi empregado um reator eletroquímico de formato cilíndrico, do tipo vaso fechado. O reator foi usinado a partir da liga de alumínio 6351. A escolha do alumínio como material de construção se deve ao fato do alumínio ser inerte à corrosão por ácidos naftênicos e a escolha da liga específica é por ser resistente a corrosão e por não apresentar cobre em sua composição, uma vez que o cobre catalisa a decomposição de ácidos naftênicos de alto peso molecular. Assim, se garante que não haverá reações corrosivas paralelas gerando sinais espúrios de interferência.

Na sua parte superior, mais precisamente na tampa reator, se encontram seis entradas circulares, dotadas de rosca, que permitem o acesso ao interior do mesmo. Na região central da tampa, a entrada é maior para que a sonda de corrosão se encaixe. Ao redor desta, cinco entradas menores, chamadas de entradas auxiliares, estão distribuídas. As entradas auxiliares foram projetadas para a saída de gases e para a entrada de um termopar.

O reator possui 33,6 cm de altura, com 12 cm de diâmetro interno, e um volume interno de 3,52 litros. Na Figura 5 estão apresentados em (a) um desenho representativo do reator e em (b) o sistema experimental do reator conectado ao

sistema de aquecimento e controle de temperatura. O projeto completo descritivo do reator pode ser visto no Anexo A.

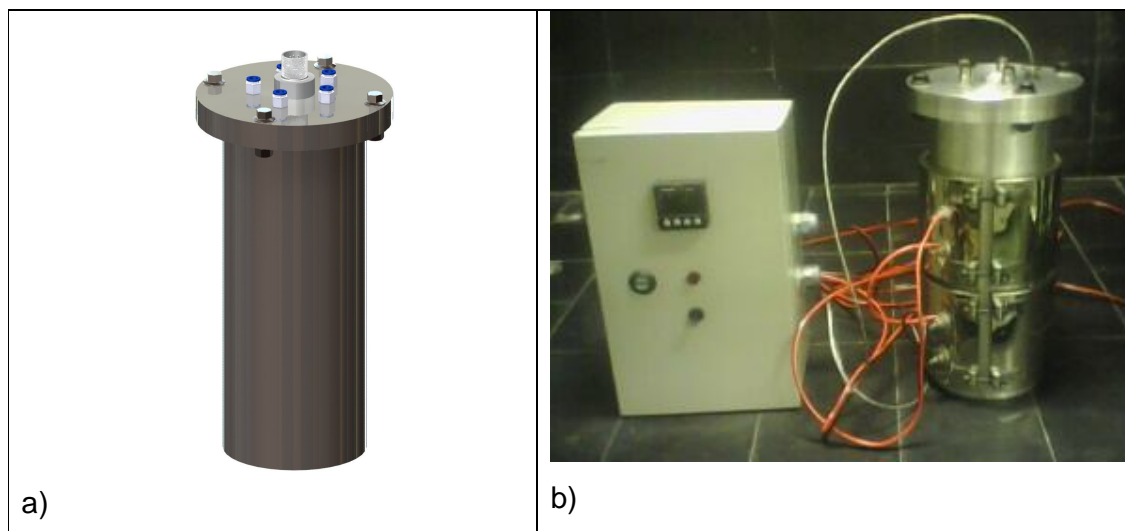


Figura 5 – Reator Eletroquímico: a) desenho representativo e b) sistema montado com reator e seu sistema de aquecimento.

5.1.2 Meio reacional

Para simular o meio ácido, uma mistura de ácidos naftênicos padronizada comercialmente foi utilizada. O padrão comercial escolhido foi o da Sigma-Aldrich e corresponde a uma mistura de ácidos carboxílicos alquil-ciclopentanos. O produto apresenta valor de acidez em torno de 230, e densidade de 0.92 g/mL à 20 C. O ácido naftênico comercial foi diluído em dois diferentes meios inertes: óleo mineral e glicerol, nas quantidades mássicas de 0,5% e 2% eleitas para o estudo. A ficha técnica do ácido naftênico comercial utilizado se encontra no Anexo B.

Os testes foram realizados em duas concentrações de ácido nos diferentes meios inertes, como segue:

- Solução 0,5% em massa de ácido naftênico em óleo mineral
- Solução 2% em massa de ácido naftênico em óleo mineral
- Solução 0,5% em massa de ácido naftênico em glicerol
- Solução 2% em massa de ácido naftênico em glicerol

Ainda, somente para os experimentos de ruído eletroquímico, duas concentrações adicionais de ácido naftênico em óleo mineral foram utilizadas:

- Solução 10% em massa de ácido naftênico em óleo mineral
- Solução 25% em massa de ácido naftênico em óleo mineral

Ambos os meios inertes foram adquiridos com padrão analítico.

5.1.3 Eletrodos de Trabalho

Ao reator, foi acoplado um dispositivo tipo sonda de corrosão. Esse dispositivo possuía conexões na sua parte superior, que permaneceram externas ao reator. Essas conexões permitem o arranjo necessário para a conexão de cabos que detectam os dados eletroquímicos gerados durante os experimentos.

Na parte inferior, os dois eletrodos de trabalho e o eletrodo de referência foram rosqueados à sonda. Os três eletrodos utilizados são nominalmente idênticos, de formato cilíndrico, maciços, com dimensões de 4,6 cm de altura por 0,6 cm de diâmetro. Os eletrodos foram usinados a partir do aço inoxidável 316, aço esse muito utilizado nas refinarias petroquímicas. Na Tabela 1 que segue, a composição de ligas de aços inoxidáveis pode ser encontrada, inclusive a do aço inox 316 utilizado nos eletrodos de trabalho.

Tabela 1 – Composição de diferentes tipos de aços inoxidáveis.

Lista de composição				
Tipos de Aço ABNT Propriedades	Elementos	Aço inox 304	Aço inox 316	Aço inox 430
		Austenítico	Austenítico	Ferrítico
Composição Química (% Em peso)	C	0,08 Max	0,08 Max	0,12 Max
	Mn	2,00 Max	2,00 Max	1,00 Max
	Si	1,00 Max	1,00 Max	1,00 Max
	P	0,045 Max	0,045 Max	0,040 Max
	S	0,030 Max	0,030 Max	0,030 Max
	Cr	18,00 a 20,00	16,00 a 18,00	16,00 a 18,00
	Ni	8,00 a 10,50	10,00 a 14,00	-
	Mo	-	2,00 a 3,00	-
	Outros	-	-	-

Anteriormente a todos os experimentos, os eletrodos foram submetidos a um lixamento manual, com lixa 600, a uma posterior lavagem em solução alcoólica de

Hidróxido de Potássio (KOH) e subseqüentemente a uma decapagem em um ataque ácido.

O ataque ácido consistia em mergulhar os eletrodos em uma solução de Ácido Sulfúrico 20% em peso a $70^{\circ}C$ durante 20 segundos e em seguida em uma solução de Ácido Sulfúrico e Ácido Clorídrico, à temperatura de $25^{\circ}C$, novamente por 20 segundos (PARTHASARADHY, 1988).

Posteriormente os eletrodos eram lavados com água destilada e secos em papel toalha. Na Figura 6 se podem ver os eletrodos e a sonda de corrosão. O desenho completo da sonda e dos eletrodos se encontra no Anexo C.

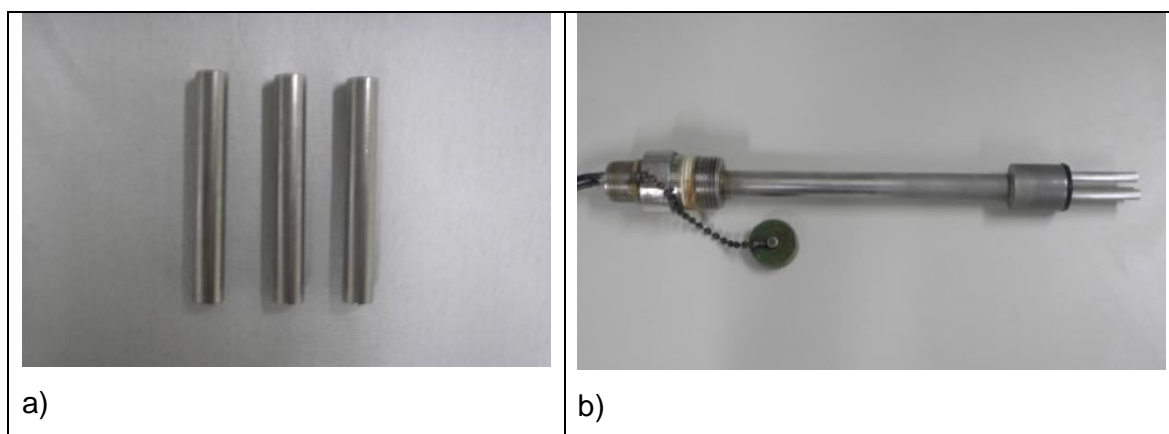


Figura 6 – (a) Eletrodos cilíndricos de aço inox 316 e (b) sonda de corrosão.

A área do eletrodo exposta ao meio reacional era de $8,765 \text{ cm}^2$. Esse valor de área foi empregado para corrigir, tanto os dados obtidos com a técnica de voltametria cíclica, como o valor da Resistência de Ruído.

5.1.4 Temperatura e controle

Para os experimentos com temperatura acima da ambiente de $25^{\circ}C$, um sistema de aquecimento composto por duas coleiras cerâmicas foi utilizado para aquecer o reator eletroquímico. Essas duas coleiras eram ligadas a um painel de controle de temperatura e acionadas por um termopar do tipo “J”.

Os experimentos eletroquímicos de voltametria cíclica foram realizados à temperatura de 25°C e à temperatura de 65°C, para todas as soluções em concentração 0,5% e 2% de ácido naftênico nos dois meios de diluição utilizados.

Os experimentos de ruído eletroquímico foram realizados à temperatura de 25°C, para todas as soluções de ácido naftênico.

5.1.5 Registro dos dados eletroquímicos

Para os experimentos envolvendo voltametria cíclica, o Potenciostato/Galvanostato Voltalab 10 (PGZ 100), ligado ao High Voltage Booster (HVB 100) foi utilizado para o registro de dados eletroquímicos e o Software Voltmaster 4 Electrochemical foi utilizado para o tratamento dos mesmos.

Os testes de voltametria cíclica foram realizados com uma varredura de potencial de -1 V a 2,5 V, com velocidade de 1 mV/s. Foram executados em duplicata para todas as soluções de ácido naftênico nos dois meios inertes (óleo mineral e glicerol) e nas duas temperaturas (25°C e 65°C).

Para a o registro dos ruídos eletroquímicos de corrente e de potencial gerados durante o processo corrosivo, foi empregado o potenciostato/galvanostato/ZRA Reference 600 da Gamry Instruments. O equipamento foi ligado à sonda através de suas conexões e o registro dos dados de ruído eletroquímico com o tempo foi feito pelo software do aparelho.

Os experimentos de coleta de dados de ruído eletroquímico tiveram a duração de 3 horas cada e não foram realizados em duplicata. A frequência de operação utilizada foi de 500 Hz e a frequência de aquisição de dados empregada foi a de 100 Hz.

Os equipamentos utilizados nos testes podem ser vistos na Figura 7 que segue.



Figura 7 – (a) Potenciostato/Galvanostato Voltalab 10 (PGZ 100) ligado ao High Voltage Booster (HVB 100) e (b) potenciostato/galvanostado/ZRA Reference 600 da Gamry Instruments.

5.2 MÉTODOS DE TRATAMENTOS DE DADOS

Para o tratamento dos dados foram empregadas técnicas de cálculo de taxas de corrosão, o Método de Extrapolação de Tafel e o cálculo da Resistência de Ruído (R_n). Esses métodos são descritos a seguir.

5.2.1 Método de cálculo de taxas de corrosão a partir de medidas eletroquímicas

O método utilizado para o cálculo da taxa de corrosão para as diferentes soluções corrosivas foi baseado na Norma ASTM G 102-89.

5.2.2 Densidade de corrente de corrosão

Valores de corrente de corrosão podem ser obtidos de células galvânicas e de medidas de polarização, incluindo a extrapolação de Tafel ou medidas de resistência de polarização. O primeiro passo é converter o valor de da corrente medido ou estimado para um valor de densidade de corrente. Isso é conseguido pela divisão da corrente total pela área geométrica do eletrodo que é exposta à solução. Geralmente, não se considera a rugosidade da superfície no cálculo da área exposta. Assume-se também que a corrente se distribui uniformemente na área usada para o cálculo. No caso de pares galvânicos, a área exposta do espécime anódico deve ser usada. Na equação (15) se encontra a relação entre a corrente de corrosão e a densidade de corrente de corrosão.

$$i_{corr} = \frac{I_{corr}}{A} \quad (15)$$

Onde:

i_{corr} = densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

I_{corr} = corrente anódica total (μA)

A = área exposta (cm^2)

5.2.3 Peso Equivalente

O peso equivalente pode ser pensado como a massa do metal em gramas que será oxidado pela passagem de 1 Faraday ($96486 \pm 2\text{C}$) de carga elétrica.

Para elementos puros, o peso equivalente é dado pela equação (16) abaixo.

$$EW = \frac{W}{n} \quad (16)$$

Onde:

EW = peso equivalente

W = peso atômico do elemento

n = valência do elemento

Para o cálculo do peso equivalente de uma liga se costuma usar a seguinte aproximação: se considera a massa unitária do elemento oxidado. O elétron equivalente para um grama de uma liga Q , é estimado pela equação (17) que segue.

$$Q = \sum \frac{n_i \cdot f_i}{W_i} \quad (17)$$

Onde:

n_i = a valência do elemento i da liga

f_i = fração mássica do elemento i na liga

W_i = peso atômico do elemento i na liga

Assim, o peso equivalente da liga, EW , será recíproco à quantidade dada pela equação (18).

$$EW = \frac{1}{\sum \frac{n_i \cdot f_i}{W_i}} \quad (18)$$

Normalmente só se inclui no cálculo elementos que apresentam acima de 1% percentual em massa na liga. Os valores típicos de EW para uma variedade de metais e ligas podem ser encontrados já tabelados na Norma.

5.2.4 Cálculo da Taxa de Corrosão

A Lei de Faraday pode ser empregada para calcular a taxa de corrosão em termos de Taxa de Penetração (CR) ou como Taxa de Perda de Massa (MR).

Para o caso da Taxa de Penetração a equação (19) é utilizada para o cálculo.

$$CR = K_1 \cdot \frac{i_{corr}}{\rho} \cdot EW \quad (19)$$

E para o caso da Taxa de Perda de Massa é válida a equação (20) abaixo.

$$MR = K_2 \cdot i_{corr} \cdot EW \quad (20)$$

Onde:

CR = taxa de penetração (mm/ano)

i_{corr} = densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

K_1 = constante = $3,27 \cdot 10^{-3}$ mm g/ μA cm ano

ρ = densidade (g/cm^3)

EW = peso equivalente (g)

MR = taxa de perda de massa ($\text{g}/\text{m}^2\text{d}$)

K_2 = constante = $8,954 \cdot 10^{-3}$ g $\text{cm}^2/\mu\text{A}$ m^2 d

5.2.5 Erros que podem decorrer desse procedimento

O cálculo dos parâmetros descritos no método padrão assume que somente corrosão uniforme está ocorrendo. Nos casos onde processos de corrosão não-uniforme estão ocorrendo, o uso desse método pode gerar resultados muito diferentes dos verdadeiros.

Ligas que incluem grandes quantidades de não-metais ou materiais oxidados talvez não possam ser tratadas pelo procedimento descrito.

Taxas de corrosão calculadas por esse método em casos onde a abrasão ou erosão são significativas para a perda de massa podem apresentar valores errados.

5.2.6 Resistência de Polarização

Valores de Resistência de Polarização podem ser aproximados (estimados) de medidas potenciométricas perto do potencial de corrosão ou através de uma polarização potencioestática usando um único e pequeno degrau de potencial, ΔE , geralmente de 10 mV a -10 mV. Valores de ± 5 mV e ± 20 mV também são comumente usados. Nesse caso, a corrente ΔI é medida depois de ocorrer o estado estacionário, e $\Delta E/\Delta I$ é calculado.

As curvas de medidas potenciodinâmicas de $I \times E$, e a inclinação da curva $\Delta E/\Delta I$ no potencial de corrosão é medida. No caso do desenho do gráfico de $i \times E$, a Resistência de Polarização é dada por $\Delta E/\Delta i$ no potencial de corrosão.

A constante B de Stern-Geary pode ser estimada ou calculada para converter os valores de Resistência de Polarização em valores de densidade de corrente de corrosão. Calcula-se a constante de Stern-Geary das conhecidas curvas de Tafel onde ambas as reações anódica e catódica são controladas por ativação, isto é, onde as regiões são distintamente lineares perto do potencial de corrosão em um gráfico de $E \times \log i$. A constante B de Stern-Geary é dada pela equação (21) abaixo.

$$B = \frac{b_a \cdot |b_c|}{2,303 \cdot (b_a + |b_c|)} \quad (21)$$

Onde:

B = constante de Stern-Geary (V)

b_a = coeficiente angular da reação anódica de Tafel em base 10 logarítmica em (V/década)

b_c = coeficiente angular da reação catódica de Tafel em base 10 logarítmica (V/década)

Para o caso em que uma das reações é puramente controlada por difusão, a constante de Stern-Geary pode ser calculada pela equação (22).

$$B = \frac{b}{2,303} \quad (22)$$

Onde:

b = coeficiente angular de Tafel da reação controlada por ativação (V/década)

É possível estimar b_a e b_c do desvio da linearidade das curvas de polarização na região de 20-50 mV em torno do potencial de corrosão.

Nos casos em que os declives de Tafel não podem ser obtidos de nenhum dos métodos descritos anteriormente, é necessário determinar a constante de Stern-Geary experimentalmente pela medida de perda de massa e pelos valores da Resistência de Polarização.

A densidade de corrente de corrosão pode ser calculada da resistência de polarização e da corrente de Stern-Geary conforme equação (23).

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (23)$$

Onde:

i_{corr} = densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

B = constante de Stern-Geary (V/década)

R_p = Resistência de Polarização (Ω)

5.2.8 Método da Extrapolação das Curvas de Tafel

Quando o sistema que sofre corrosão encontra-se em equilíbrio, as reações de oxidação e redução ocorrem na mesma velocidade. Nestas condições a corrente líquida é dada pela equação (24) e o potencial de corrosão é E_{corr} .

$$i = i_a + i_c \quad (24)$$

Onde:

i = corrente líquida

i_a = corrente anódica

i_c = corrente catódica

Se o potencial do eletrodo é aumentado ou diminuído em relação a E_{corr} (ou seja, quando ocorre uma polarização), circula pelo sistema uma densidade de corrente que tem componentes anódica e catódica. Portanto, a corrente que flui no eletrodo depende do afastamento do potencial do sistema em relação ao seu potencial de equilíbrio $E - E_{corr}$. Esta diferença chama-se sobrepotencial, η , e é dado pela equação (25).

$$\eta = E - E_{corr} \quad (25)$$

Onde:

η = sobrepotencial

E = potencial do eletrodo

E_{corr} = potencial de corrosão

Nessas condições, as correntes associadas a cada estágio das reações de oxidação ou redução não podem ser medidas diretamente. A densidade de corrente de corrosão é igual à densidade de corrente anódica que circula no metal no potencial de corrosão e pode ser medida indiretamente.

Um método aplicado a esse fim é a construção de um gráfico do logaritmo da densidade de corrente em função do sobrepotencial aplicado, que se denomina representação de Tafel.

Desenhando o gráfico $E \times \log |i|$, e extrapolando as retas de Tafel para o potencial de corrosão E_{corr} , se determina o valor da densidade de corrente de corrosão, i_{corr} . Esse método também permite, além do cálculo da taxa de corrosão, calcular os parâmetros b_a e b_c , que são os coeficientes angulares das retas anódica e catódica de Tafel, respectivamente.

Se b_a e b_c forem os coeficientes de Tafel das reações anódica e catódica, tendo-se em conta a equação (24), pode-se escrever a equação (26) para o processo anódico e (27) para o processo catódico.

$$\eta = b_a \cdot \log \frac{i_a}{i_{corr}} \quad (26)$$

$$\eta = b_c \cdot \log \frac{i_c}{i_{corr}} \quad (27)$$

Rearranjando as equações acima:

$$i_a = i_{corr} \cdot e^{2,303 \cdot \eta / b_a} \quad (28)$$

$$i_c = i_{corr} \cdot e^{2,303 \cdot \eta / b_c} \quad (29)$$

Substituindo as equações (28) e (29) na equação (24) tem-se a equação (30) que segue.

$$i = i_{corr} \cdot \left[e^{2,303 \cdot \eta / b_a} - e^{2,303 \cdot \eta / b_c} \right] \quad (30)$$

Essa é a equação geral para a densidade de corrente líquida. Quando $e^{2,303 \cdot \eta / b_a} \gg e^{2,303 \cdot \eta / b_c}$, a equação se reduz a expressão (31).

$$i \approx i_{corr} \cdot e^{2,303 \cdot \eta / b_a} \quad (31)$$

Isto é, a densidade de corrente aumenta exponencialmente com o sobrepotencial (equação de Tafel). A equação de Tafel é válida para altos valores de sobrepotenciais (>120 mV).

Uma condição para que esse método possa ser utilizado é quando o gráfico de $E \times \log |i|$ determina pelo menos uma reta bem definida.

A ausência de um trecho linear bem definido na curva de polarização pode ser atribuída à adsorção específica, polarização de concentração e à queda ôhmica.

5.2.9 Método da Polarização Linear

Método determinado por Stern-Geary (WOLYNEC, 2003). Derivando a equação de Wagner-Traud com relação à ΔE se obtém a equação (32).

$$\frac{d\Delta i}{d\Delta E} = i_{corr} \cdot \left[\frac{2,303}{b_a} \cdot \exp\left(\frac{2,303 \cdot \Delta E}{b_a}\right) - \frac{2,303}{b_c} \cdot \exp\left(\frac{2,303 \cdot \Delta E}{b_c}\right) \right] \quad (32)$$

Essa é a equação de Stern-Geary. Quando $\Delta E=0$, ou seja, no potencial de corrosão, esta derivada assume a forma da equação (33).

$$\left(\frac{d\Delta i}{d\Delta E}\right)_{\Delta E=0} = 2,303 \cdot i_{corr} \cdot \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{|b_c|}\right) \quad (33)$$

Ou, pode-se escrever a equação acima como (34).

$$i_{corr} = \frac{b_a \cdot |b_c|}{2,303 \cdot (b_a + |b_c|)} \cdot \left| \frac{1}{R_p} \right| \quad (34)$$

Onde R_p é dada pela equação (35).

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{d\Delta i}\right)_{\Delta i=0} \quad (35)$$

A Resistência de Polarização R_p é o declive, no potencial de corrosão, tangente à curva experimental traçada no gráfico $E \times \Delta i$. A equação de Stern-Geary também pode ser escrita de forma simplificada como a equação (36).

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (36)$$

Onde a equação (37) define a constante de Stern-Geary.

$$B = \frac{b_a \cdot |b_c|}{2,303 \cdot (b_a + |b_c|)} \quad (37)$$

Nesse método se requer o conhecimento prévio de b_a e b_c , e para o cálculo da taxa de corrosão i_{corr} é necessário o valor de R_p , o qual pode ser determinado através da curva de polarização de $E \times \Delta i$, traçando-se a tangente à mesma no potencial de corrosão E_{corr} , pois R_p é o declive dessa reta.

A grande vantagem desse método com relação à extrapolação de Tafel é que não é necessário aplicar potenciais muito afastados do potencial de corrosão. Valores de $|\Delta E|$ de até 50 mV, ou mesmo menores, são suficientes. Dessa forma, o sistema ensaiado sofre menor perturbação, visto que as correntes envolvidas são bem menores e os problemas de queda ôhmica são menos acentuados.

Sem o conhecimento das constantes de Tafel, o método de polarização linear pode ser usado para estimar a ordem de grandeza da taxa de corrosão, mas não seu valor exato. Isso é possível porque a faixa de valores que b_a e b_c podem assumir é limitada.

5.2.10 Método do Cálculo da Resistência de Ruído

A Resistência de Ruído é dada pela razão entre desvio padrão do ruído eletroquímico de potencial, pelo desvio padrão do ruído eletroquímico de corrente, conforme pode ser visto na equação (9).

Um diferencial no cálculo dessa resistência, e que foi aplicado na presente dissertação, é calculá-la dividindo o conjunto total de dados registrados em vários conjuntos de 1024 pontos, e por fim, calcular uma média de todas as resistências obtidas.

Esse método segue o adotado por Al-Mazeedi e Cottis (2004) e permite que os princípios do tratamento estatístico “Shot-Noise” possam ser aplicados ao conjunto de dados de ruído eletroquímico. Assim, parâmetros como frequência característica de eventos e carga característica podem ser estimados, caso se

conheça previamente os coeficientes de Tafel. Neste trabalho, entretanto, não foi utilizado este procedimento por não haver necessidade uma vez que o método empregado por Al-Mazeedi e Cottis (2004) já fornece informações sobre a taxa e forma de corrosão.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente capítulo apresenta aos resultados obtidos nas corridas experimentais deste trabalho. Os objetivos dos testes de voltametria cíclica foram conseguir os valores de Resistência de Polarização (R_p) para as soluções (através da aplicação do Método de Extrapolação de Tafel) e calcular a taxa de corrosão para cada caso, a partir da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}). Os testes de ruído eletroquímico tinham como objetivos calcular os valores de Resistência de Ruído (R_n) e estimar as taxas de corrosão para as soluções estudadas.

Na Tabela 2 abaixo, estão listados os experimentos de voltametria cíclica realizados.

Tabela 2 – Condições para os experimentos de voltametria cíclica.

Solução	Concentração (% massa)	Temperatura (°C)
Ácido Naftênico + óleo mineral	0,5	25 / 65
Ácido Naftênico + óleo mineral	2	25 / 65
Ácido Naftênico + glicerol	0,5	25 / 65
Ácido Naftênico + glicerol	2	25 / 65

Os experimentos foram realizados com varredura do potencial de -1V a 2,5 V, com velocidade de varredura de 1 mV/s. Antes de todos os experimentos, os eletrodos passaram pelo processo de lixamento manual, lavagem com solução alcoólica de Hidróxido de Potássio e decapagem ácida, conforme já descrito na sessão anterior.

Na Tabela 3 que segue, estão descritos os experimentos feitos para a coleta de dados de ruído eletroquímico. Antes do início dos experimentos, os eletrodos foram submetidos aos mesmos procedimentos realizados para os testes de voltametria cíclica. A duração de cada experimento de ruído eletroquímico foi de 3 horas. A frequência de operação foi de 500 Hz e a frequência de aquisição de dados foi de 100 Hz.

Tabela 3 – Experimentos com ruído eletroquímico.

Solução	Concentração (% massa)
Ácido Naftênico + óleo mineral	0,5
Ácido Naftênico + óleo mineral	2
Ácido Naftênico + óleo mineral	10
Ácido Naftênico + óleo mineral	25
Ácido Naftênico + glicerol	0,5
Ácido Naftênico + glicerol	2

6.1 RESULTADOS PARA A VOLTAMETRIA CÍCLICA

Como ilustração dos resultados experimentais obtidos através da aplicação da técnica de voltametria cíclica, pode-se ver nas Figuras 8 e 9 gráficos típicos de densidade de corrente (i) versus o potencial (E). Para tal ilustração foi eleita a condição experimental 0,5% de ácido naftênico em glicerol, nas temperaturas de 25°C e 65°C. As corridas experimentais na temperatura de 65°C, para todas as soluções estudadas, apresentaram a interferência de sinais espúrios, como é evidenciado na Figura 9.

A solução 0,5% de ácido naftênico em glicerol, à temperatura de 25°C, apresentou os seguintes resultados encontrados no gráfico da Figura 8.

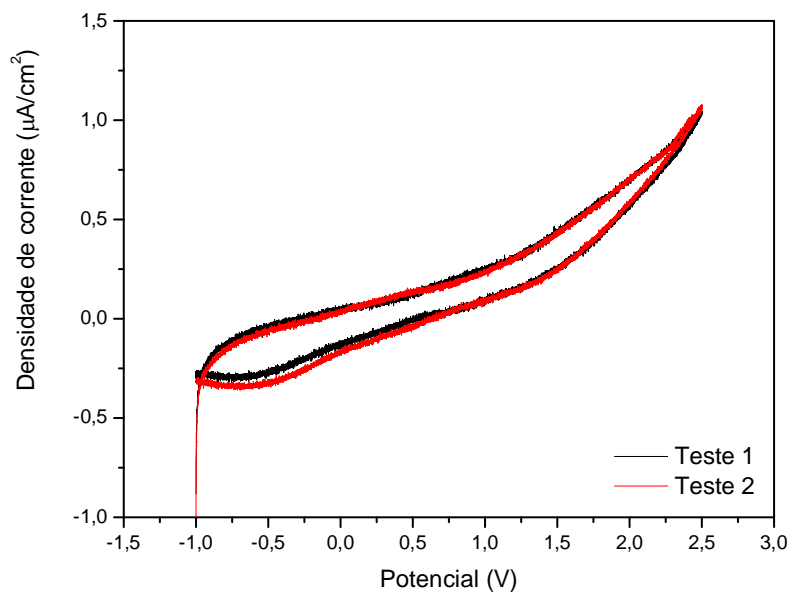


Figura 8 – Voltametria cíclica para solução 0,5% de ácido naftênico em glicerol, à $T=25^\circ\text{C}$.

A solução 0,5% de ácido naftênico em glicerol, à temperatura de 65°C , apresentou os seguintes resultados conforme o gráfico da Figura 9.

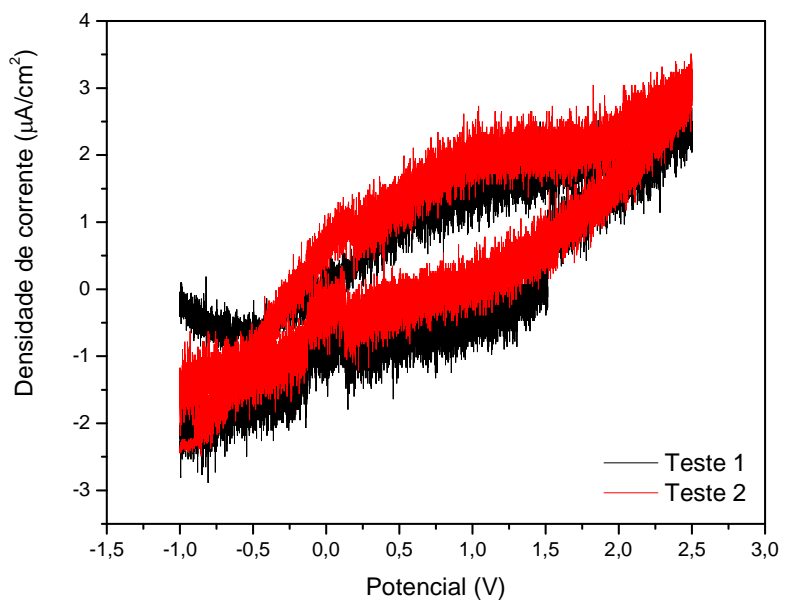


Figura 9 – Voltametria cíclica para solução 0,5% de ácido naftênico em glicerol, à $T=65^\circ\text{C}$.

6.2 CÁLCULO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO E DA TAXA DE CORROSÃO

A aplicação do método de Extrapolação das Curvas de Tafel nos resultados obtidos através dos experimentos de voltametria cíclica permitiu o cálculo das taxas de corrosão para cada caso particular em estudo.

O Método de Tafel deve ser aplicado na região do gráfico de resultado experimental onde a densidade de corrente medida muda de sinal, ou seja, onde a densidade com comportamento catódico (negativo), passe a apresentar um comportamento anódico (positivo).

Normalmente, uma pequena faixa de potencial em torno de ± 120 mV em torno desse ponto de transição é suficiente para a obtenção dos parâmetros de Tafel desejados.

Para os resultados obtidos nas diferentes condições experimentais desse trabalho, a presença de sinais espúrios não permitiu uma visualização clara do ponto de mudança de sinal da densidade de corrente. Numa tentativa de contornar esse problema, uma faixa de potencial de -0,8 V a 0,8 V foi utilizada para os cálculos. Isso garantiu que a zona de transição de sinal da densidade de corrente se encontrasse dentro dessa faixa, e que o Método de Extrapolação de Tafel pudesse ser aplicado.

Assim, gráficos de logaritmos de densidade de corrente *versus* o potencial puderam ser construídos para os resultados obtidos experimentalmente. Quando tais gráficos apresentaram uma forma visual semelhante a um “V”, duas regiões passíveis de linearização surgiram e as curvas de Tafel puderam ser traçadas.

No gráfico da Figura 10 que segue, pode-se ver uma ilustração de um resultado típico para o gráfico do $\log |i| \times E$, no qual a aplicação do Método de Tafel é possível. A forma visual de um “V” é facilmente identificada no gráfico.

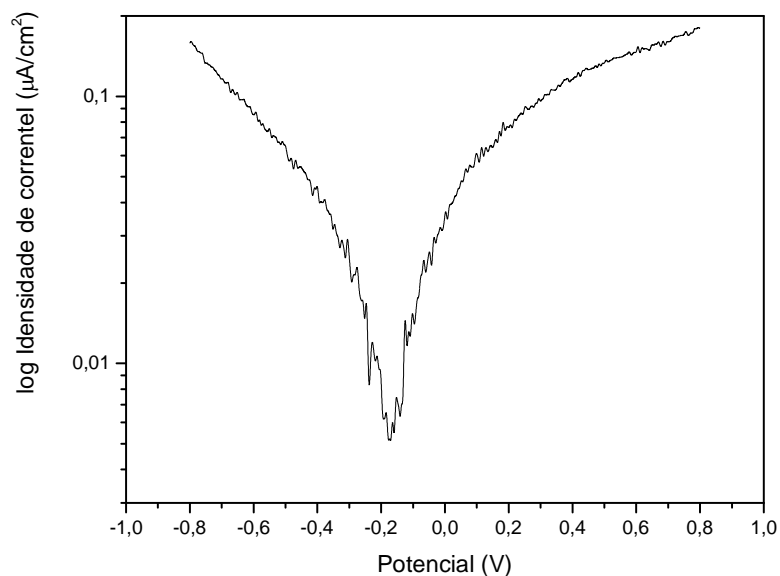


Figura 10 – Logaritmo da densidade de corrente *versus* o potencial.

O traçado das curvas de Tafel nas regiões passíveis de linearização foi executado através de uma regressão linear dos dados. As curvas catódica e anódica de Tafel, traçadas para a Figura 10, estão esboçadas na Figura 11 abaixo, sendo a inclinação catódica representada pela cor vermelha e a anódica pela cor azul.

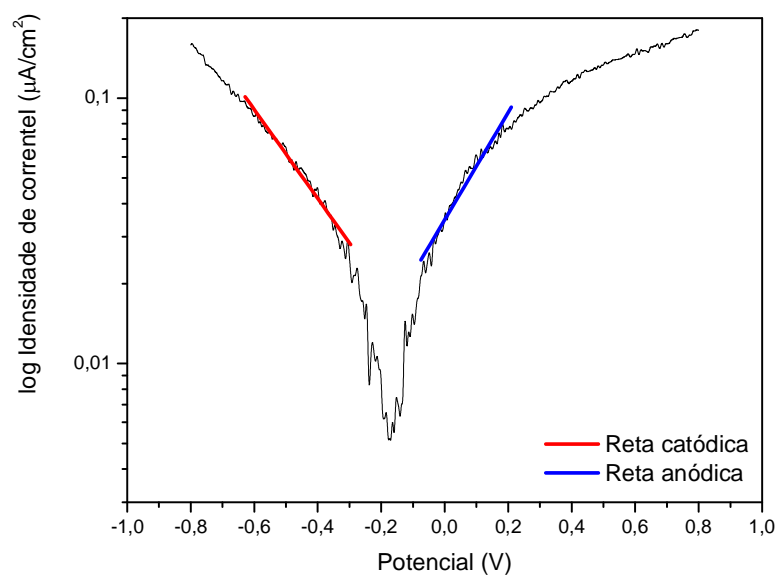


Figura 11 – Esboço das curvas catódica e anódica de Tafel.

Os coeficientes angulares dessas retas traçadas são os chamados coeficientes de Tafel: b_c (coeficiente angular da reta catódica) e b_a (coeficiente angular da reta anódica).

Realizando-se a extrapolação dessas retas até o ponto onde as mesmas se encontravam, se conseguiu definir dois parâmetros importantes para o cálculo da taxa de corrosão: o potencial de corrosão, E_{corr} , e o logaritmo da densidade de corrente de corrosão, $\log i_{corr}$. O potencial de corrosão foi adquirido através da leitura do ponto de encontro da extrapolação no eixo dos potenciais, como ilustrado pela reta de cor rosa na Figura 12. O valor do logaritmo da densidade de corrente foi obtido da mesma forma, com a leitura do ponto no outro eixo do gráfico, como evidenciado pela reta verde na mesma Figura.

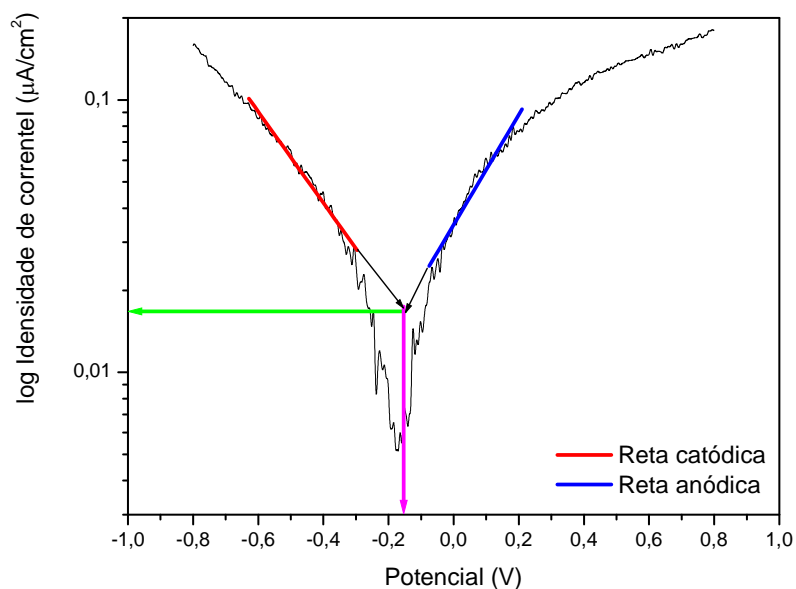


Figura 12 – Obtenção dos parâmetros de Tafel.

O procedimento acima foi repetido para todos os experimentos realizados. As médias dos valores obtidos graficamente pela aplicação do Método de Extrapolação das Curvas de Tafel estão apresentadas na Tabela 4 que segue.

Tabela 4 – Parâmetros de Tafel obtidos graficamente.

Solução	b_a (V/década)	b_c (V/década)	$\log i_{corr}$ ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (V)
0,5 % ác. naf em óleo mineral, T=25°C	1,157	-0,863	0,0194	-0,4785
0,5 % ác. naf em óleo mineral, T=65°C	1,193	-1,607	0,1412	-0,2403
2 % ác. naf em óleo mineral, T=25°C	1,182	-0,324	0,0138	-0,4923
2 % ác. naf em óleo mineral, T=65°C	0,887	-1,043	0,0364	-0,0386
0,5 % ác. naf em glicerol, T=25°C	1,215	-1,757	0,2085	-0,2787
0,5 % ác. naf em glicerol, T=65°C	1,994	-1,784	0,2055	0,0922
2 % ác. naf em glicerol, T=25°C	1,408	-1,379	0,0273	-0,1502
2 % ác. naf em glicerol, T=65°C	1,216	-1,399	0,3007	0,1329

A partir dos resultados apresentados na tabela acima, puderam ser calculadas a Taxa de Penetração (CR) e a Resistência de Polarização (R_p) para cada condição estudada. As equações e rotinas de cálculo foram explicitadas no Capítulo 5 da presente dissertação, na sessão dos Métodos de Tratamentos de Dados.

Os valores médios obtidos nos cálculos se encontram na Tabela 5.

Tabela 5 – Taxa de Penetração e Resistência de Polarização das soluções estudadas.

Solução	Taxa de Penetração (mm/ano)	Resistência de Polarização (kΩ.cm ²)
0,5% ác. naf em óleo mineral, T=25°C	6,886.10 ⁻⁹	205,222
0,5% ác. naf em óleo mineral, T=65°C	9,116.10 ⁻⁹	214,724
2% ác. naf em óleo mineral, T=25°C	6,799.10 ⁻⁹	107,049
2% ác. naf em óleo mineral, T=65°C	7,162.10 ⁻⁹	191,369
0,5% ác. naf em glicerol, T=25°C	6,909.10 ⁻⁹	294,414
0,5% ác. naf em glicerol, T=65°C	1,071.10 ⁻⁸	258,244
2% ác. naf em glicerol, T=25°C	7,013.10 ⁻⁹	283,762
2% ác. naf em glicerol, T=65°C	1,316.10 ⁻⁸	141,274

Analisando os valores da tabela acima, pode-se notar que os valores de Resistência de Polarização encontrados para as várias condições de solução se mostraram bastante próximos. Isso resultou também em taxas de corrosão muito semelhantes para as concentrações de 0,5% e 2% de ácido naftênico nos dois meios inertes utilizados (óleo mineral e glicerol) e nas duas temperaturas estudadas (T=25°C e T=65°C).

A tendência esperada para os valores de Resistência de Polarização se confirmou nos resultados obtidos. Uma vez que esse parâmetro é considerado ser

inversamente proporcional à taxa de corrosão, uma diminuição do seu valor implica num aumento da taxa de corrosão. Esse fato se ratificou na comparação das taxas de corrosão quando se aumenta a concentração de ácido no meio de diluição para uma mesma temperatura, e quando se compara concentrações iguais de um mesmo meio de diluição nas duas diferentes temperaturas. Mesmo assim, essa tendência dos valores da Resistência de Polarização não se refletiu nos valores calculados para as taxas de corrosão, que foram baixos, muito próximos para todas as condições estudadas, e também pouco conclusivos.

Os valores de taxa de corrosão obtidos pela aplicação da técnica de voltametria cíclica se mostraram da ordem de 10^{-8} e 10^{-9} mm/ano para as soluções estudadas.

Como o processo de corrosão naftênica é dito se manifestar em altas temperaturas (acima de 220°C), as taxas de corrosão encontradas podem evidenciar que as temperaturas eleitas para o estudo se mostraram muito baixas para que a técnica de voltametria cíclica registrasse a corrosão por ácidos naftênicos.

A escolha dos meios de diluição também pode ter interferido e contribuído para os valores baixos dos resultados das taxas de corrosão, pois tanto o óleo mineral quanto o glicerol conferiram às soluções estudadas características de pouca condutividade. Uma vez que a técnica de voltametria cíclica é baseada na condutividade do meio, ela pode ter sofrido influência da resistividade das soluções utilizadas. Assim, pode-se dizer que a técnica de voltametria cíclica parece apresentar baixa sensibilidade para estudar o processo corrosivo por ácidos naftênicos em meios de alta resistência iônica.

A aplicação do Método de Extrapolação e o traçado das curvas de Tafel implicam na escolha da região linear formada no gráfico $\log |i| \times E$. Quando esse gráfico não apresenta uma linearidade clara, o que ocorreu muitas vezes devido aos sinais espúrios de interferência nos resultados de voltametria cíclica (principalmente para os experimentos em $T=65^{\circ}\text{C}$), o traçado das curvas de Tafel se torna mais difícil, e as regressões lineares podem apresentar uma correlação pobre com os dados reais. Tal fato pode ter comprometido a estimativa dos parâmetros de Tafel e também pode ter se refletido nos resultados encontrados para as taxas de corrosão.

6.3 RESULTADOS PARA O RUÍDO ELETROQUÍMICO

O registro dos dados de ruído eletroquímico gera dois conjuntos distintos de dados: um que mostra a variação da corrente eletroquímica com o tempo, e o outro, a variação do potencial eletroquímico com o tempo. Como ilustração dos resultados obtidos, os gráficos de ruído eletroquímico de potencial x tempo e de ruído eletroquímico de corrente x tempo são aqui apresentados para o caso da solução 0,5% de ácido naftênico em glicerol, nas Figuras 13 e 14 que seguem, respectivamente.

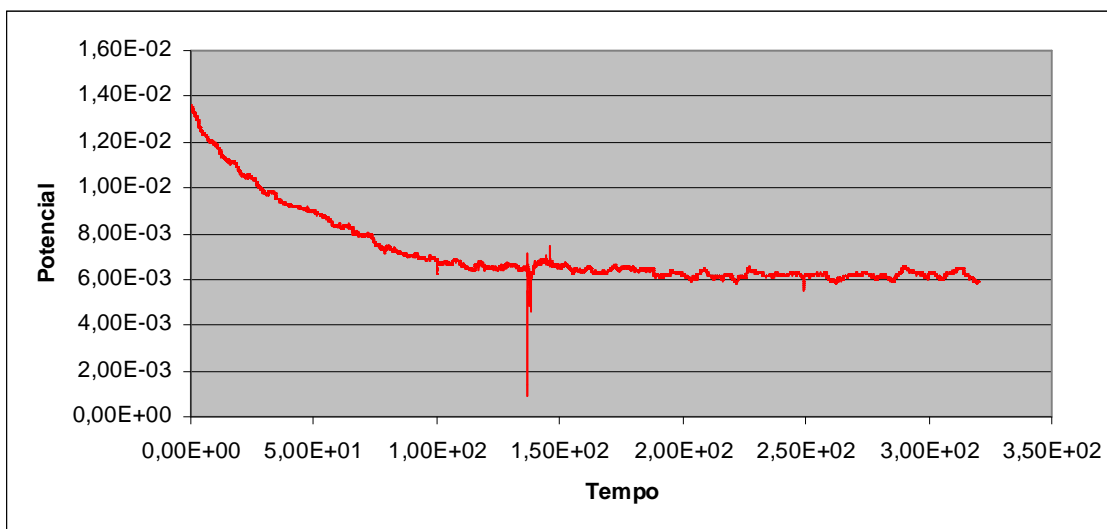


Figura 13 – Ruído de potencial para sol. 0,5% de ácido naftênico em glicerol.

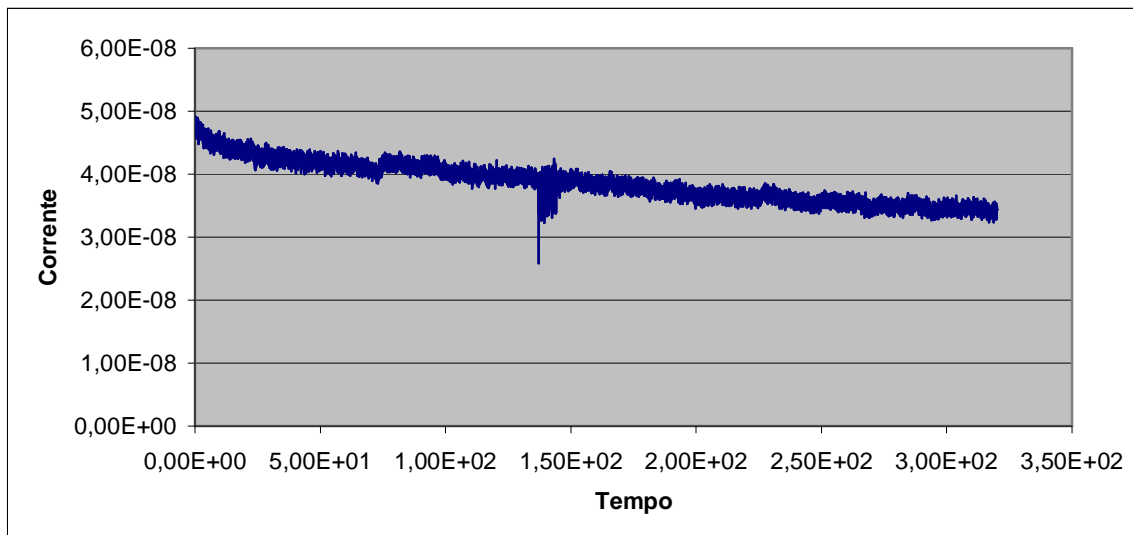


Figura 14 – Ruído de corrente para sol. 0,5% de ácido naftênico em glicerol.

A inspeção visual dos dados no domínio do tempo nos dá pouca informação sobre o processo corrosivo estudado, contudo os dados registrados nesse domínio permitiram o cálculo da Resistência de Ruído, conforme já descrito no capítulo anterior. As Resistências de Ruído encontradas para as seis diferentes soluções foram listadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Resistências de Ruído Eletroquímico para as soluções estudadas.

Solução	R_n ($\Omega \cdot cm^2$)
Ácido Naftênico + óleo mineral 0,5%	29192,701
Ácido Naftênico + óleo mineral 2%	25859,176
Ácido Naftênico + óleo mineral 10%	30592,271
Ácido Naftênico + óleo mineral 25%	49295,225
Ácido Naftênico + glicerol 0,5%	36076,719
Ácido Naftênico + glicerol 2 %	5324,480

Os coeficientes de Tafel encontrados para cada diferente solução através dos resultados dos experimentos de voltametria cíclica permitiram o cálculo do coeficiente B de Stern-Geary. O conhecimento do valor desse coeficiente foi

necessário para calcular a frequência característica de eventos (pela aplicação do método descrito por Al-Mazzeedi e Cottis, 2004) e permitiu que fosse traçado um diagrama de Resistência de Ruído *versus* frequência característica de eventos. A interpretação desse diagrama pode ser dito capaz de distinguir entre as diferentes taxas de corrosão das soluções e de dar uma perspectiva do cenário corrosivo que está ocorrendo nos experimentos.

O gráfico da Figura 15 apresenta o diagrama de frequência característica de eventos (f_n) x Resistência de Ruído (R_n).

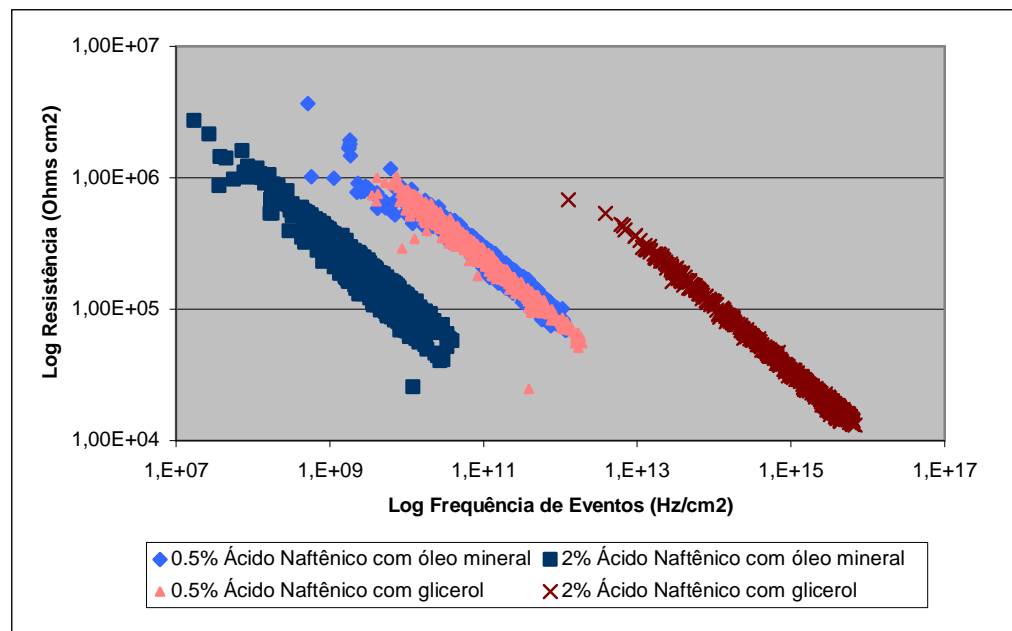


Figura 15 – Diagrama frequência característica de eventos com a resistência de ruído.

Pelo diagrama, pode-se ver que os resultados para as soluções de concentração 0,5% nos dois diferentes meios de diluição se sobrepõem. Então, se pode estimar de forma qualitativa que as taxas de corrosão das duas soluções são semelhantes.

Para as soluções de concentração 2% em massa ocorre uma distinção, com a solução mais concentrada diluída em glicerol apresentando uma maior frequência de eventos que a solução mais concentrada em óleo mineral. Esse diagrama poderia levar a supor que as soluções de ácido naftênico em glicerol tenderiam a sofrer uma corrosão mais generalizada que as soluções de ácido naftênico em óleo mineral. Contudo, a diferença dos valores de frequência característica apresentados pelas

soluções em questão foi muito pequeno para que se pudesse afirmar com certeza tal fato, e maiores investigações são necessárias para se tirar outras conclusões.

As Resistências de Ruído calculadas podem ser utilizadas para o cálculo de taxas de corrosão, uma vez que podem substituir a Resistência de Polarização nas equações utilizadas para o cálculo das taxas de corrosão. Esse procedimento foi realizado para as soluções de concentração 0,5% e 2% de ácido naftênico nos dois meios de estudo (óleo mineral e glicerol), na temperatura de 25°C. Para as soluções de maior concentração isso não foi possível por falta dos parâmetros de Tafel característicos dessas soluções.

O cálculo das taxas de corrosão com os valores de R_n consistiu em recalculando os valores da densidade de corrente, i_{corr} , para cada solução (utilizando a relação de Stern-Geary), e transportar esses valores para a equação de taxa de corrosão por Taxa de Penetração (CR). Os valores recalculados se encontram na Tabela 7.

Tabela 7 – Taxas de Penetração calculadas pelas Resistências de Ruído.

Solução	R_n ($\Omega \cdot cm^2$)	B (V/década)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	CR (mm/ano)
Ácido Naftênico + óleo mineral 0,5%	29192,701	0,2146	7,352	0,0484
Ácido Naftênico + óleo mineral 2%	25859,176	0,1104	4,27	0,0281
Ácido Naftênico + glicerol 0,5%	36076,719	0,6023	16,695	0,1099
Ácido Naftênico + glicerol 2 %	5324,480	0,4342	81,551	0,5370

Os novos valores das taxas de corrosão, encontrados na tabela acima, se mostraram mais reais (a ordem de 0,1 mm/ano) quando comparados aos valores calculados com a aplicação da técnica de voltametria cíclica (na ordem de 10^{-9} mm/ano). Esse fato pode apontar que a técnica de ruído eletroquímico se mostra mais sensível para o estudo de meios corrosivos de alta resistividade.

Os valores para a Resistência de Ruído mostraram a mesma tendência esperada nos valores de Resistência de Polarização, isto é, apresentaram quase sempre uma diminuição de valor com o aumento da concentração de ácido naftênico

no meio de diluição. Comparativamente, os valores obtidos de Resistência de Ruído foram de cerca de 8 vezes menor que os valores obtidos para a Resistência de Polarização. Essa discrepância necessita de estudos posteriores para seja mais bem.

A representação da Resistência de Ruído com a frequência característica de eventos parece oferecer uma sensibilidade na determinação do processo corrosivo que está ocorrendo no metal. Pode ser observado que as reações de corrosão nas diferentes condições experimentais tenderam a se manter num mesmo mecanismo de corrosão generalizada.

7 CONCLUSÃO

Na aplicação da técnica de voltametria cíclica, os valores encontrados para a Resistência de Polarização se mostraram altos e muito próximos para as soluções estudadas. Esse fato se refletiu nas taxas de corrosão calculadas, que apresentaram valores muito semelhantes e na ordem de 10^{-9} mm/ano, independente das condições de concentração e temperatura das soluções em estudo.

Com taxas de corrosão tão baixas pode ser supor que a técnica de voltametria cíclica não oferece sensibilidade suficiente para estimar as taxas de corrosão em meios muito resistivos, como o utilizado nos estudos experimentais deste trabalho.

Durante os experimentos de voltametria cíclica ocorreu interferência de sinais espúrios. Tal fato pode ter se refletido no momento da aplicação do Método de Tafel, comprometendo o traçado das retas e a determinação dos parâmetros cinéticos.

As taxas de corrosão apresentaram valores maiores quando calculadas a partir das Resistências de Ruído. Esse fato pode ser um indicativo de que a técnica de ruído eletroquímico apresente maior sensibilidade para quantificar a corrosão naftênica nas condições experimentais utilizadas.

Comparativamente, os valores obtidos para a Resistência de Ruído foram em torno de 8 vezes menor que os valores obtidos para a Resistência de Polarização.

A representação da Resistência de Ruído em função da frequência característica de eventos pode levar a supor que a técnica de ruído eletroquímico seja sensível para a distinção de diferentes processos corrosivos, contudo maiores estudos são necessários para a confirmação dessa suposição.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar a contribuição da água na corrosão naftênica, pois a presença de umidade é apontada por vários autores como sendo essencial para a manifestação da corrosão por ácidos naftênicos.

Introduzir enxofre ao meio reacional, uma vez que o mecanismo da corrosão naftênica está intimamente ligado à corrosão sulfídrica.

Estudar a corrosão em temperaturas mais elevadas, visto que é acima da temperatura de 220°C que se tem propriamente a condição de corrosão naftênica.

Pesquisar a contribuição de fatores como temperatura e tempo de aquisição de dados nos resultados obtidos através da técnica de ruído eletroquímico.

Avaliar os resultados obtidos no estudo da corrosão naftênica quando se utiliza um eletrodo de referência diferente dos dois eletrodos de trabalho.

Realizar a comparação dos resultados de taxa de corrosão obtidos a partir dos dados de ruído eletroquímico com outra técnica clássica já bem estabelecida no meio científico. A técnica de perda de massa por cupons pode ser uma alternativa viável para a validação da técnica de ruído.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABALLE, A. et al. 2000. **The measurement of the noise resistance for corrosion applications.** Corrosion, Paper No. 00424. NACE.
- ALBUQUERQUE, F. C. et al. 2005. **Estudo de metodologias para determinação de ácidos naftênicos de petróleos nacionais.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3., Salvador. Anais eletrônicos. Disponível em: < http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0103_05.pdf>. Acesso em: 23 maio 2008.
- AL-MAZEEDI, H. A. A.; COTTIS, R. A. 2004. **A practical evaluation of electrochemical noise parameters as indicators of corrosion type.** Electrochimica Acta, Vol. 49, p. 2787-2793.
- BABAIAN-KIBALA, E. et al. 1993. **Naphthenic Acid Corrosion in a Refinery Setting.** Corrosion, Paper N° 631. NACE.
- BRUSAMARELLO, V. et al. 2000. **Analysis of Different Methods to Calculate Electrochemical Noise Resistance Using a Three-Electrode Cell.** Corrosion, Vol. 56, N° 3, p. 273-282.
- CLEMENTE, J.S.; FEDORAK, P. M. 2005. **A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids.** Chemosphere, Vol. 60, p. 585-600.
- COTTIS, R. A. 2006. **An evaluation of electrochemical noise for the estimation of corrosion rate and type.** Corrosion, Paper No. 06432. NACE.
- COTTIS, R.A. 2001. **Interpretation of Electrochemical Noise Data.** Corrosion, Vol. 57, N° 3, p. 265-285.
- COTTIS, R. A. et al. 2001. **Measures for the detection corrosion with electrochemical noise.** Electrochimica Acta, Vol. 46, p. 3665-3674.
- COTTIS, R.; TURGOOSE, S. 1999. **Electrochemical Impedance and Noise.** Series: Corrosion Testing Made Easy, Vol. 7. NACE International.
- CRAIG, H. L. 1996. **Temperature e velocity effects in naphthenic acid corrosion.** Corrosion. Paper No. 603. NACE.
- GUSMANO et al. 1997. **Electrochemical Noise Resistance as a Tool for Corrosion Rate Prediction.** Corrosion, Vol. 53, N° 11, p. 860-868.
- HARUNA, T. et al. 2003. **Electrochemical noise analysis for estimation of corrosion rate of carbon steel in bicarbonate solution.** Corrosion Science, Vol. 45, p. 2093-2104.

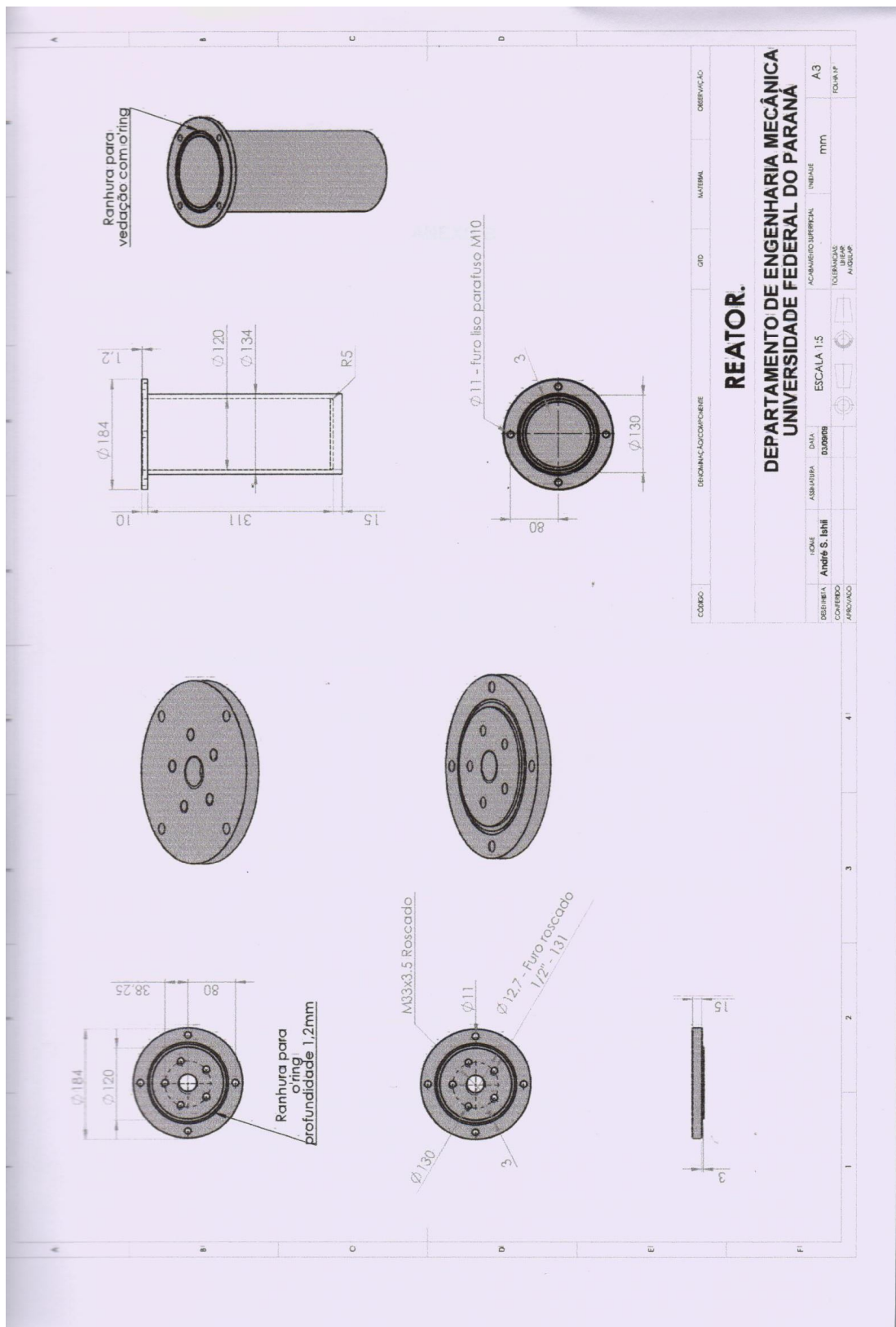
- KANE, R. D.; CAYARD, M. S. 2002. **A comprehensive study on naphthenic acid corrosion.** Corrosion, Paper No. 02555.
- LAREDO, G.C. et al. 2004. **Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in Isthmus and Maya crude oils.** Fuel, Vol. 83, p. 1689-1695.
- LEGAT, A.; DOLECEK, V. 1995. **Corrosion Monitoring System Based on Measurement and Analysis of Electrochemical Noise.** Corrosion, Vol. 51, N° 4, p. 295-300.
- LOCHTE, H. L.; LITMAN, E. R. 1955. **The Petroleum Acids and Bases.** Chemical Publishing Co. Inc., New York.
- MAHJANI, M. G.; NESHATI, J. 2007. **Electrochemical noise analysis for estimation of corrosion rate of carbon steel in crude oil.** Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol. 54, No. 1, p. 27-33.
- MANSFELD, F ; SUN, Z. 1999. **Technical Note: Localization Index Obtained from Electrochemical Noise Analysis.** Corrosion, Vol. 55, N° 10, p. 915-918.
- MEDVEDEVA, M. L. 2000. **Specifics of high-temperature corrosion processes during oil recovery.** Chemical and Petroleum Engineering, Vol. 36, Nos. 11-12, p. 749-754.
- PARTHASARADHY, N.V. 1988. **Practical Electroplating Handbook.** Editora : Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- QU, D. et al. 2007. **Correlation between the corrosivity of naphthenic acids and their chemical structures.** Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol. 54, No. 4, p. 211-218.
- SANCHEZ-AMAYA, J. M.; COTTIS, R. A.; BOTANA, F. J. 2005. **Shot noise and statistical parameters for the estimation of corrosion mechanisms.** Corrosion Science, Vol. 47, p. 3280-3299.
- SILVA, J. M.; SILVEIRA, E. M. 2008. **Apresentação de trabalhos acadêmicos: normas e técnicas.** 3 ed. Petrópolis, RJ: Vozes.
- SLAVCHEVA, E.; SHONE, B.; TURNBULL, A. 1999. **Review of naphthenic acid corrosion in oil refining.** British Corrosion Journal, Vol. 34, No 2, p. 125-131.
- TAN, Y. J. et al. 1999. **Factors Affecting the Determination of Electrochemical Noise Resistance.** Corrosion, Vol. 55, N° 5, p. 469-475.
- TEBBAL, S. 1999. **Critical review of naphthenic acid corrosion.** Corrosion, Paper No. 380. NACE.
- WOLYNEC, S. 2003. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** Editora da USP. São Paulo.

YÉPEZ, O. 2005. **Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid.** Fuel 84, p. 97-104.

FONTES CONSULTADAS

- BABAIAN-KIBALA, E. 1999. **Naphthenic acid corrosion literature survey.** Corrosion, Paper No. 378. NACE.
- JAYARAMAN, A.; SAXENA, R. C. 1995. **Corrosion and its control in petroleum refining – a review.** Corrosion Prevention & Control, p. 123-131.
- ROBERGE, P. R.; KLASSEN, R. D. 2000. **Electrochemical noise analysis for corrosivity assessment.** Corrosion, Paper No. 00281. NACE.
- COTTA, R.; COTTIS, R. 2007. **Methods for the visualization of electrochemical noise data.** Corrosion, Paper No. 07363. NACE.
- MACÁK, J. et al. 2006. **In situ electrochemical impedance noise and noise impedance measurements of corroding stainless steel in high temperature water.** Electrochimica Acta, Vol. 51, p. 3566-3577.
- WU, X. Q. et al. 2004. **Resistance of Mo-bearing stainless steels and Mo-bearing stainless-steel coating to naphthenic acid corrosion and erosion-corrosion.** Corrosion Science, Vol. 46, p. 1013-1032.
- GROYSMAN, A. et al. 2007. **Low temperature naphthenic acid corrosion study.** Corrosion, Paper No. 07569. NACE.
- WU, X. et al. 2004. **Erosion-corrosion of various oil-refining materials in naphthenic acid.** Wear, Vol. 256, p. 133-144.
- QU, D. R. et al. 2006. **High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media.** Corrosion Science, Vol. 48, p. 1960-1985.
- SLAVCHEVA, E.; SHONE, B.; TURNBULL, A. 1998. **Factors controlling naphthenic acid corrosion.** Corrosion, Paper No. 579. NACE.
- SALINAS-BRAVO, V. M.; PORCAYO-CALDERON, J.; GONZALEZ-RODRIGUEZ, J. G. 2006. **Corrosion monitoring using electrochemical noise and linear polarization resistance in fuel oil combustion gas environment.** Russian Journal of Electrochemistry, Vol. 42, No. 5, p. 560-565.
- GOELLNER, J. et al. 2001. **State-of-the-art of corrosion testing by using electrochemical noise measurements.** Materials Science, Vol. 34, No. 3, p. 509-519.

ANEXO A



ANEXO B

SIGMA-ALDRICH**SAFETY DATA SHEET**

according to Regulation (EC) No. 1907/2006

Version 3.0 Revision Date 24.08.2008

Print Date 11.08.2010

GENERIC EU MSDS - NO COUNTRY SPECIFIC DATA - NO OEL DATA

1. IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE/PREPARATION AND OF THE COMPANY/UNDERTAKING

Product name : Naphthenic acid

Product Number : 70340
Brand : Aldrich

Company : Sigma-Aldrich Brasil Ltda.
Av. das Nações Unidas, 23.043
04795-100 SÃO PAULO - SP
BRAZIL

Telephone : +551137323100
Fax : +551155229895
Emergency Phone # :

2. HAZARDS IDENTIFICATION

Risk advice to man and the environment
Irritating to eyes, respiratory system and skin. Toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment.

3. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

CAS-No.	EC-No.	Index-No.	Classification	Concentration
Naphthenic acids				
1338-24-5	215-662-8	-	Xi, N, R36/37/38 - R51/53	-

4. FIRST AID MEASURES

General advice
Consult a physician. Show this safety data sheet to the doctor in attendance.

If inhaled
If breathed in, move person into fresh air. If not breathing give artificial respiration. Consult a physician.

In case of skin contact
Wash off with soap and plenty of water. Consult a physician.

In case of eye contact
Rinse thoroughly with plenty of water for at least 15 minutes and consult a physician.

If swallowed
Never give anything by mouth to an unconscious person. Rinse mouth with water. Consult a physician.

5. FIRE-FIGHTING MEASURES

Suitable extinguishing media
Use water spray, alcohol-resistant foam, dry chemical or carbon dioxide.

Special protective equipment for fire-fighters
Wear self contained breathing apparatus for fire fighting if necessary.

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES**Personal precautions**

Use personal protective equipment. Avoid breathing vapors, mist or gas. Ensure adequate ventilation.

Environmental precautions

Prevent further leakage or spillage if safe to do so. Do not let product enter drains. Discharge into the environment must be avoided.

Methods for cleaning up

Soak up with inert absorbent material and dispose of as hazardous waste. Keep in suitable, closed containers for disposal.

7. HANDLING AND STORAGE**Handling**

Avoid contact with skin and eyes. Avoid inhalation of vapour or mist. Normal measures for preventive fire protection.

Storage

Store in cool place. Keep container tightly closed in a dry and well-ventilated place. Containers which are opened must be carefully resealed and kept upright to prevent leakage.

8. EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION**Personal protective equipment****Respiratory protection**

Where risk assessment shows air-purifying respirators are appropriate use a full-face respirator with multi-purpose combination (US) or type ABEK (EN 14387) respirator cartridges as a backup to engineering controls. If the respirator is the sole means of protection, use a full-face supplied air respirator. Use respirators and components tested and approved under appropriate government standards such as NIOSH (US) or CEN (EU).

Hand protection

The selected protective gloves have to satisfy the specifications of EU Directive 89/686/EEC and the standard EN 374 derived from it. Handle with gloves.

Eye protection

Safety glasses

Skin and body protection

Choose body protection according to the amount and concentration of the dangerous substance at the work place.

Hygiene measures

Handle in accordance with good industrial hygiene and safety practice. Wash hands before breaks and at the end of workday.

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES**Appearance**

Form liquid

Safety data

pH no data available

Melting point no data available

Boiling point 132 - 243 °C at 1.013 hPa

Flash point no data available

Ignition temperature no data available

Lower explosion limit no data available
 Upper explosion limit no data available
 Density 0,92 g/mL at 20 °C
 Water solubility no data available

10. STABILITY AND REACTIVITY

Storage stability
 Stable under recommended storage conditions.

11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

Acute toxicity

LD50 Oral - rat - 3.000 mg/kg

Remarks: Behavioral: Food intake (animal). Diarrhoea Gastrointestinal: Other changes.

Irritation and corrosion

no data available

Sensitisation

no data available

Chronic exposure

IARC: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as probable, possible or confirmed human carcinogen by IARC.

Potential Health Effects

Inhalation May be harmful if inhaled. Causes respiratory tract irritation.
Skin May be harmful if absorbed through skin. Causes skin irritation.
Eyes Causes eye irritation.
Ingestion May be harmful if swallowed.

Additional Information
 RTECS: QK8750000

12. ECOLOGICAL INFORMATION

Elimination information (persistence and degradability)

no data available

Ecotoxicity effects

Toxicity to fish LC50 - Lepomis macrochirus (Bluegill) - 5,6 - 7,1 mg/l - 96 h

Further information on ecology

Toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment.

13. DISPOSAL CONSIDERATIONS

Product

Observe all federal, state, and local environmental regulations. Contact a licensed professional waste disposal service to dispose of this material. Dissolve or mix the material with a combustible solvent and burn in a chemical incinerator equipped with an afterburner and scrubber.

Contaminated packaging

Dispose of as unused product.

14. TRANSPORT INFORMATION**ADR/RID**

UN-Number: 3082 Class: 9 Packing group: III
 Proper shipping name: ENVIRONMENTALLY HAZARDOUS SUBSTANCE, LIQUID, N.O.S. (Naphthenic acids)

IMDG

UN-Number: 3082 Class: 9 Packing group: III EMS-No: F-A, S-F
 Proper shipping name: ENVIRONMENTALLY HAZARDOUS SUBSTANCE, LIQUID, N.O.S. (Naphthenic acids)
 Marine pollutant: No

IATA

UN-Number: 3082 Class: 9 Packing group: III
 Proper shipping name: Environmentally hazardous substance, liquid n.o.s. (Naphthenic acids)

15. REGULATORY INFORMATION**Labelling according to EC Directives****Hazard symbols**

Xi	Irritant
N	Dangerous for the environment

R-phrases(s)

R36/37/38	Irritating to eyes, respiratory system and skin.
R51/53	Toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment.

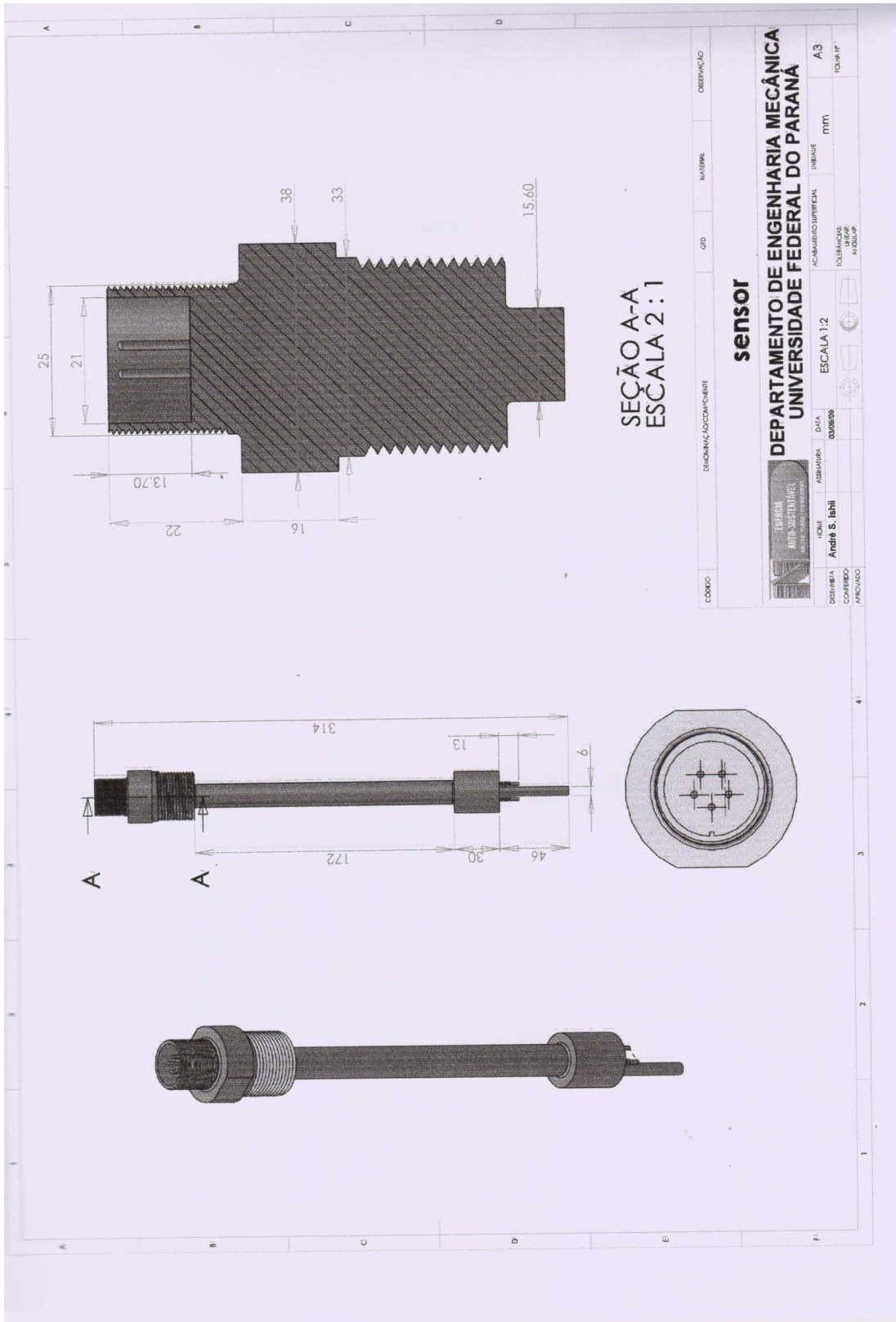
S-phrases(s)

S26	In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice.
S36	Wear suitable protective clothing.
S61	Avoid release to the environment. Refer to special instructions/ Safety data sheets.

16. OTHER INFORMATION**Further information**

Copyright 2008 Sigma-Aldrich Co. License granted to make unlimited paper copies for internal use only. The above information is believed to be correct but does not purport to be all inclusive and shall be used only as a guide. The information in this document is based on the present state of our knowledge and is applicable to the product with regard to appropriate safety precautions. It does not represent any guarantee of the properties of the product. Sigma-Aldrich Co., shall not be held liable for any damage resulting from handling or from contact with the above product. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

ANEXO C



CODIGO	DESCRIÇÃO/CONTENHENTE	QTD	MATERIAL	OBSERVAÇÃO
	sensor			
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ				
DESIGNAÇÃO	PROFESSOR	DATA	ESCALA	INSCRIÇÃO
CONTENHENTE	André S. Ishii	08/08/2010	ESCALA 1:2	A3
PROFESSOR			TOLERÂNCIAS	1000000
			ACABAMENTO SUPERFICIAL	mm
			INSCRIÇÃO	