

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FERNANDA HASS

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO NÚMERO DA ACIDEZ NAFTÊNICA E DA
TEMPERATURA NO COMPORTAMENTO CORROSIVO EM AÇO AISI 316
UTILIZANDO TÉCNICA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO

CURITIBA

2013

FERNANDA HASS

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO NÚMERO DA ACIDEZ NAFTÊNICA E DA
TEMPERATURA NO COMPORTAMENTO CORROSIVO EM AÇO AISI 316
UTILIZANDO TÉCNICA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, área de Ciência e Tecnologia de Filmes Finos, Superfícies e Interfaces; como requisito parcial á obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materias.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

CURITIBA

2013

H353a

Hass, Fernanda

Avaliação da influência do número da acidez naftênica e da temperatura no comportamento corrosivo em aço AISI 316 utilizando técnica de ruído eletroquímico / Fernanda Hass . – Curitiba, 2013.

96f. : il. [algumas color.], tab.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2013.

Orientador: Haroldo de Araújo Ponte

Bibliografia: p. 86-89.

1. Corrosão eletrolítica. 2. Aço -- Corrosão. 3. Ruído - Medição.

I. Ponte, Haroldo de Araújo. II. Universidade Federal do Paraná.

III. Título.

CDD: 620.11223

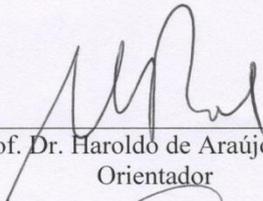


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

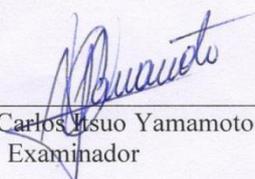
RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos dezesseis dias do mês de outubro de 2013, na Sala de Reuniões do PROMINP - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima quinquagésima sétima defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte (UFPR), Carlos Itsuo Yamamoto (UFPR), Rodnei Bertazzoli (UNICAMP). Às 08:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **FERNANDA HASS** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO NÚMERO DE ACIDEZ NAFTÊNICA E DA TEMPERATURA NO COMPORTAMENTO CORROSIVO DE AÇO AISI 316 UTILIZANDO TÉCNICA DE RÚIDO ELETROQUÍMICO”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

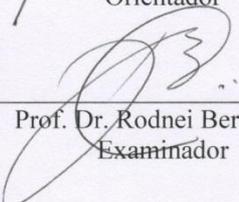
Curitiba, 16 de outubro de 2013.



Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte
Orientador



Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto
Examinador



Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli
Examinador

Aos meus pais, Carlos e Mirian, pelo incentivo sempre.

A Mayla, companheira de todas as horas.

A minha família pelo apoio.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Haroldo Araújo Ponte e Alysson Nunes Diógenes pela orientação e incentivo.

Aos colegas do Grupo de Eletroquímica Aplicada pelo apoio na realização deste projeto, amizade e companheirismo.

A Agência Nacional de Petróleo, a Petrobrás e o PRH 24 pelo apoio Financeiro.

“A mente que se abre a uma nova idéia
jamais voltará ao seu tamanho original.”
Albert Einstein

RESUMO

O controle da corrosão naftênica é um dos maiores desafios das refinarias que processam petróleos pesados. Seu monitoramento visa à avaliação da efetividade do programa de controle da corrosão e o estabelecimento de limites operacionais, além de fornecer alarmes de mudança do comportamento corrosivo, proporcionando informações para ajuste do programa. Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos em busca de informações sobre os parâmetros operacionais críticos e de metodologias de monitoramento, porém poucos propiciam um controle “online” preditivo e pró-ativo do processo corrosivo.

Frente à necessidade de tornar os métodos de controle “online” mais adequados a realidade industrial, este trabalho propõe a consolidação do uso do Ruído Eletroquímico (RE) como ferramenta de reavaliação de parâmetros de controle e de monitoramento da corrosão por ácidos naftênicos.

Em laboratório, avaliou-se o comportamento do aço AISI 316 em solução de óleo mineral e ácidos naftênicos. As variáveis estudadas foram o número de acidez total (0,5 mg KOH/g, 1,5 mg KOH/g e 2,5 mg KOH/g) e a temperatura da solução (ambiente, 65 °C, 120 °C e 200 °C). Nestas condições, a técnica de RE demonstrou ser eficiente para o monitoramento da corrosão naftênica.

Palavras-chave: Corrosão Naftênica, Ruído Eletroquímico

ABSTRACT

The naphthenic corrosion control is a challenge in refineries that process heavy oils. Its monitoring aims the evaluation of the corrosion control program effectiveness and the establishment of operational limits. Moreover, it must provide the corrosion rate of process compartments in order to allow a corrosion mitigation planning. Many researches have been developed in search of both information about the critic operational parameters and methodologies of corrosion monitoring, but few works propitiate a predictive and proactive online control of the corrosive process.

With the necessity to improve the online control methodologies to the industrial conditions, this research proposes to consolidate the Electrochemical Noise (EN) as a tool to evaluate the control parameters and naphthenic corrosion monitoring.

In laboratory, AISI steel 316 compartment was evaluated in a mineral oil solution with naphthenic. It was studied the influence of total acid number (0,5 mg KOH/g, 1,5 mg KOH/g e 2,5 mg KOH/g) and the solution temperature (room, 65 °C, 120 °C and 200 °C) at the corrosion rate. For these conditions, the EN technique seems to be an efficient monitoring technique for naphthenic corrosion rate detection.

Keywords: Naphthenic Corrosion, Electrochemical Noise.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema do processo de refino de petróleo (SLAVCHEVA, 1999).	20
Figura 2- Estrutura geral do Ácido Naftênico. (ADAPTADA KIRK-OTHMER - 1984).....	21
Figura 3 - Estrutura de alguns tipos de Ácido Naftênico (CLEMENTE, 2005). .	22
Figura 4 - Taxa de corrosão vs. NAT e temperatura para Ferro Carbono (SLAVCHEVA, 1999).....	26
Figura 5 - Taxa de corrosão vs. Número de carbonos na cadeia do ácido (SLAVCHEVA, 1998).....	29
Figura 6 - Aços inoxidáveis da série 300 (PANASSIAN, 1993).....	30
Figura 7 - Possível mecanismo de passivação e/ou ativação da corrosão naftênica (KANE et al., 2002).....	33
Figura 8 - Desenho representativo do mecanismo da corrosão naftênica (KANE et al., 2002).....	33
Figura 9 - Curvas de polarização anódica (ia) e catódica (ic) num diagrama de densidades de corrente absolutas. E_e = potencial de equilíbrio (WOLYNEC, 2003).....	36
Figura 10 - Curvas de polarização anódica (ia) e catódica (ic) num diagrama monologarítmico. E_e : potencial de equilíbrio e i_0 : densidade de corrente de troca (WOLYNEC, 2003).....	37
Figura 11 - (a) ■ região catódica; (b) ■ região anódica; (c) ■ potencial e corrente de equilíbrio – Curva experimental.	38
Figura 12 - Exemplo de curva típica de ruído eletroquímico durante o processo de corrosão por pite (FÓFANO et al. 2007).	45
Figura 13 - Gráfico Rn versus fn (círculos abertos correspondem à inibição/passivação, quadrados correspondem à corrosão generalizada, e as cruzes correspondem à corrosão generalizada) (COTTIS, 2004).....	48
Figura 14 - Reator eletroquímico e sistema de controle de aquecimento.....	50
Figura 15 - (a) Eletrodos de teste em aço AISI 316; (b) sonda de contato com o interior do reator.....	51
Figura 16 - (a) Potenciostato MQPG-01 (PMQ 01) Microquímica; (b) Potenciostato/Galvanostato Voltalab 10 (PGZ 100).	54
Figura 17 - Potenciostato/Galvanostato/ ZRA Reference 600 da Gamry	

Instruments.	55
Figura 18 - Esquema da região de ionização gerada na interface do feixe de elétrons com a superfície (DUARTE, et al. 2003).	56
Figura 19 - Voltametria (NAT 0,5 mgKOH/g, 25 °C) Log i vs. E.	59
Figura 20 - Dados filtrados da voltametria (NAT 0,5 mgKOH/g, 25 °C) Log i vs. E.	60
Figura 21 - Voltametria (NAT 0,5 mgKOH/g, 65 °C) Log i vs. E.	61
Figura 22 - Voltametria (NAT 1,5 mgKOH/g, 25 °C) Log i vs. E.	61
Figura 23 - Voltametria (NAT 1,5 mgKOH/g, 65 °C) Log i vs. E.	62
Figura 24 - Voltametria (NAT 0,5 mgKOH/g, 25 °C) Log i vs. E.	63
Figura 25 - Dados filtrados da Voltametria (NAT 0,5 mgKOH/g, 65 °C) Log i vs. E.	63
Figura 26 - Dados filtrados da Voltametria (NAT 1,5 mgKOH/g, 25 °C) Log i vs. E.	64
Figura 27 - Dados filtrados da Voltametria (NAT 1,5 mgKOH/g, 65 °C) Log i vs. E.	64
Figura 28 - Resistência vs. Frequência para NAT 0,5 mgKOH/g a 25 °C (1) e (2).	66
Figura 29 - Resistência vs. Frequência para NAT 0,5 mgKOH/g a 25 °C.	67
Figura 30 - Resistência vs. Frequência para NAT 0,5 mgKOH/g a 65 °C.	68
Figura 31 - Resistência vs. Frequência para NAT 0,5 mgKOH/g a 65 °C.	68
Figura 32 - Resistência vs. Frequência para NAT 0,5 mgKOH/g a 120 °C.	69
Figura 33 - Resistência vs. Frequência para NAT 0,5 mgKOH/g a 120 °C.	70
Figura 34 - Comparação do efeito da variação da Temperatura para NAT 0,5 mgKOH/g.	71
Figura 35 - Resistência vs. Frequência para NAT 1,5 mgKOH/g a 25 °C.	72
Figura 36 - Resistência vs. Frequência para NAT 1,5 mgKOH/g a 25 °C.	72
Figura 37 - Resistência vs. Frequência para NAT 1,5 mgKOH/g a 65 °C.	73
Figura 38 - Resistência vs. Frequência para NAT 1,5 mgKOH/g a 65 °C.	74
Figura 39 - Resistência vs. Frequência para NAT 1,5 mgKOH/g a 120 °C.	74
Figura 40 - Resistência vs. Frequência para NAT 1,5 mgKOH/g a 120 °C.	75
Figura 41 - Comparação do efeito da variação da Temperatura para NAT 1,5 mgKOH/g.	76
Figura 42 - Resistência vs. Frequência para NAT 2,5 mgKOH/g a 120 °C.	77

Figura 43 - Resistência vs. Frequência para NAT 2,5 mgKOH/g a 120 °C.	77
Figura 44 - Comparação do efeito da variação do NAT sob temperatura constante (120 °C).....	78
Figura 45 - Resistência vs. Frequência para NAT 1,5 mgKOH/g a 200 °C.	79
Figura 46 - Comparação do comportamento do aço AISI 316 em meio de NAT 0,5 a 25 °C e NAT 1,5 a 200 °C.	80
Figura 47 - Micrografia obtida de amostra de eletrodo “virgem”.....	81
Figura 48 - Micrografia obtida de amostra exposta a solução de óleo mineral e ácido naftênico a 120 °C – 0,5 mgKOH/g.....	82
Figura 49 - Micrografia obtida de amostra exposta a solução de óleo mineral e ácido naftênico a 120 °C – 1,5 mgKOH/g.....	83
Figura 50 - Micrografia obtida de amostra exposta a solução de óleo mineral e ácido naftênico a 120 °C – 2,5 mgKOH/g.....	83
Figura 51 - Micrografia obtida de amostra exposta a solução de óleo mineral e ácido naftênico a 120 °C – 2,5 mgKOH/g.....	84

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVO	17
2.1 Objetivo Geral	17
2.2 Objetivos Específicos.....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1 Petróleo.....	18
3.1.1 Composição e Classificação do Petróleo.....	18
3.2 Refino do Petróleo	19
3.3 Ácidos Naftênicos	21
3.4 Corrosão em Refinarias de Petróleo.....	22
3.5 Corrosão por Ácidos Naftênicos	24
3.5.1 Influência da Temperatura.....	24
3.5.2 Acidez dos Ácidos Naftênicos	25
3.5.3 Influência da Velocidade do Fluxo.....	27
3.5.4 Presença de Enxofre	28
3.5.5 Tipo do Ácido Naftênico	28
3.6 Características Do Aço AISI 316.....	30
3.7 Mecanismo De Corrosão Por Ácidos Naftênicos	31
3.8 Técnicas Eletroquímicas Aplicadas No Monitoramento De Corrosão.....	34
3.8.1 Técnicas Derivadas da Curva de Polarização.....	34
3.8.2 Extrapolação de Tafel e Resistência de Polarização Linear.....	37
3.9 Ruído Eletroquímico	40
3.9.1 Sobre a Técnica de Ruído Eletroquímico	41
3.9.2 Ruído Eletroquímico de Potencial (REP).....	43

3.9.3 Ruído Eletroquímico de Corrente (REC)	43
3.9.4 Análise dos Sinais do Ruído Eletroquímico.....	44
3.9.5 Resistência de Ruído	45
3.9.6 Processo Shot-Noise.....	46
4. MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1 Reator Eletroquímico	49
4.2 Eletrodos de Trabalho.....	50
4.5 Registro dos Dados Obtidos das Análises.....	53
4.6 Medidas Eletroquímicas.....	54
4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura	55
4.8 Cronograma das Análises.....	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1 Resultados das Voltometrias	59
5.2 Resultados do Ruído Eletroquímico.....	65
5.3 Resultados do MEV	81
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	85
6.1 Conclusões	85
6.2 Sugestões	85
7. PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA DESTE TRABALHO	86
7.1 Trabalhos publicados em anais de congresso	86
7.2 Artigo Publicado em Periódico	86
8. REFERÊNCIAS.....	87
ANEXO A	91
ANEXO B	92
ANEXO C	93

1. INTRODUÇÃO

De uma forma geral, a corrosão é definida como a deterioração do material, causada pelo meio, sendo que este material pode ser metálico, plástico, cerâmico, etc. No caso dos materiais metálicos, tem-se a chamada corrosão metálica, ou seja, a transformação do metal ou liga metálica por sua interação química ou eletroquímica com o meio, gerando produtos de corrosão (PANOSSIAN, 1993).

Estima-se que um quinto da produção mundial de aço é destinado a repor perdas causadas pela corrosão. Este fato só reforça a suspeita de que a corrosão é um dos maiores problemas enfrentados pelas indústrias. Estudos em diferentes países têm chegado a conclusões parecidas, que mostram que cerca de 3% a 4% do PNB são dispendidos com gastos associados à corrosão. As perdas econômicas por corrosão diretas ou indiretas do setor de produção, transmissão e distribuição elétrica no EUA chegam a um valor estimado de 276 bilhões de dólares, sendo que 15-30% deste valor poderiam ser economizados caso tivessem sido aplicados os conhecimentos tecnológicos para combate à corrosão (GERHARDUS et al., 2001).

Portanto, a corrosão tornou-se um dos assuntos mais preocupantes e de maior interesse na indústria de petróleo.

As diversas unidades de refinaria do mundo processam óleos cada vez mais ácidos, e um dos responsáveis pela acidez destes óleos é a presença em grandes concentrações do ácido naftênico (AN). Estes ácidos causam a chamada corrosão naftênica durante o processo de refino do petróleo (GUTZEIT, 1977).

A indústria de petróleo tem visto uma tendência para o processamento de óleos mais ácidos desde início de 1990, o que aumenta o potencial para ocorrência de problemas de corrosão (GROYSMAN, 2007). Mas este tipo de corrosão já é um problema há muito tempo para as refinarias, desde a década de 1930, problemas com corrosão por ácido naftênico foram identificados em refinarias dos Estados Unidos (GUTZEIT, 1977).

Estudos indicam que as torres de destilação, tubulações, e equipamentos de manuseio do óleo cru, diesel leve, gasóleo pesado, resíduos atmosféricos, frações leves e pesadas de gasóleo, que operam em

temperaturas acima de 200 °C são possíveis áreas de corrosão por ácidos naftênicos (GROYSMAN, 2007).

Existem algumas variáveis que podem implicar diretamente na ocorrência do fenômeno de corrosão por ácidos naftênicos (CAN), como por exemplo a temperatura, o tipo do ácido, a presença de outros contaminantes no petróleo, metalurgia, como também a velocidade do fluxo do fluido (SLAVCHEVA, 1999).

Conhecendo melhor os fundamentos da corrosão por ácidos naftênicos é possível identificar o potencial de corrosão do óleo cru a ser processado. Desta forma, no caso de refinarias projetadas com equipamentos construídos com material de menor resistência a esse tipo de corrosão lhe é permitido a seleção do tipo do óleo a ser processado sem se preocupar com maiores danos.

Para minimizar os danos causados pela corrosão, tem-se intensificado os estudos de técnicas capazes de monitorar e avaliar o comportamento de um metal em meio corrosivo. A escolha da técnica a ser utilizada para realizar o monitoramento depende da compatibilidade do meio corrosivo, do tempo de resposta desejado e da capacidade de detecção do ataque (uniforme, localizada, etc.).

Uma recente técnica de estudo no meio científico, e que quando bem estabelecida, pode ajudar no monitoramento de processos corrosivos em tempo real, é a técnica de ruído eletroquímico.

2. OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

O principal objetivo desse trabalho é avaliar a corrosão naftênica em aço AISI 316 aplicando a técnica de ruído eletroquímico.

2.2 Objetivos Específicos

Avaliar o comportamento eletroquímico do aço AISI 316 em meio contendo diferentes concentrações de ácido naftênico sob condição de fluido estático, variando a temperatura.

A montagem e operacionalização de uma unidade experimental, que permita a simulação do processo de corrosão por ácidos naftênicos em fluido estático.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Petróleo

O petróleo é de origem fóssil, resultado da decomposição de animais e vegetais. Essa matéria orgânica é sintetizada por organismos vivos e, depositada e acumulada em bacias sedimentares (CAMPOS, 2005). Os estágios da formação do petróleo – diagênese, catagênese, metagênese e metamorfismo, ocorrem de forma semelhante em todas as rochas de formação, mas os parâmetros desta formação, como a natureza da matéria orgânica, tempo e temperatura, são variáveis que influenciam o tipo de óleo formado, podendo seus constituintes encontrar-se em proporções variadas e características bem distintas, tornando os óleos diferentes pela sua viscosidade, acidez, teor de enxofre, cor, etc (TISSOT, 1984).

3.1.1 Composição e Classificação do Petróleo

Antes do refino, o petróleo é conhecido como óleo cru, e é constituído basicamente por hidrocarbonetos e também contém apreciável quantidade de constituintes que possuem enxofre, nitrogênio, oxigênio e alguns metais.

Thomas (2001) descreveu formas de classificar os constituintes do petróleo. Os hidrocarbonetos presentes no petróleo podem ser classificados segundo sua estrutura como saturados (alcanos e parafinas), insaturados (olefinas) e aromáticos (arenos).

De uma forma geral podemos classificar os hidrocarbonetos da seguinte forma:

- a) Hidrocarbonetos parafínicos normais;
- b) Hidrocarbonetos parafínicos ramificados;
- c) Hidrocarbonetos parafínicos cíclicos (na indústria de petróleo são conhecidos como naftênicos);
- d) Hidrocarbonetos insaturados;
- e) Hidrocarbonetos aromáticos.

Os constituintes que contêm enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais, são considerados como impurezas, e podem ser classificados como:

- a) Compostos sulfurados;
- b) Compostos nitrogenados;
- c) Compostos oxigenados;
- d) Resinas e asfaltenos;
- e) Compostos metálicos.

A tabela 1 apresenta a composição química de um petróleo comum:

Parafinas normais	14%
Parafinas ramificadas	16%
Parafinas cíclicas (naftênicas)	30%
Aromáticos	30%
Resinas e asfaltenos	10%

Tabela 1 – Composição química de um petróleo típico (THOMAS, 2001).

É importante salientar que o enxofre é o terceiro elemento mais abundante encontrado no petróleo, presente no petróleo na forma de sulfetos, polissulfetos, gás sulfídrico, entre outras.

De acordo com seus constituintes, o petróleo pode ser classificado como:

- a) Classe parafínica (75% ou mais de parafinas)
- b) Classe parafínica-naftênica (50-70% parafinas, >20% de naftênicos)
- c) Classe naftênica (>70% naftênicos)
- d) Classe aromática intermediária (>50% de hidrocarbonetos aromáticos)
- e) Classe aromático-naftênica (>35% de naftênicos)
- f) Classe aromático-asfáltica (>35% de asfaltenos e resinas)

3.2 Refino do Petróleo

O óleo cru não tem muita aplicação comercial, sendo necessário realizar

o refino do petróleo. O refino trata da separação do óleo bruto em diversas frações, agregando mais valor aos produtos finais destes processos de separação e são mais facilmente comercializados.

O processo de refino é extremamente complexo, compreendendo a passagem do óleo por diversas etapas em unidades de separação, conversão e tratamento (CARDOSO, 2005).

O arranjo da unidade de processo do petróleo depende do tipo de óleo a ser processado e do tipo de produto que pretende se obter ao final.

A separação, a conversão e o tratamento são etapas básicas do refino do petróleo.

O processo de separação é realizado em duas etapas: destilação atmosférica e destilação à vácuo. A maior ocorrência de danos por corrosão por ácidos naftênicos é justamente nestas etapas, principalmente nas colunas da torre de destilação atmosférica, bem como nas tubulações de saída do processo, devida às altas temperaturas de operação (CARDOSO, 2005).

A figura 1 mostra esquematicamente o arranjo da destilação atmosférica, e os produtos desta separação.

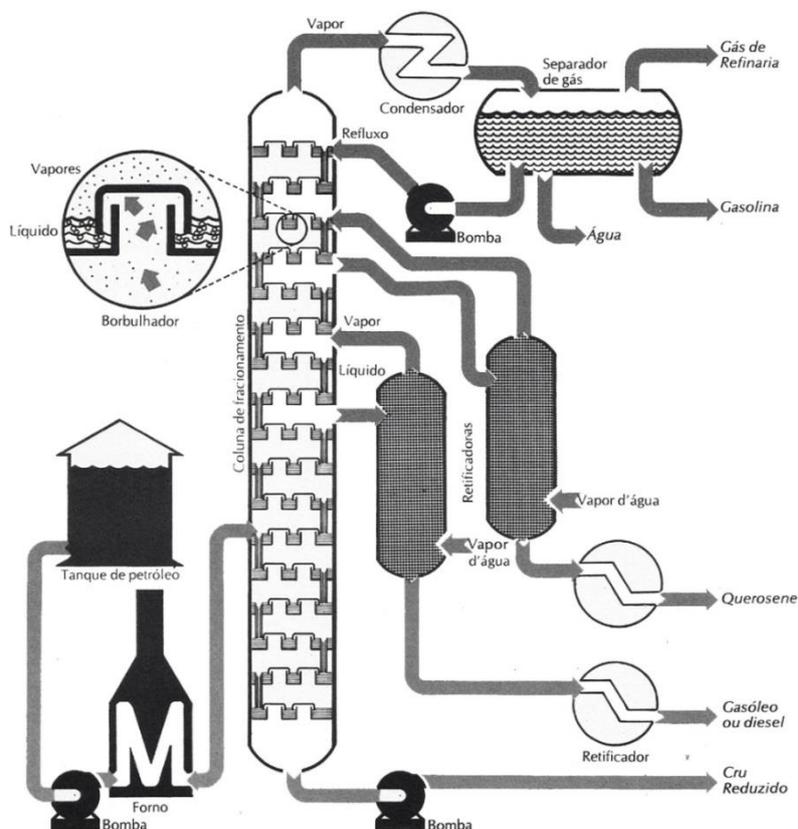


Figura 1 – Esquema do processo de refino de petróleo (SLAVCHEVA, 1999).

3.3 Ácidos Naftênicos

Dentre os vários problemas com corrosão em refinarias de petróleo, temos a chamada corrosão naftênica, causada pela ativação do ácido naftênico em altas temperaturas durante o processo de refino do petróleo.

A presença de ácidos carboxílicos no óleo, incluindo os ácidos naftênicos é resultado da degradação térmica ou da biodegradação bacteriana durante a formação do petróleo. A degradação ocorre pelo ataque preferencialmente da cadeia parafínica, resultando em compostos com anéis naftênicos e aromáticos, de cadeia mais curta (CLEMENTE, 2005).

Estes ácidos estão presentes em diversos óleos crus de diferentes regiões do mundo, como por exemplo, em óleos provenientes da Califórnia, Rússia, China, e o Leste Europeu. As fontes de petróleo da América do Sul, incluindo o óleo brasileiro, estão entre as mais ácidas do mundo (SLAVCHEVA, 2001).

Os ácidos naftênicos são identificados como ácidos carboxílicos, que podem ser acíclicos ou cicloalifáticos alquil-substituídos (CAMPOS, 2005). Uma forma de representar a estrutura do ácido é mostrada na figura 2, onde m representa o número de unidades de CH₂, p é o número de anéis e R a cadeia alquílica ligada ao anel (KIRK-OTHMER, 1984).

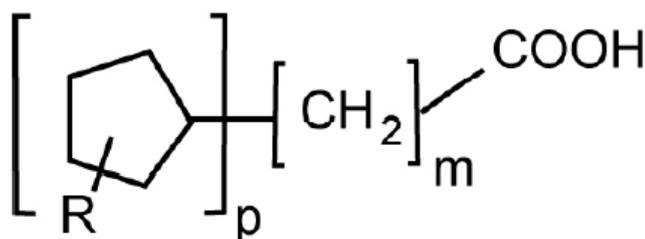


Figura 2- Estrutura geral do Ácido Naftênico. (ADAPTADA KIRK-OTHMER -1984)

Também tem como fórmula geral $R(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, onde o R é usualmente um anel de ciclopentano, e sua fórmula empírica $\text{C}_n\text{H}_{2n+z}\text{O}_2$ 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 no composto, resultante da formação do anel, e seu valor absoluto dividido por dois fornece o número de anéis do composto. Tais anéis podem ser fundidos ou ligados

através de uma ponte (CLEMENTE, 2005).

Estes ácidos podem conter mais de um anel em sua estrutura, podendo ser bicíclicos ($12 < n < 20$), tricíclicos ($n > 20$) e também policíclicos [8], e portanto possuem maior peso molecular. Possuem temperatura de ebulição variando entre 177 e 343 °C (CAMPOS, 2005).

Na figura 3, observam-se algumas estruturas químicas de ácidos naftênicos (CLEMENTE, 2005).

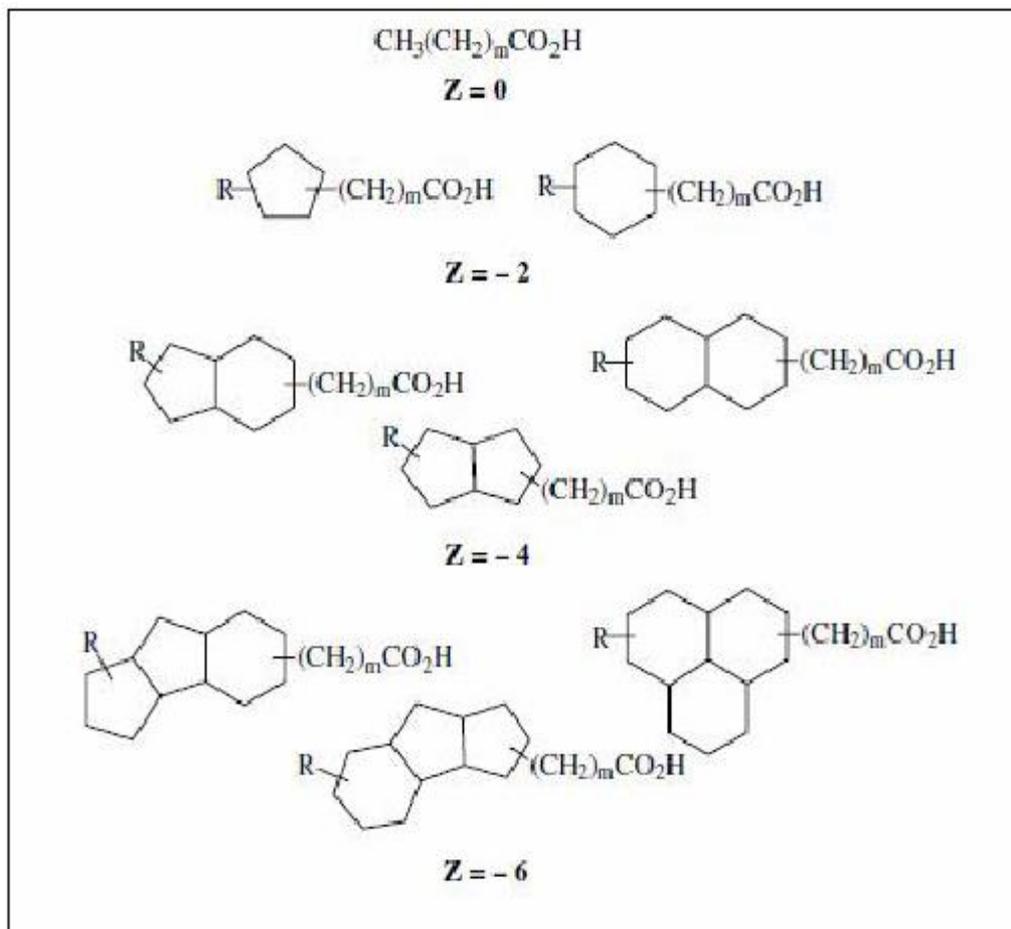


Figura 3 - Estrutura de alguns tipos de Ácido Naftênico (CLEMENTE, 2005).

O ácido naftênico está contido em diversas frações da destilação do óleo cru, como o querosene, gasóleo, naftas pesadas, e óleos lubrificantes leves (JAYARAMAN, 1986).

3.4 Corrosão em Refinarias de Petróleo

A corrosão pode ser encontrada em diversos pontos em uma planta de

refinaria de petróleo, e as causas desta corrosão também são distintas. Ferreira et al. (2002) apontam as formas de corrosão que podem ocorrer durante o processo de refino.

Esta corrosão pode ocorrer externamente, dentre as quais podemos destacar:

- Corrosão atmosférica: Causada pela umidade relativa, substâncias poluentes, fatores climáticos.

- Corrosão sob isolamento no aço carbono: Ocorre nas linhas de gás de combustível, vaso de sal para remoção de água e diesel.

- Corrosão sob tensão do aço inox (série 300) por cloretos de isolamento: Causada pelo isolamento com alto teor de cloretos e/ou baixo teor de silicatos, temperatura maior que 80 °C, oxigênio e água, aço inox com tensão residual.

Há também casos onde a corrosão ocorra nas unidades de destilação:

- Corrosão pela hidrólise de cloretos: Ocorre na bateria de pré-aquecimento (destilação) e no topo das torres.

- Corrosão sob tensão do aço inox (série 300) por cloretos do óleo: ocorre em toda bateria (destilação) até os permutadores da 2ª fase da bateria de pré-aquecimento (petróleo/GOP). Pode ser influenciada pela temperatura, tipo do aço inox, e quantidade de cloretos.

- Corrosão por composto de enxofre: causada por compostos de enxofre gerados ou dissolvidos nas correntes de resíduo de vácuo do processo de destilação.

- Corrosão pela soda: eventualmente ocorre corrosão sob tensão no aço carbono provocado pelo excesso de soda.

- Corrosão pelo inibidor de corrosão: quando o inibidor é injetado em altas concentrações pode agravar a corrosão.

- Corrosão por composto de enxofre: durante o craqueamento térmico composto enxofre podem causar corrosão dependendo do material do equipamento.

- Empolamento por hidrogênio: compostos de hidrogênio migram para o interior do metal e se alojam nas pontas das trincas.

- Corrosão por ácidos naftênicos: compostos de ácidos naftênicos constituintes do óleo causam sérios danos na unidade de destilação.

3.5 Corrosão por Ácidos Naftênicos

O fenômeno de corrosão por ácidos naftênicos não é completamente compreendido porque muitos fatores influenciam a corrosão, e a interação entre esses fatores é extremamente complexa. Dos diversos fatores que podem influenciar a corrosão por Ácidos Naftênicos, podemos citar a interferência da temperatura, tipo do óleo cru, tipo dos ácidos que acabam influenciando a acidez total do óleo, concentração de enxofre e nitrogênio no óleo, velocidade do fluido, metalurgia do material e o tempo (Wu, 2004).

Esta seção mostra como estes parâmetros afetam a ocorrência e a taxa de corrosão.

3.5.1 Influência da Temperatura

Os pontos de maior ocorrência de corrosão por ácidos naftênicos são principalmente em unidades de destilação de cru e a vácuo, e ocorre com menos frequência em unidades de operações de craqueamento catalítico e térmico. Isso é ocorrência das altas temperaturas de trabalho nestas unidades.

O produto de fundo da coluna de destilação atmosférica que processa o óleo é responsável em grande parte por este tipo de corrosão.

Com relação à influência da temperatura, a corrosão por ácidos naftênicos ocorre nos aços carbono, aços de baixa liga, aços AISI 410 e austeníticos AISI 316 na faixa de temperatura de 220 °C a 400 °C, faixa de temperatura de ebulição do ácido naftênico (SLAVCHEVA, 1999).

Em temperaturas inferiores a 200 °C a corrosão não é significativa, não descartando a hipótese da ocorrência mesmo em temperaturas inferiores, dependendo das condições do meio. Recentemente alguns estudos comprovaram a alta corrosividade de frações ácidas de querosene em temperaturas inferiores a 200 °C. Tradicionalmente, a corrosão por ácido naftênico não é pronunciada em frações mais leves que o diesel em colunas de destilação atmosférica, portanto, estes casos são considerados como “corrosão naftênica em baixas temperaturas” (GROYSMAN, 2007).

O aumento da taxa de corrosão se dá com o aumento da temperatura.

Acima de 260 °C os ácidos se vaporizam parcialmente dependendo da pressão e do tipo do óleo processado. Esta vaporização diminui a quantidade de ácido no líquido, mas contra balança um aumento na tendência de corrosão devido ao aumento de temperatura (LAREDO, 2004).

À medida que a temperatura aumenta, a tendência é que estes ácidos comecem a se decompor, em uma temperatura de aproximadamente 400 °C. A corrosão atinge um máximo a 370 °C e após a decomposição, os ácidos se tornam componentes neutros (SLAVCHEVA, 1999).

Acredita-se que o aumento na taxa de corrosão em temperaturas superiores a 380 °C se deva ao fato da presença de componentes de enxofre presentes no óleo que se tornam corrosivos nestas condições de operação (YEPEZ, 2005).

Quando o ácido muda de fase, condensando-se sobre o metal, o ataque é aparentemente mais acentuado, produzindo sulcos característicos que distingue este tipo de corrosão do ataque sulfúrico a altas temperaturas. Isto indica que a corrosão é mais pronunciada em temperaturas um pouco inferiores ao ponto de condensação do ácido (LAREDO, 2004).

3.5.2 Acidez dos Ácidos Naftênicos

Existe outro parâmetro muito relevante quando se trata de corrosão naftênica. Os ácidos naftênicos são responsáveis pela acidez total do petróleo. A medida de acidez total do petróleo é realizada pela dissolução de uma amostra do óleo em um solvente, titulada com uma solução alcoólica de hidróxido, até o ponto em que os ácidos da amostra são neutralizados. Em outros termos, é a relação da quantidade em miligramas de KOH consumidos para neutralizar os ácidos por grama de óleo titulado (mgKOH/góleo) (SLAVCHEVA, 1999). Este ponto final é chamado de número de acidez total (NAT) ou número de neutralização (NN).

O procedimento para determinar o número de acidez total do óleo segue as normas ASTM D-974 e a ASTM D-664. Os dois métodos, tanto da ASTM D-974 que é um método colorimétrico, como a ASTM D-664 que é método potenciométrico, medem a quantidade de todos os tipos de ácidos presentes

na amostra, podendo ser ácidos naftênicos, inorgânicos ou graxos.

O método potenciométrico apresenta valores de 30 a 80% maiores que o método colorimétrico.

O petróleo é considerado ácido com valores de NAT a 0,5 mgKOH/gcru (DERUNGS, 1956). Nessa faixa de NAT há ocorrência de corrosão por ácidos naftênicos dependendo da temperatura de operação, resultante da vaporização dos ácidos naftênicos e posterior condensação sobre a superfície do equipamento (LAREDO, 2004).

JAYARAMAN (1986) afirma que alguns tipos de petróleo tem a ativação do ácido naftênico em NAT na faixa de 0,3 mgKOH/gcru. A REPLAN registrou casos de corrosão naftênica nestas condições (PAIVA, 2007).

Porém a corrosão naftênica é mais pronunciada entre 1,5 e 2,0 mgKOH/gcru. Acima de 1,5 mgKOH/gcru a taxa de corrosão normalmente varia linearmente com o NAT, podendo haver exceções (SLAVCHEVA, 1999).

Diversos trabalhos tentam correlacionar a taxa de corrosão com valores de NAT. Estes trabalhos mostram que o aumento do valor de NAT acarretam em um aumento na taxa de corrosão, como indicado no caso do ferro carbono na figura 4 (SLAVCHEVA, 1999).

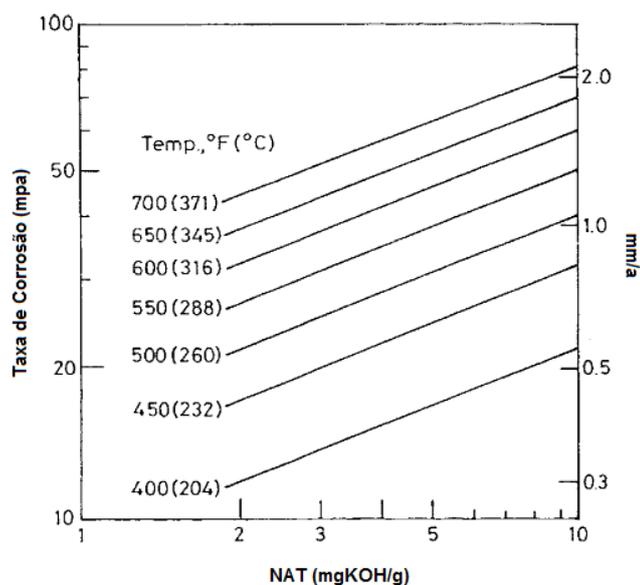


Figura 4 - Taxa de corrosão vs. NAT e temperatura para Ferro Carbono (SLAVCHEVA, 1999).

Como já dito, o método para determinar o número de acidez total do óleo

mede a acidez de diversos ácidos presentes na amostra. Isto acaba tornando difícil correlacionar a taxa de corrosão por ácidos naftênicos e o NAT. Tendo em vista isto, a Petrobrás criou uma metodologia para determinar o Número de Acidez Naftênica – NAN.

Esse valor é determinado através da equação 1:

$$NAN = \frac{2 C_T \cdot IAT_{NA}}{1000 W} \quad (1)$$

Este método consiste na extração, por absorção, dos ácidos naftênicos presentes na amostra, seguida da medida do extrato por meio de espectroscopia de infravermelho.

Onde:

C_T : é a concentração total mássica dos ácidos naftênicos

IAT_{NA} : o número de acidez total da amostra usada como padrão;

W : é a massa da amostra.

3.5.3 Influência da Velocidade do Fluxo

Outro fator que influencia o ataque naftênico é a velocidade do fluxo. Sabe-se que o produto da reação da corrosão naftênica é extremamente solúvel em óleo, e quando há a incidência de fluxo no sistema, este produto é facilmente removido da superfície do metal, tornando-a lisa e livre de qualquer filme de proteção que possa ser formado (WU, 2004).

Na prática a influência da velocidade e da turbulência é que torna a corrosão por ácidos naftênicos mais severa em áreas de alta turbulência, como derivações, cotovelos e bombas. Altas velocidades e turbulência podem acelerar este tipo de corrosão. No entanto, o efeito não é pronunciado em colunas de destilação, trocadores de calor e tubulações que transferem líquidos. A velocidade tem um efeito marcante na corrosão de tubos de fornos e linhas de transferência devido à turbulência provocada pelo fluxo bifásico (líquido/vapor) (SLAVCHEVA, 1998).

3.5.4 Presença de Enxofre

A quantidade total de enxofre presente no óleo cru não interfere na sua reatividade, porém a presença de enxofre pode agir como catalisador, inibidor ou até mesmo ser inerte no processo de corrosão naftênica (KANE, 2002).

Estes compostos sulfurados quando presentes no petróleo juntamente com os ácidos naftênicos, têm um efeito que envolve redução por prótons gerados no processo corrosivo. Durante o processo de corrosão, se um dos produtos da redução for o H_2S , uma camada protetora de FeS é formada, a qual pode prevenir ataques naftênicos. Porém, quando o produto da reação de redução for H_2O , a dissociação do ácido é intensificada, promovendo uma corrosão mais pronunciada (LAREDO, 2004).

3.5.5 Tipo do Ácido Naftênico

A corrosão ácida em equipamentos que processam óleo cru geralmente ocorre em NAT superior a 0,5 mg KOH/g. Porém um estudo realizado com crus provenientes da Indonésia e Nigéria indicaram a presença de uma corrosão mais acentuada com óleos com valores de NAT bem abaixo de 0,5 mg KOH/g (JAYARAMAN, 1986).

Isto pode ser explicado, considerando que a corrosão não é causada apenas pela concentração total dos ácidos, mas o tipo de ácido que contém no óleo pode ter uma grande influência na taxa de corrosão (GEORGINA, 2004).

Variações significativas na taxa de corrosão podem ocorrer com valores de NAT iguais, mas com diferentes tipos de estrutura química dos ácidos. A explicação para este fenômeno leva em consideração acidez em particular de um determinado tipo de ácido naftênico. Porém, estudos comprovam que a variação do tipo do ácido, não interfere na acidez total do óleo (GROYSMAN, 2007).

A figura 5 mostra a correlação entre a taxa de corrosão e o número de carbonos do AN para o aço carbono em meio de óleo mineral, sob condições: concentração do ácido = 0,25 mol/L, a 275 °C, e duração de 3 e 24 horas (SLAVCHEVA, 1998).

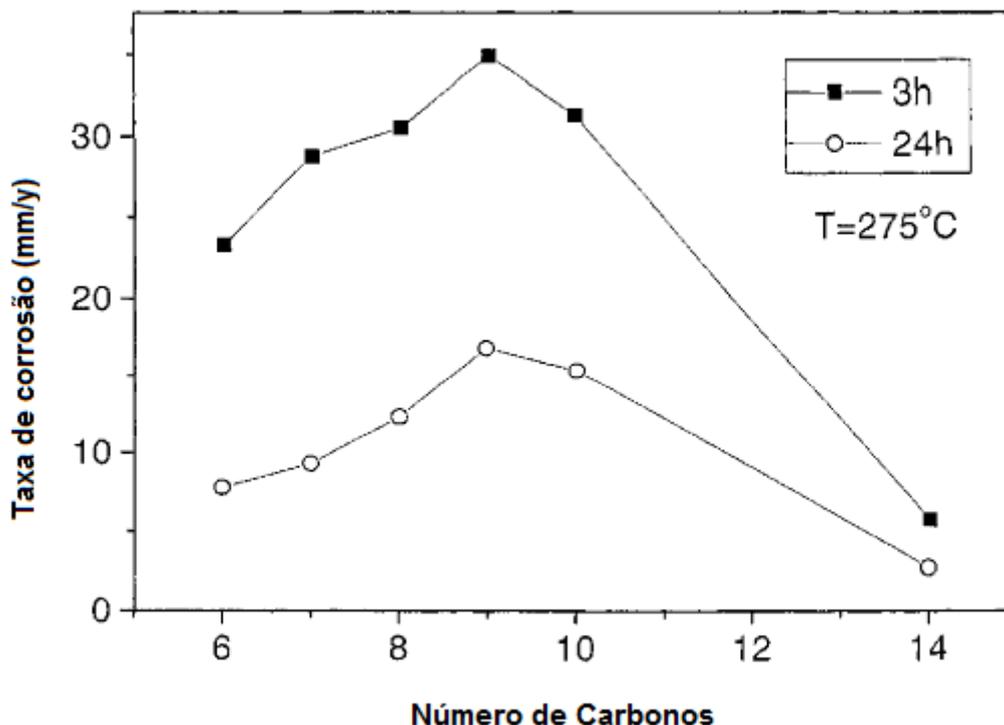


Figura 5 - Taxa de corrosão vs. Número de carbonos na cadeia do ácido (SLAVCHEVA, 1998).

Babaian-Kibala (1993) em um dos seus trabalhos refutou a ideia de correlacionar o valor de NAT de diversos óleos com o peso molecular de cada tipo de ácido naftênico presente na amostra.

Slavcheva (1998) mostrou que os valores de NAT para mesma concentração de somente um tipo de ácido naftênico é semelhante para uma amostra com vários tipos de ácido. Isto se deve ao fato das análises de NAT apresentar resultados apenas do valor da acidez total da amostra, e não somente a acidez do ácido naftênico.

O tamanho da cadeia do ácido naftênico influencia na corrosividade do óleo, ou seja, quanto maior a quantidade de carbono da estrutura, com o limite de até 9 carbonos, maior é o grau de corrosividade deste ácido. Com estruturas com números de carbono superior a nove, essa corrosividade decai. Isto é explicado pelo fato de que a molécula é adsorvida pelo metal durante a corrosão, e essa adsorção aumenta com o aumento do número de carbonos. Porém o decaimento acontece, pois há um máximo onde ocorre um impedimento estérico devido ao tamanho da cadeia (YÉPEZ et al., 2007).

3.6 Características Do Aço AISI 316

Aços inoxidáveis são ligas de ferro (Fe), Carbono (C), e Cromo (Cr) com um mínimo de 10,50% de Cr. Os metais constituintes dos aços inoxidáveis reagem com bastante facilidade, e o Cr acaba formando um filme de passivação que protege a superfície do aço. É aplicável em projetos onde a proteção contra corrosão é necessária (PANASSIAN, 1993).

São amplamente aplicados em indústrias químicas, farmacêuticas, alimentícia, petroquímica, biotecnologia, entre outros. O uso deste tipo de aço se deve ao fato de ser muito resistente à corrosão, propriedade determinante em seu desempenho (FONTANA, 1987).

A série 300 é a dos aços inoxidáveis austeníticos, aços não magnéticos, com estrutura cúbica de face centrada, basicamente ligas de Fe-Cr. Além de Fe, C e Cr, estão presentes outros elementos, como Níquel (Ni), Molibdênio (Mo), e Titânio (Ti) (PANASSIAN, 1993).

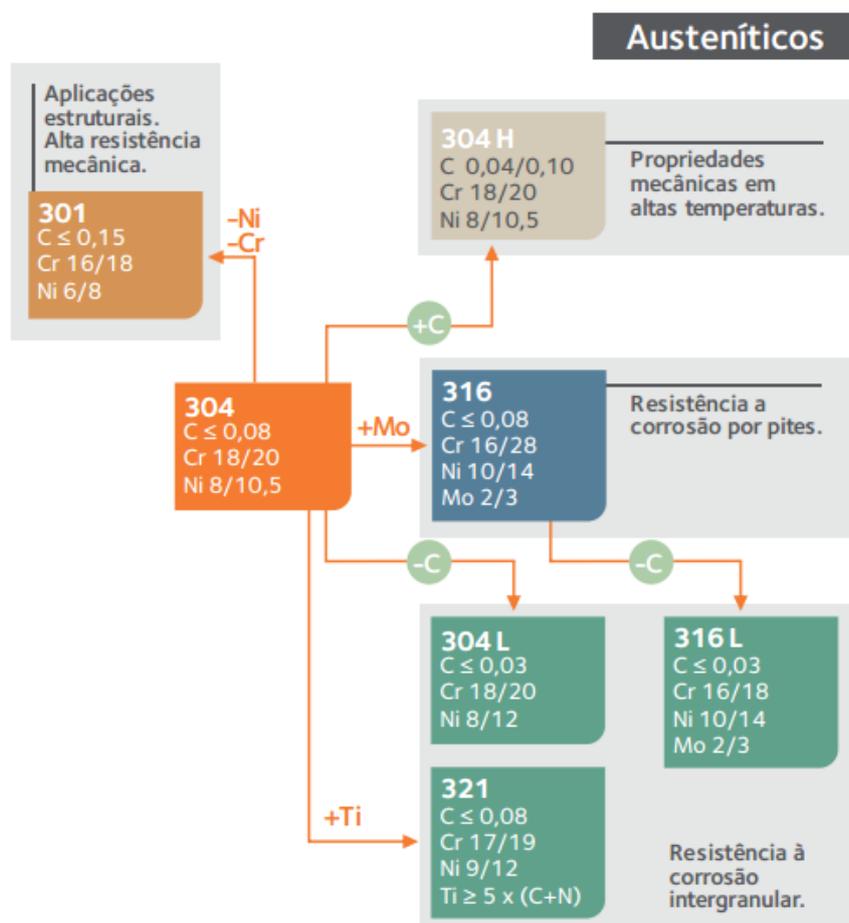


Figura 6 - Aços inoxidáveis da série 300 (PANASSIAN, 1993).

O aço tipo 316 tem 2-3% de Molibdênio incluído na sua composição e impede algumas formas específicas de corrosão e geralmente aumenta sua resistência a corrosão. Este aço é conhecido como tipo Naval, devido à sua maior resistência à corrosão por cloreto, portanto tornou-se um material muito adequado para ambientes salinos (FONTANA,1987).

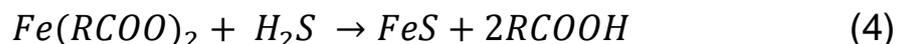
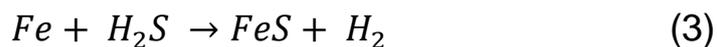
3.7 Mecanismo De Corrosão Por Ácidos Naftênicos

A corrosão por ácido naftênico pode ocorrer principalmente de três formas. A perda de massa de forma uniforme, produzindo um efeito “casca de laranja” sobre a superfície. Isso acontece onde existe alta concentração de ácido condensando do vapor, observado na parte inferior dos pratos de torre de destilação (SCATTERGOOD, 1987; BABAIAN-KIBALA, 1993).

Também pode ocorrer corrosão mais localizada, corrosão intergranular ou a corrosão por pitting, frequentemente em soldas ou tubulações. E um terceiro tipo, conhecido como corrosão-erosão, que está relacionado com o escoamento do fluido (GARVERICK, 1995).

Quando há presença de sulfeto de hidrogênio, a corrosão acaba ocorrendo via reação química, onde o enxofre age como limitante desta reação, mas esta concepção ainda é assunto de discussão no meio científico.

O processo de corrosão pelo ácido naftênico é descrito tipicamente pelas reações (SLAVCHEVA et al., 1999):



Onde o ácido naftênico tende a se dissociar em RCOO⁻ e H⁺ em ambiente de líquido orgânico e em uma superfície livre de algum tipo de filme

de proteção, o RCOO^- e H^+ vão reagir com a liga causando a corrosão (MEDVEDEVA, 2000). Como resultado dessa reação entre o ácido naftênico e o ferro da liga, que pode ser visto na reação (2), tem-se a formação dos naftenatos de ferro. Estes óxidos embora possam formar algum tipo de filme protetor, são considerados solúveis no óleo e são facilmente removidos da superfície metálica caso haja turbulência ou velocidade do fluido, expondo o metal a um novo ataque ácido (KANE et al., 2002).

Como já dito, quando há presença de compostos de enxofre, teremos a formação de compostos de H_2S que reagem com Fe , formando sulfetos de ferro, conforme a reação (3). Sabe-se que dependendo da concentração de enxofre no meio, estes compostos oferecem um grau limite de proteção contra a corrosão ou até mesmo causar uma corrosão adicional (YÉPEZ, 2005; LAREDO, 2004). Esta proteção ocorre pela pseudo-passivação promovida por filmes de óxidos de sulfetos na superfície metálica (KANE et al., 2002).

Além disto, compostos de H_2S vão reagir com os naftenatos de ferro formados da reação (2), e o resultado desta reação é a regeneração do ácido naftênico, como visto na reação (4), deixando-o livre para atacar novamente.

A figura 7 mostra este ciclo de processos interligados que podem ocorrer na superfície do aço.

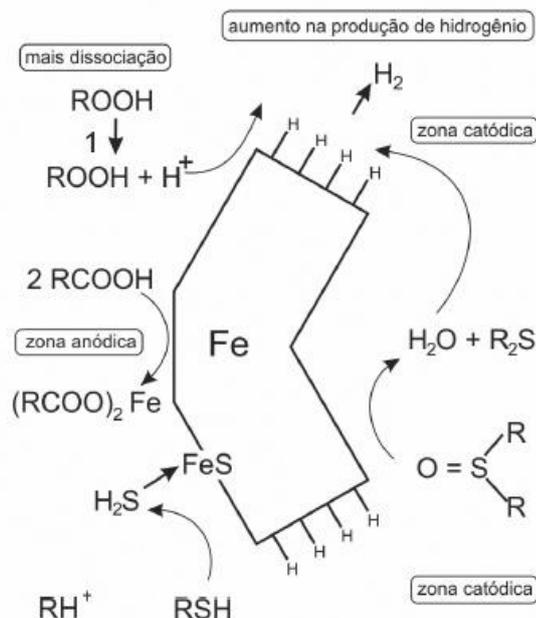


Figura 7 - Possível mecanismo de passivação e/ou ativação da corrosão naftênica (KANE et al., 2002).

O AN e os componentes de enxofre são as impurezas que tem a maior influência na corrosividade em altas temperaturas nas plantas de destilação. A corrosão por AN e por enxofre ocorrem simultaneamente durante os processos de refino.

A figura 8 mostra a formação do filme de FeS sobre a superfície do metal durante o processo de corrosão. Dependendo da concentração do enxofre, o filme formado pode agir como uma camada passivante, impedindo a reação do metal com o meio, mas há casos que a presença de enxofre em determinadas concentrações podem acabar aumentando a reatividade do ácido naftênico e causando uma taxa de corrosão maior.

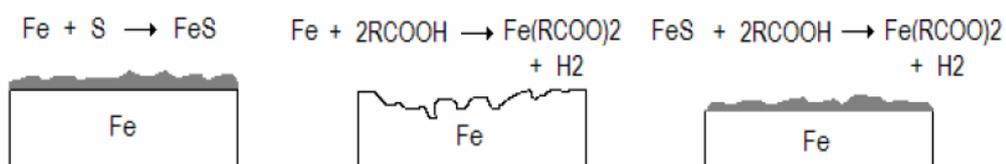


Figura 8 - Desenho representativo do mecanismo da corrosão naftênica (KANE et al., 2002).

3.8 Técnicas Eletroquímicas Aplicadas No Monitoramento De Corrosão

O monitoramento da corrosão é realizado de forma sistemática, onde se empregam técnicas capazes de avaliar a corrosão ou a degradação do material, ou componentes de um equipamento. Estas técnicas buscam obter resultados diretos da taxa de corrosão, bem como obter informações para a compreensão dos mecanismos da ocorrência da degradação.

Este monitoramento é uma ferramenta fundamental para manter a boa integridade e segurança dos equipamentos durante o processamento. Uma boa técnica tem que ser capaz de fornecer dados relevantes sobre a evolução do processo de corrosão, bem como regular e monitorar os parâmetros operacionais que podem influenciar a atividade corrosiva.

Existem técnicas que ainda são aplicadas apenas em pesquisas em laboratórios, e que estão sendo desenvolvidas para aplicação no campo. No mundo existem diversos centros de pesquisas especializados em desenvolvimento de técnicas para monitoramento da corrosão.

Por outro lado, a indústria já tem como aliadas algumas técnicas que são utilizadas em campo, e estas técnicas podem ser muito diversificadas.

As técnicas eletroquímicas são muito utilizadas em pesquisas de controle de corrosão, pois além de fornecerem resultados acerca dos mecanismos de corrosão, muitas oferecem dados sobre a cinética das reações de corrosão, além de serem capazes de avaliar a eficiência de inibidores.

3.8.1 Técnicas Derivadas da Curva de Polarização

Algumas técnicas utilizadas no monitoramento da corrosão, tais como Tafel e Resistência a Polarização (RPL) são derivadas das curvas de polarização.

As curvas de polarização são obtidas quando variamos o potencial do metal em relação a seu potencial de corrosão. Esta variação é realizada através de um potenciostato, e o comportamento do metal é avaliado. Assim, se obtém as curvas de polarização experimentais, que mostram a relação entre

o potencial aplicado e a corrente medida no potenciostato.

Estas curvas obtidas são ferramentas utilizadas na investigação de processos corrosivos. A curva de polarização de um eletrodo representará o efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente no eletrodo (WOLYNEC, 2003).

Com os dados obtidos destas variações de potencial e corrente, pode-se obter um gráfico de E , e Δi , como mostrada na figura 8.

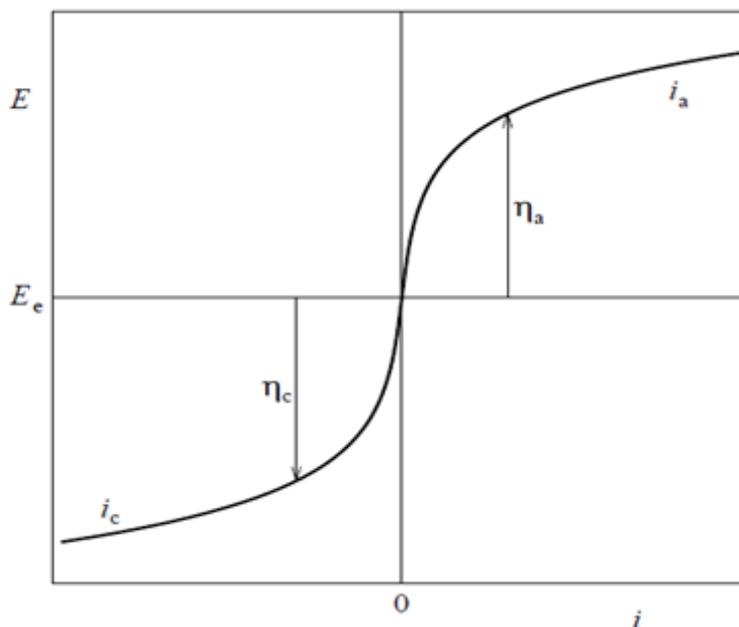


Figura 8 - Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos: i_a é positivo e i_c é negativo. E_e = potencial de equilíbrio (WOLYNEC, 2003).

É bastante comum representar as densidades de corrente em valor absoluto e, neste caso têm-se curvas de polarização como mostrado na figura 9:

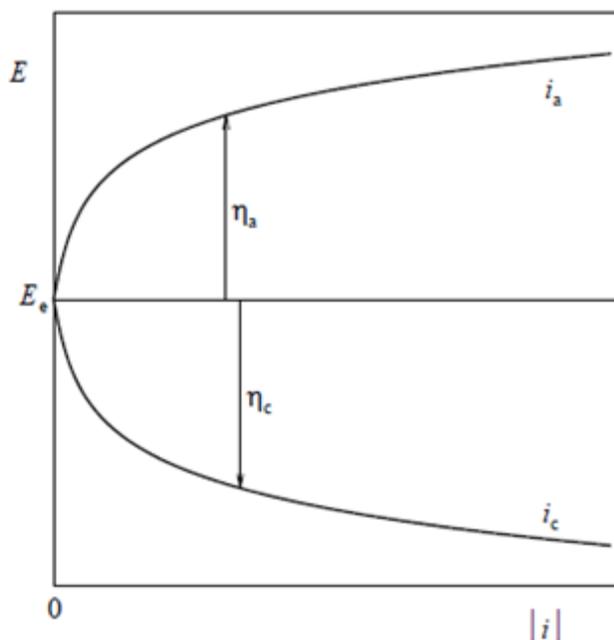


Figura 9 - Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama de densidades de corrente absolutas. E_e = potencial de equilíbrio (WOLYNEC, 2003).

Curvas de polarização anódicas são aplicadas no estudo de passivação de metais e ligas em termos de potencial de passivação primária (E_{pp}), potencial de proteção (E_{prot}), densidade de corrente crítica de passivação (i_{crit}), e potencial de pite (E_{pit}).

Uma das formas mais convenientes de mostrar as curvas de polarização é em um diagrama de E por $\log |i|$, mostrado na figura 10, pois a equação de Tafel é de escala logarítmica. Neste diagrama também aparecem todos os coeficientes da equação: os declives de Tafel são os declives das retas, e o intercepto das retas com o eixo de $\log |i|$ passando pelo potencial de equilíbrio E_e ($\eta=0$ para $i=i_0$) é a densidade de corrente de troca i_0 .

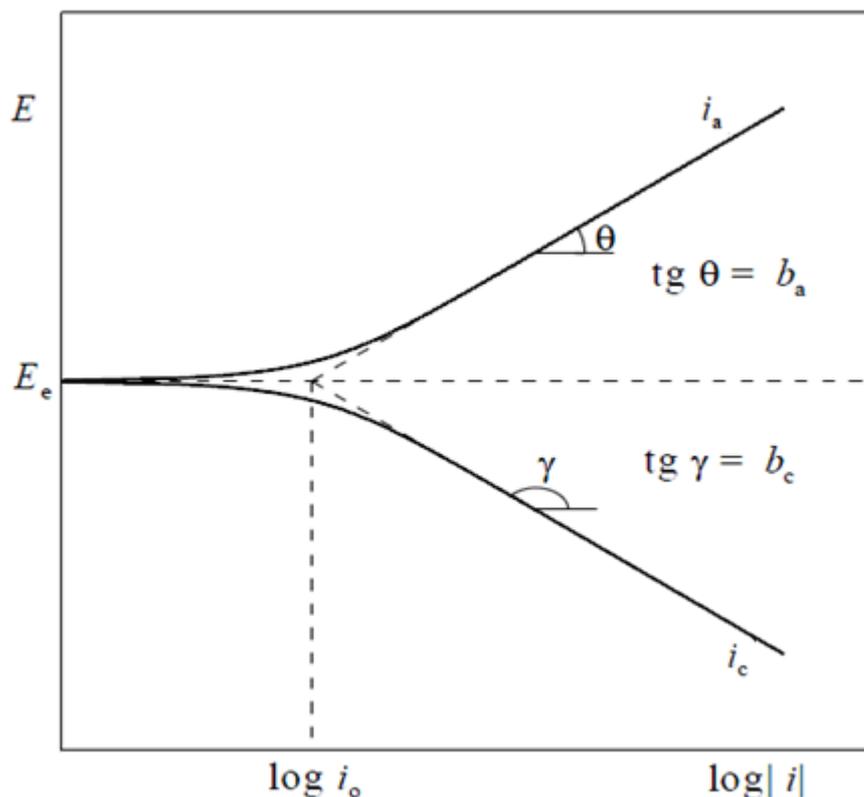


Figura 10 - Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama monologarítmico. E_e : potencial de equilíbrio e i_0 : densidade de corrente de troca (WOLYNEC, 2003).

3.8.2 Extrapolação de Tafel e Resistência de Polarização Linear.

Através da curva de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama monologarítmico, apresentado na figura 10, pode-se utilizar a técnica de extrapolação de Tafel para se encontrar o valor da taxa de corrosão.

Baseia-se na extrapolação da reta de potencial de corrente E^* para se determinar o valor da taxa de corrosão i^* . Esta é a base do método de extrapolação de Tafel.

Uma das vantagens desse método, e que além da taxa de corrosão, ela permite também determinar os parâmetros b_a e b_c . Assim se a inclinação da reta anódica for θ e da catódica for γ , então:

$$b_a = tg \theta, \quad (5)$$

e,

$$b_c = tg \gamma. \quad (6)$$

Uma condição para que este método possa ser aplicado é a de que o conjunto de valores experimentais de potencial e corrente, quando plotados em um gráfico E por $\log |i|$ formem uma reta bem definida, o que as vezes pode não ocorrer.

Este método tem sido muito utilizado na determinação da taxa de corrosão de ferro comercialmente puros em diferentes meios ácidos. Porém, para quando aplicado para determinar a taxa de corrosão de aços-carbono, tem sido limitado, pois não se consegue obter trechos lineares bem definidos nas curvas de polarização, pois apresentarem uma taxa de corrosão maior.

A figura 11 representa a extrapolação das retas de Tafel para um sistema experimental de corrosão do Cu em solução de Sulfato de Cobre ($\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) a 0,10 M.

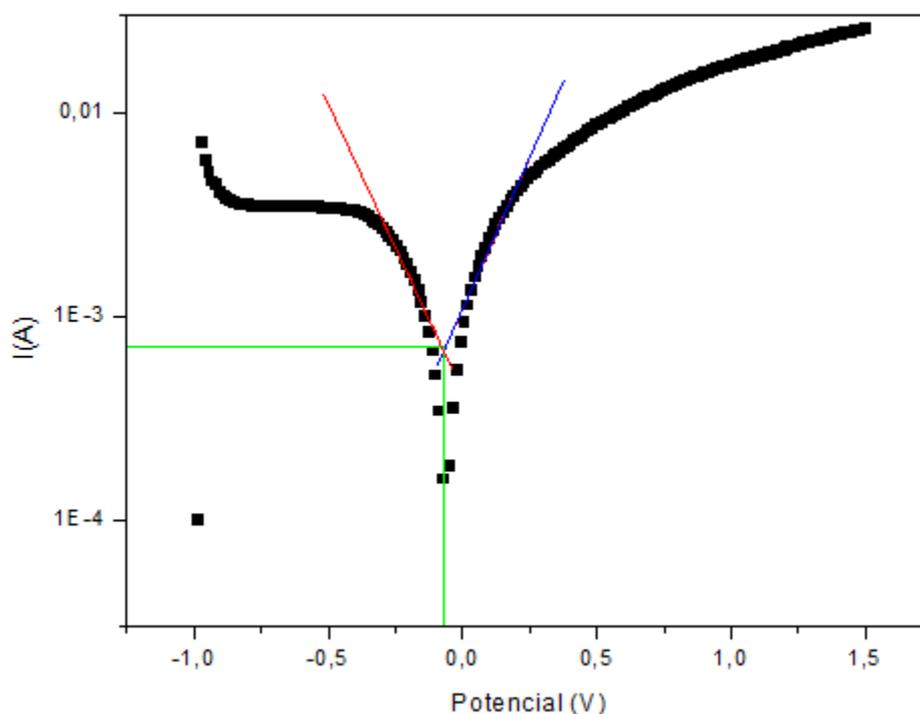


Figura 11 - (a) ■ região catódica; (b) ■ região anódica; (c) ■ potencial e corrente de equilíbrio – Curva experimental.

Este sistema gerou valores de potencial e corrente que formaram curvas passíveis para a aplicação da Técnica de Extrapolação de Tafel, com isto foi

possível traçar as retas tangentes a curva catódica (linha vermelha) e a curva anódica (linha azul). Quando o ponto de intercepção destas retas é extrapolado até o eixo de potencial e corrente é possível determinar os coeficientes de Tafel, e assim calcular a taxa de corrosão do Cu no sistema.

Para sistemas onde a resistência efetiva metal-solução pode ser determinada em baixas frequências é usualmente empregado o método de resistência por polarização linear (RPL), onde a capacitância não contribui significativamente para a corrente medida (COTTIS, 2006).

As medidas de RPL são um método rápido para medir a taxa de corrosão generalizada, e a resistência por polarização está relacionada com a taxa de corrosão para metais no potencial de corrosão E_{corr} ou próximo dele.

A equação de Stern-Geary (1957) é a base deste método para determinação da corrosão. Esta equação é derivada da equação de Wagner-Traud com relação a ΔE : (WOLYNEC, 2003)

Então para o método de RPL, uma pequena variação de potencial ΔE é aplicada sobre o metal, definida com relação ao potencial de corrosão, para então se medir as correntes resultantes. A resistência à polarização R_p é dada pela equação 7 como o declive da curva de potencial vs. densidade de corrente em $i = 0$.

Na qual:

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{d\Delta i} \right)_{\Delta i=0} \quad (7)$$

$$i_{corr} = 10^6 \frac{B}{R_p} \quad (8)$$

O coeficiente de Stern-Geary está relacionado com as inclinações anódicas e catódicas de Tafel pela equação:

$$B = \frac{b_a b_c}{2,3030 (b_a + b_c)} \quad (9)$$

A taxa de corrosão TC, pode ser determinada pela equação:

$$TC = 3,27 \times 10^{-3} \frac{i_{corr} \cdot EW}{\rho} \quad (10)$$

Onde EW é a massa equivalente das espécies em gramas e ρ é a densidade do material em g/cm³. TC é a taxa de corrosão e é expressa em mm/ano.

A equação de Stern-Geary é a base do método de RPL e por isso esta técnica é conhecida como método de Stern-Geary.

A utilização deste método parte dos coeficientes do método de extrapolação de Tafel. Para se calcular a taxa de corrosão i_{corr} , necessita-se do valor de R_p , o qual é obtido através da curva de polarização plotada no gráfico E vs. $\log |i|$, traçando-se a mesma no potencial de corrosão. R_p é o declive dessa tangente. (WOLYNEC, 2003)

3.9 Ruído Eletroquímico

A técnica de Ruído Eletroquímico é uma técnica que se encontra em estágio de aperfeiçoamento para aplicação em diversos problemas dentro da área de eletroquímica como, por exemplo, a técnica vem sendo desenvolvida para casos de monitoramento e controle de corrosão.

Os primeiros estudos desta técnica datam das décadas de 1970-1980, bem como o desenvolvimento de técnicas eletrônicas que permitiam a filtragem, medição e análises dos dados obtidos de potencial e corrente resultante dos experimentos.

Apenas recentemente, depois de cerca de 40 anos de estudo, uma base teórica para esta técnica foi derivada. Os dados de ruído eletroquímico, quando devidamente tratados podem oferecer informações sobre a taxa de corrosão ou perda de massa, e até mesmo o tipo de corrosão que está ocorrendo no sistema, sendo esta última informação uma das vantagens em se utilizar esta técnica (COTTIS, 2006).

O ruído eletroquímico já é utilizado como uma complementação a alguns métodos de monitoramento já bem estabelecidos, mas que não dão informações à respeito do tipo de corrosão que está ocorrendo.

Uma das principais características, podendo ser considerada também uma das maiores vantagens, é que esta técnica não é destrutiva, sendo muito apropriada, como dito anteriormente, em monitoramento de corrosão, devido ao fato de não existir a necessidade da aplicação de nenhum sinal externo, ou seja, sem aplicação de potencial ou corrente no sistema para adquirir os dados experimentais (MANSFELD, 1997).

Esta técnica é considerada sensível, justamente pelo fato de suas medidas serem feitas em circuito aberto, apresentando dados provenientes do processo natural da corrosão, sem precisar de aplicação de sinais externos para avaliação do comportamento do sistema. Ruídos Eletroquímicos são flutuações de corrente e potencial geradas aleatoriamente e espontaneamente em reações eletroquímicas. O estudo desses sinais constitui a técnica de ruído eletroquímico (FÓFANO et al. 2007).

O ruído pode ser proveniente de vários fenômenos de corrosão, porém apresentam características diferentes, pois a corrosão pode ocorrer com mecanismos diferentes, podendo ser a corrosão generalizada ou localizada. Dos principais mecanismos que podem gerar os ruídos, podemos citar: corrosão uniforme; corrosão por clivagem; corrosão microbiana; desprendimento de hidrogênio; nucleação, crescimento e propagação de pites.

Outra vantagem desta técnica é o custo, pois é relativamente barata e de fácil obtenção dos dados. A aquisição dos dados pode ser feita utilizando um voltímetro de alta impedância para adquirir os dados de variação do potencial do material e, para casos onde se deseja obter o ruído de corrente, utiliza-se um amperímetro de resistência nula. No mercado existem diversos potenciostato/galvanostato preparados para trabalhar justamente para adquirir os dados de medidas como estas.

3.9.1 Sobre a Técnica de Ruído Eletroquímico

Para um melhor esclarecimento desta técnica, considera-se um metal que apresente diferenças em sua estrutura, como contornos de grão, tensões internas, distintas fases metalúrgicas, submerso em um eletrólito que seja potencialmente corrosivo. Ao longo de toda estrutura tem-se a formação de

pilhas galvânicas resultado desta anisotropia. As pilhas galvânicas formadas por sítios catódicos e anódicos, invertem seu potencial, aparecem, desaparecem, ao decorrer do tempo de forma espontânea (FÓFANO et al. 2007).

Quando duas peças metálicas idênticas são ligadas eletricamente e imersas no mesmo eletrólito, os sítios eletroquímicos destes dois metais nunca serão semelhantes, pois eles se modificam espontaneamente com o tempo. Mas em um determinado espaço de tempo, o somatório relativo dos sítios anódicos em uma das peças metálicas pode ser maior ou menor do que na outra peça metálica. Desta forma ocorre a possibilidade da transição de elétrons de um metal para o outro (FÓFANO et al. 2007).

Este fenômeno se dá várias vezes em várias frações de segundo, dependendo do meio corrosivo. Como tem-se materiais idênticos, a condição pode se inverter de anódico para catódico (FÓFANO et al. 2007).

Pode-se obter saltos não significativos na corrente, em casos onde a corrosão é uniforme, e os dois metais flutuam em uma mesma média de corrente. Mas em casos onde se tem a ocorrência de corrosão localizada, pode haver eventos com correntes elevadas e com duração bem definida. O potencial de eletrodo dos metais também varia com o tempo, resultado de processos que ocorrem na superfície do metal, como exemplo a formação de filmes passivantes e sua quebra (FÓFANO et al. 2007).

Estas flutuações ao longo do tempo de corrente e de potencial são chamadas de ruído eletroquímico de corrente e ruído eletroquímico de potencial (COTTIS, Al-MAZEEDI, 2004).

Para medição dos dados de ruído é convencionalmente utilizado uma célula eletroquímica de três eletrodos, sendo dois eletrodos de trabalho, e um eletrodo de referência. A corrente de ruído é a corrente medida entre os dois eletrodos de trabalho, que são nominalmente idênticos, de modo que o potencial dos dois eletrodos de trabalho é igual. Já o ruído de potencial é medido entre o par de eletrodos de trabalho em relação a um eletrodo de referência (COTTIS, Al-MAZEEDI, 2004).

3.9.2 Ruído Eletroquímico de Potencial (REP)

Cottis et al. (1999) sugerem duas formas de medir o ruído eletroquímico de potencial:

- medir o potencial de um eletrodo de trabalho com relação a um eletrodo de referência de baixo ruído.
- medir o potencial entre dois eletrodos de trabalho idênticos. Neste caso os dois eletrodos produzirão quantidades iguais de ruído e o desvio padrão do ruído será $\sqrt{2}$ vezes maior do que a de um único eletrodo.

A escolha do método de medir o ruído pode ter importante impacto na medida do ruído eletroquímico de potencial. Na escolha da utilização de um eletrodo de referência, a diferença de potencial cc é maior, na faixa de 100 mV – 1V ou mais, dificultando a medida de pequenas flutuações neste potencial, pois a diferença de potencial é grande. Porém, o uso de dois eletrodos idênticos pode levar a perda de qualquer mudança inicial de potencial, causado por exemplo pela formação de um produto de corrosão, pois os dois eletrodos tendem a sofrer a mesma mudança no potencial.

3.9.3 Ruído Eletroquímico de Corrente (REC)

Assim como para o REP, Cottis et al. (1999) também propõe duas formas de medir o ruído de corrente, sendo:

- a corrente que flui de um eletrodo de trabalho controlado potenciostaticamente é medida. Esse método mostra algumas vantagens quando aplicado. Como o potencial do eletrodo é constante, a corrente envolvida na carga e recarga da capacitância da dupla-camada é pouca ou nula. Porém, utilizando um potencial controlado não se pode medir o ruído do potencial no mesmo eletrodo.

- a corrente que flui entre dois eletrodos de trabalho é medida. Neste método o potencial dos eletrodos encontrará seu próprio nível, assumindo que o método utilizado para a medição da corrente é aproximadamente ideal, e os eletrodos de trabalho estão no mesmo potencial. Assim, pode-se medir o ruído eletroquímico de potencial ao mesmo tempo em que o ruído eletroquímico de

corrente é medido.

A finalidade do estudo define qual método deverá ser empregado. Quando se pretende estudar individualmente as correntes transientes, como em caso de estudo da corrosão puntiforme (pites) o primeiro método é mais empregado. Já o segundo método é aplicado em estudos onde se pretende adquirir os registros contínuos de potencial e corrente (COTTIS et al. 1999).

3.9.4 Análise dos Sinais do Ruído Eletroquímico

Existem três métodos que podem ser empregados para avaliar os resultados obtidos pela aplicação da técnica de ruído eletroquímico:

- a) Análise Estatística: é uma forma rápida e relativamente mais simples de avaliar o ruído eletroquímico. Uma das metodologias, apenas faz uso do desvio padrão dos valores adquiridos de potencial e corrente para estimar a resistência a transferência de carga R_p , a resistência a polarização linear (FÓFANO et al. 2007):

$$\frac{\sigma_E}{\sigma_I} = R_p \quad (11)$$

onde, σ_E é desvio padrão dos valores de potencial, e σ_I é o desvio padrão dos valores de corrente.

Para meios onde a corrosão uniforme é predominante esta metodologia é mais precisa, e pode ser comparada aos dados relativos obtidos pela técnica de RPL. Porém, em casos onde a corrosão predominante é localizada, os valores de potencial e corrente são maiores, causando um maior desvio comparado aos resultados de RPL (FÓFANO et al. 2007).

- Leitura Digital no domínio do tempo: quando aplicada esta metodologia, os dados obtidos de potencial e corrente são em função do tempo, e que pode acarretar em diversos problemas e limitações. Pode ocorrer um fenômeno chamado de “aliasing”, que acontece quando há frequências no sinal amostrado acima da frequência de Nyquist, f_{ny} , e que acabam aparecendo sobrepostas a frequências menores. A frequência conhecida Nyquist f_{ny} , é a frequência limite de possível detecção. Além disto, essa técnica apresenta outro efeito indesejável, que é a “quantização” do sinal digital. Em outras palavras, temos a flutuação do sinal analógico acima da resolução dos valores

da técnica digital. Normalmente o RE encontra-se entre 10^{-3} Hz e 1 Hz (FÓFANO et al. 2007).

Como dito, é possível representar os dados adquiridos de potencial e corrente em função do tempo. A figura 12 mostra este tipo de representação, onde os picos de corrente e potencial podem estar relacionados com os processos que ocorrem durante o rompimento e formação do filme de passivação durante um processo de corrosão localizada.

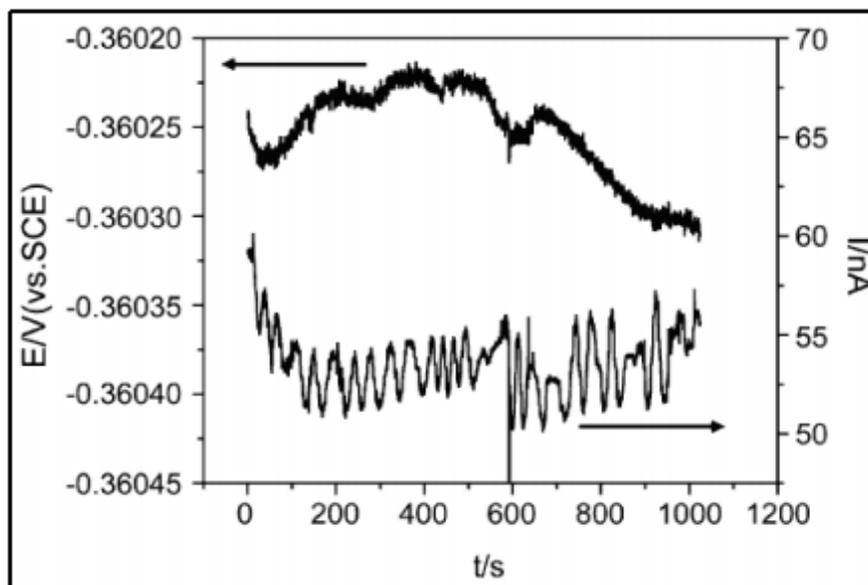


Figura 12 - Exemplo de curva típica de ruído eletroquímico durante o processo de corrosão por pite (FÓFANO et al. 2007).

- Análise no domínio da frequência: Essa técnica trabalha com a transformada rápida de Fourier TRF e o método da máxima entropia MME para transformar os valores adquiridos de potencial e corrente para o domínio da frequência. A TRF é mais utilizada para avaliar fenômenos de corrosão por célula oclusa, porém o MME é mais aplicado na análise de REL, no entanto ainda é pouco usada para estudos com corrosão (FÓFANO et al. 2007).

3.9.5 Resistência de Ruído

A resistência de ruído eletroquímico (R_n) é definida como o desvio padrão dos valores de ruído de potencial (σ_E) devido pelo desvio padrão dos valores de ruído de

corrente (σ_i) (FÓFANO et al. 2007, COTTIS et al. 1999).

$$\frac{\sigma_E}{\sigma_I} = R_n \quad (12)$$

Os valores de σ_E e σ_i são baseados nos valores de potencial e corrente adquirido. Para que R_n seja normalizado, este valor deve ser multiplicado pela área da espécie testada, A, e então tem-se a unidade normal de polarização: ohm.m² (COTTIS, et al. 2006).

Teoricamente, durante a análise do método de resistência ao ruído é importante considerar algumas suposições: o ruído de potencial deve ser medido com um eletrodo de referencia ideal, que não tenha nenhum tipo de ruído; a resistência da solução é ignorada; os eletrodos de trabalho utilizado nas análises devem ser idênticos, e assume-se que a interface da solução/metal pode ser tratada tanto como uma fonte de ruído com um círculo linear equivalente (COTTIS et al. 1999).

Diversos autores assumem que a resistência de ruído, R_n , é equivalente à resistência de polarização, R_p . Medidas práticas confirmam que há uma forte relação entre R_n e R_p , e a resistência ao ruído é o melhor parâmetro para interpretar o ruído eletroquímico (COTTIS et al. 1999, COTTIS et al. 2006, HUET et al. 2001 e TAN et al. 1999).

3.9.6 Processo Shot-Noise

Essa metodologia é aplicada para analisar dados de ruído eletroquímico.

Durante a reação entre metal/solução há um processo de transferência de carga que envolve a transferência de elétrons, que acaba gerando um pulso de carga. Estas reações ocorrem de forma aleatória e não se correlacionam. Sendo assim, o número de pulsos em um determinado tempo é variável. Esses sinais são denominados de shot-noise.

Em outras palavras, o shot-noise é produzido quando a corrente tem a forma de uma série de “pacotes de carga” estatisticamente independentes, e cada pacote tem um tempo curto de duração. A carga total passando em um determinado intervalo de tempo é então uma amostra de uma distribuição binominal, e se o número médio de

pulsos é razoavelmente grande aproxima-se de uma distribuição normal com propriedades conhecidas (COTTIS et al. 2004).

Se esta teoria for aplicada para sinais de ruído eletroquímico, pode-se obter três parâmetros: i_{corr} a corrente média de corrosão, q a carga média em cada evento, e f_n é a frequência de eventos (COTTIS et al. 2004).

Somente um desses parâmetros é independente. Sabendo que:

$$I_{corr} = qf_n \quad (13)$$

e que não é possível medir nenhum destes parâmetros diretamente, porém é possível estimá-los a partir dos valores de REP e REC:

$$I_{corr} = \frac{B}{R_n} = \frac{B \sigma_I}{\sigma_E} \quad (14)$$

$$q = \frac{\sigma_I \sigma_E}{Bb} \quad (15)$$

$$f_n = \frac{I_{corr}}{q} = \frac{B^2 b}{\sigma_E^2} \quad (16)$$

onde σ_E é o desvio padrão de potencial, σ_I é o desvio padrão de corrente, B é o coeficiente de Stern-Geary e b é a área do eletrodo. É importante ressaltar que f_n , q e parâmetros estatísticos semelhantes fornecem um valor médio no período para o qual foram calculados, e f_n é essencialmente uma estimativa do número de eventos que ocorrem dentro do intervalo de amostragem de cálculo.

Os parâmetros i_{corr} , f_n e q têm uma relação com a natureza do processo de corrosão. Apenas dois destes parâmetros são independentes, i_{corr} , e f_n :

I_{corr} descreve a taxa de corrosão média, já f_n é um importante parâmetro para definir o tipo de corrosão que está acontecendo no processo. Em teoria, f_n descreve a frequência de eventos que ocorrem. Assim, quando tem-se valores altos de f_n assume-se a ocorrência de reações em toda superfície do metal, por consequência tem-se a corrosão do tipo uniforme. Já para valores de f_n baixos, assume-se que grandes quantidades de material estão sendo removidas, e estes

locais de corrosão serão tipicamente mais localizadas.

Uma forma de representar estes parâmetros pode ser feita através de um gráfico de frequência de eventos versus resistência de ruído. A figura 13 mostra um gráfico que correlaciona a frequência de eventos e a resistência de ruído, com o tipo de corrosão que está ocorrendo no processo.

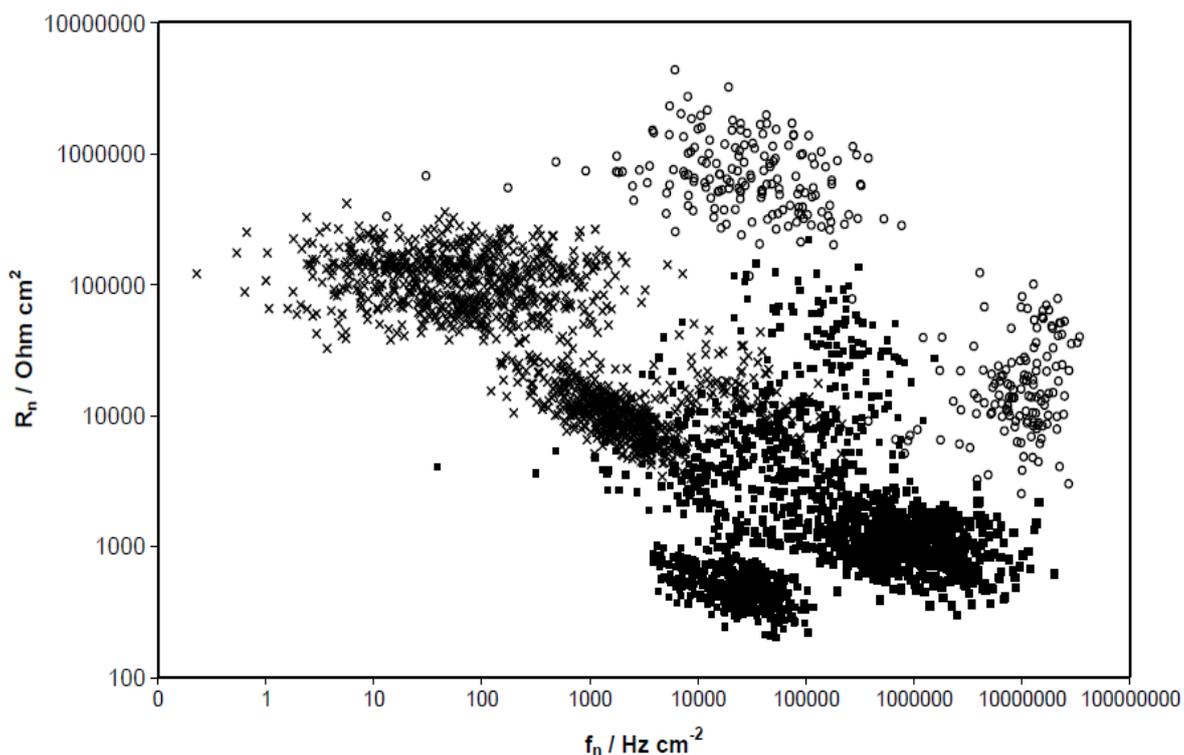


Figura 13 - Gráfico R_n versus f_n (círculos abertos correspondem à inibição/passivação, quadrados correspondem à corrosão generalizada, e as cruzes correspondem à corrosão localizada) (COTTIS, 2004).

Como exposto por Cottis (2004), quando se tem valores de R_n e f_n altos, assume-se que isto é característico de sistemas de inibição e passivação. Já, para condições que há um decaimento nos valores de R_n e para altos valores de f_n , tem-se a corrosão do tipo generalizada. A região de corrosão localizada tem valores baixos de f_n .

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção trata da metodologia utilizada para o estudo do comportamento do aço AISI 316 em meio de ácido naftênico, explicitando os materiais e métodos utilizados durante a realização de todo processo desta pesquisa.

4.1 Reator Eletroquímico

Todas as análises foram realizadas em um reator eletroquímico. Este reator foi projetado idealizando este trabalho.

O reator de formato cilíndrico, usinado utilizando uma liga de alumínio, que foi escolhida levando em consideração a característica de ser resistente ao meio utilizado, neste caso em meio de ácido naftênico. A liga escolhida foi alumínio 6351, e sua escolha também se deve ao fato de conter cobre em sua composição. Estas características minimizam os efeitos externos à reação de interesse, o que garante resultados mais confiáveis.

Para o isolamento do reator, foi confeccionada também uma tampa, provida de alguns furos, que são utilizados como entrada de alguns equipamentos indispensáveis para as análises, principalmente para a introdução da sonda de corrosão. A tampa contém cinco furos menores, as entradas auxiliares, e um furo maior, a entrada principal. A posição de entrada da sonda é na abertura maior, já as aberturas menores são dedicadas à posição de entrada do sistema de controle que é composto por um termopar, manômetro, sistema de desaeração e oxímetro. A implantação do sistema de controle do reator visa à segurança de operação, principalmente em condições extremas.

Além disto, na parte mais externa da tampa há mais quatro furos que são utilizados para fixar a tampa ao reator, bem como para uma completa vedação do reator quando fechado, utilizando-se de uma borracha.

Quanto às dimensões do reator, é de tamanho razoavelmente pequeno, com 33,6 cm de altura e 13,4 cm de diâmetro, e um volume interno de 3,52 litros. O projeto completo descritivo do reator pode ser visto no anexo A.

Na figura 14 estão apresentados o reator e o sistema de controle de temperatura.



Figura 14 - Reator eletroquímico e sistema de controle de aquecimento.

4.2 Eletrodos de Trabalho

Os eletrodos utilizados para este estudo foram confeccionados em aço AISI 316, de formato cilíndrico, com dimensões de 4,6 cm de comprimento e 0,6 cm de diâmetro, sendo a área de exposição do eletrodo ao meio de 8,95 cm². O valor da área exposta ao meio é fundamental para obtenção dos dados de frequência e resistência, por isso é importante garantir que esse valor seja idêntico, ou o menos discrepante possível.

Os eletrodos são maciços, e em sua parte superior há uma rosca para que possam ser conectados a uma sonda.

Foram utilizados três eletrodos, idênticos, sendo um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar. Todos os três, como dito anteriormente são acoplados a uma sonda, dita sonda de corrosão, que é introduzida dentro do reator para que os eletrodos possam ficar em contato com o meio ácido. A sonda também é confeccionada com o mesmo material do

reator e, desta forma, inerte ao meio. O projeto completo descritivo da sonda pode ser visto no anexo B.

O material que foi utilizado para confecção dos eletrodos é empregado na construção de equipamentos e dutos das refinarias onde ocorre a corrosão por ácido naftênico.



Figura 15 - (a) Eletrodos de teste em aço AISI 316; (b) sonda de contato com o interior do reator.

Todos os eletrodos passaram por um procedimento de polimento e decapagem. Os eletrodos foram polidos manualmente com lixas de grão 400 MESH e posteriormente o lixamento foi realizado com lixas de grão 600 MESH para diminuir os defeitos de usinagem e, então, desengraxados com solução alcoólica de Hidróxido de Potássio (KOH). Realizou-se decapagem por ataque ácido de acordo com OLLARD (1947) et al. para aço inox. Após a decapagem,

os eletrodos foram lavados com água destilada e secos.

É importante ressaltar que todo o procedimento de preparação dos eletrodos foi realizado manualmente, o que pode acarretar em interferências nos resultados obtidos.

4.3 Meio Reacional

Para simular o óleo cru, foram preparadas soluções sintéticas, utilizando óleo mineral e diferentes concentrações de ácido naftênico. O óleo mineral utilizado para preparação das soluções sintéticas foi a vaselina. O padrão utilizado foi da Vetec Química, e à temperatura de 20 °C apresenta densidade de aproximadamente 0,87 g/mL e viscosidade de 150- 230 mPas.

O ácido naftênico utilizado foi uma mistura destes, padronizada comercialmente. O ácido naftênico utilizado foi um padrão comercial produzido pela Sigma-Aldrich, composta por ácidos carboxílicos do tipo alquil-ciclopentano. Este produto apresenta densidade de 0,92 g/mL à temperatura de 20 °C e acidez de 230.

Durantes as análises foi avaliado o comportamento do aço AISI 316 exposto ao meio, em diferentes Números de Acidez Total.

Existe uma relação entre essa variação de NAT e a concentração de ácido na solução sintética. HAU (2003) mostrou a correlação entre esses dois parâmetros, adicionando 0,2% em massa de ácido ao óleo mineral resultando em um NAT de 0,5 mg KOH/g, e adicionando 0,4% do ácido resultando em um NAT de 0,9 mg mg KOH/g e da mesma forma, ao adicionar 1,0% resulta em uma solução com o NAT de 2,3 mg KOH/g. Disto pode-se tirar a relação:

% em Massa do Ácido	NAT mg KOH/g
0,2	0,5
0,4	0,9
1	2,3
2	4,6
4	9,2
8	18,4

Tabela 2 – Relação entre a concentração do NA e o número de acidez total.

Para este trabalho, onde os valores de NATs testados foram 0,5 mg KOH/g, 1,5 mg KOH/g e 2,5 mg KOH/g, tem-se as seguintes concentrações de ácido no meio:

% em Massa do Ácido	NAT mg KOH/g
0,21	0,5
0,65	1,5
1,1	2,5

Tabela 3 – Concentração do AN em óleo mineral para NAT 0,5, 1,5 e 2,5 mgKOH/g.

O ácido utilizado para preparar as soluções sintéticas tem características similares ao ácido utilizado por HAU (2003). A ficha técnica do ácido naftênico comercial se encontra no Anexo C.

4.4 Temperatura e Controle

Os experimentos foram realizados em quatro condições de temperatura diferentes: Temperatura ambiente (25 °C), a 65 °C, a 120 °C e 200 °C.

Para as análises realizadas em temperaturas superiores à temperatura ambiente foi utilizado um sistema de aquecimento. Este sistema é composto por duas coleiras cerâmicas que foram acopladas ao reator que eram responsáveis por garantir o seu aquecimento, e que eram ligadas a um painel de controle de temperatura. O sistema de controle era provido de um termopar, que foi introduzido no reator.

As análises de voltametria foram realizadas a 25 °C e 65 °C, e as análises do ruído eletroquímico foram realizadas para as quatro temperaturas, 25 °C, 65 °C, 120 °C e 200 °C.

4.5 Registro dos Dados Obtidos das Análises

Foram realizados experimentos utilizando a técnica de ruído eletroquímico e a técnica de resistência de polarização.

Para aplicação da técnica de RPL fez-se necessário realizar ensaios de voltametria. Para isto foi utilizado o Potenciostato/Galvanostato Voltalab 10

(PGZ 100) e o Potenciostato MQPG-01 (PMQ 01) Microquímica, para o registro dos dados eletroquímicos.

As análises de voltametria foram realizadas para as três diferentes concentrações de ácido naftênico e para as temperaturas de 25 °C e 65 °C. A velocidade de varredura das voltametrias foi de 1 mV/s e o potencial variando de -1,2 mV a 1,8 mV.

Já os dados de ruído eletroquímico de potencial e de corrente foram registrados pelo Potenciostato/Galvanostato/ ZRA Reference 600 da Gamry Instruments. Para coleta dos dados, a sonda utilizada no reator foi conectada ao equipamento, e o registro foi feito pelo próprio software do potenciostato. A frequência de aquisição dos dados foi de 10 Hz.

4.6 Medidas Eletroquímicas

A aquisição dos dados para aplicação da Técnica de Extrapolação de Tafel e RPL foram realizados no Potenciostato MQPG-01 (PMQ 01) Microquímica e no Potenciostato/Galvanostato Voltalab 10 (PGZ 100), com velocidade de varredura das voltametrias foi de 1 mV/s e o potencial variando de -1,2 mV a 1,8 mV como já dito anteriormente. A figura 16 mostra o equipamento utilizado para estas análises.



(a)



(b)

Figura 16 - (a) Potenciostato MQPG-01 (PMQ 01) Microquímica; (b) Potenciostato/Galvanostato Voltalab 10 (PGZ 100).

Já, as análises de ruído eletroquímico, foram realizadas no Potenciostato/Galvanostato/ ZRA Reference 600 da Gamry Instruments, que pode ser visto na figura 17.



Figura 17 - Potenciostato/Galvanostato/ ZRA Reference 600 da Gamry Instruments.

4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para uma melhor visualização do tipo de corrosão que ocorreu nos eletrodos durante os experimentos, foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O MEV é utilizado em várias áreas do conhecimento. Esta técnica fornece informações sobre a morfologia e a identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Resoluções da ordem de 2 a 5 nanômetros em instrumentos comerciais, podendo alcançar resoluções de 1 nm em instrumentos de pesquisa (NAGATANI, 1987).

Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional das imagens, que é resultado da profundidade de campo.

A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, sob condição de vácuo. Esta incidência promove a emissão de elétrons secundários, que são retroespalhados, auger e absorvidos, assim como raios X característicos e de catodoluminescência (REED, 1996).

Em tons de cinza, a imagem eletrônica de varredura representa o

mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE – secondary electrons) e retroespalhados (BSE – backscattering electrons) emitidos pelo material que está sendo analisado. A figura 18 apresenta um esquema da microscopia eletrônica de varredura (DUARTE, et al. 2003).

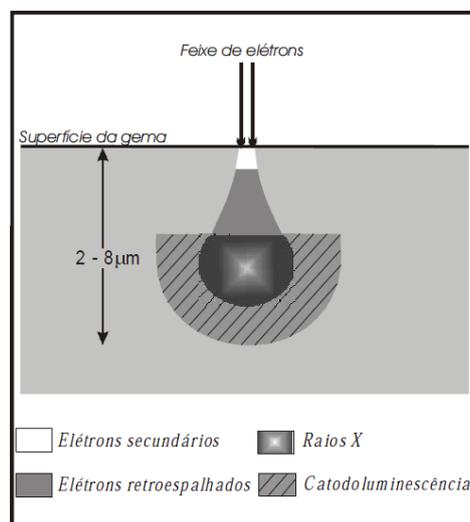


Figura 18 - Esquema da região de ionização gerada na interface do feixe de elétrons com a superfície (DUARTE, et al. 2003).

4.8 Cronograma das Análises

A tabela 4 mostra o cronograma das análises das voltametrias realizadas no potenciostato Microquímica MQ01 e no potenciostato Voltalab PGZ100. Foi avaliado o comportamento dos eletrodos para condições de variação de NAT (0,5 e 1,5 mgKOH/g) e temperatura (25 e 65 °C).

VOLTAMETRIAS			
Ensaio		NAT (mgKOH/g)	Temperatura (°C)
I	Microquímica - MQ01	0,5	25
II		0,5	65
III		1,5	25
IV		1,5	65
V	Voltalab - PGZ(100)	0,5	25
VI		0,5	65
VII		1,5	25
VIII		1,5	65

Tabela 4 – Cronograma das análises de voltametrias.

As análises de voltametrias foram realizadas nestas condições devido à limitação do equipamento. Os valores de NAT foram variados entre 0,5 e 1,5 mg KOH/g, porém não foi possível realizar os ensaios de voltametria em temperaturas que excedessem 65 °C.

Os eletrodos de aço AISI 316 também passaram por análises utilizando a técnica de Ruído Eletroquímico. Buscou-se avaliar o efeito da variação da concentração do ácido naftênico presente no óleo e da temperatura. As medidas foram realizadas em duplicata para cada condição de NAT e temperatura, como mostrado no cronograma das análises da tabela abaixo:

RUÍDO ELETROQUÍMICO			
	Ensaio	NAT (mgKOH/g)	Temperatura (°C)
Potenciostato/Galvanostato - GAMRY	I.1	0,5	25
	I.2	0,5	25
	II.1	0,5	65
	II.2	0,5	65
	III.1	0,5	120
	III.2	0,5	120
	IV.1	1,5	25
	IV.2	1,5	25
	V.1	1,5	65
	V.2	1,5	65
	VI.1	1,5	120
	VI.2	1,5	120
	VII.1	2,5	120
	VII.2	2,5	120
	VIII.1	1,5	200

Tabela 5 – Cronograma das análises de ruído eletroquímico.

Buscou-se avaliar o comportamento do aço AISI 316 sob efeito da variação da temperatura para valores de NAT fixado em 0,5 mg KOH/g e posteriormente 1,5 mg KOH/g. Também, buscou-se avaliar a interferência da variação de NAT a temperatura de 120 °C.

Uma das limitações deste estudo era a temperatura em que o reator poderia operar de forma segura. Devido a este fato, se trabalhou com

temperaturas inferiores a que se espera ocorrência de corrosão naftênica mais pronunciada.

Posteriormente, o reator foi instrumentado com alguns equipamentos de segurança, permitindo que o reator opere em condições de temperaturas mais críticas. Assim, foi possível realizar um ensaio à temperatura de 200 °C.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados das Voltmetrias

As primeiras análises realizadas foram voltametrias. Foi analisado o comportamento do aço AISI 316 em solução simulando o óleo contendo concentrações diferente de AN. O NAT das soluções sintéticas foi de 0,5 e 1,5 mgKOH/g, e a temperatura de exposição foi de 25 °C e 65 °C.

Os dados obtidos nas voltametrias utilizando o PMQ 01 para NAT 0,5 mgKOH/g a 25 °C podem ser observados na figura 19.

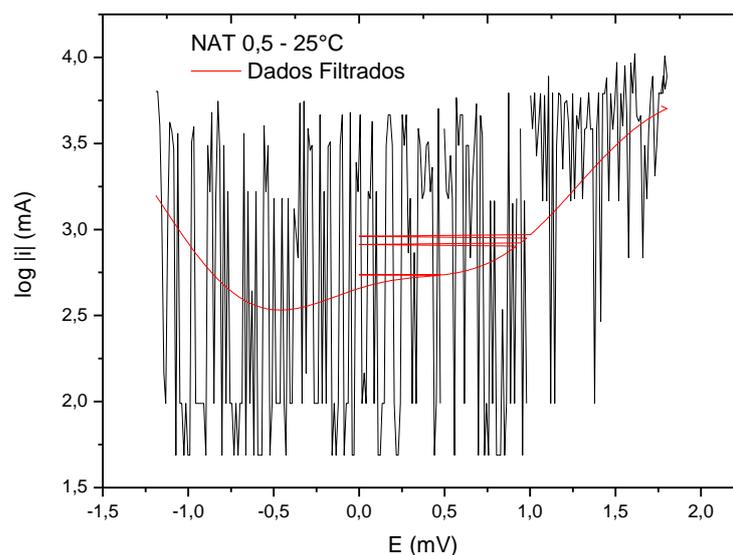


Figura 19 - Voltametria (NAT 0,5 mgKOH/g, 25 °C) Log |i| vs. E.

Como pode ser observado no gráfico, os dados que o equipamento adquiriu apresentaram bastante ruído, isto se deve ao fato da alta resistividade do meio (solução sintética de AN) em que os eletrodos estão em contato.

Na tentativa de minimizar estes ruídos e assim conseguir condições para aplicar a técnica de Extrapolação de Tafel, os dados foram filtrados.

Na figura 20 podemos observar o gráfico após a filtragem dos dados.

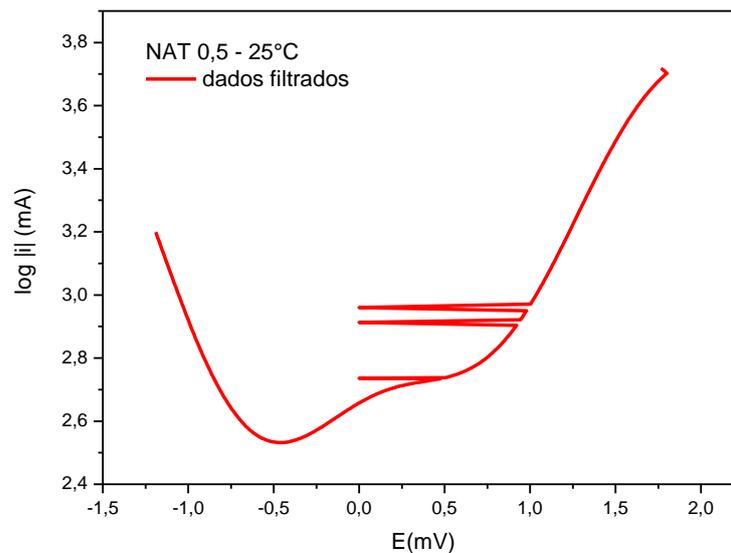


Figura 20 - Dados filtrados da voltametria (NAT 0,5 mgKOH/g, 25 °C) Log |i| vs. E.

Mesmo após a filtragem dos dados não foi possível esboçar as curvas catódicas e anódicas de Tafel. Além disto, não é possível garantir que a curva formada pelos dados filtrados represente de fato o comportamento do eletrodo no meio, pois os sinais adquiridos podem ser decorrentes da alta resistividade da solução. Foi utilizado um recurso avançado do programa OriginLab 6.1 para filtrar os dados obtidos das voltametrias.

Para a temperatura de 65 °C e NAT 0,5 mgKOH/g, os resultados podem ser observados na figura 21.

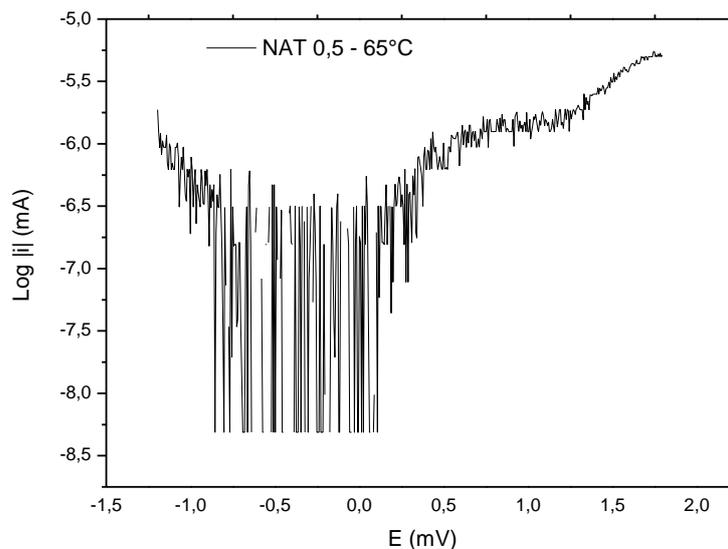


Figura 21 - Voltametria (NAT 0,5 mgKOH/g, 65 °C) $\text{Log } |i|$ vs. E .

De forma similar para o que aconteceu com a análises dos eletrodos nas condições anteriormente mostradas o mesmo se repetiu para a análise nas condições de NAT 0,5 mgKOH/g, 65 °C, não foi possível esboçar as retas de Tafel.

Para NAT 1,5 mgKOH/g e temperatura de 25 °C, temos os dados apresentados na figura 22:

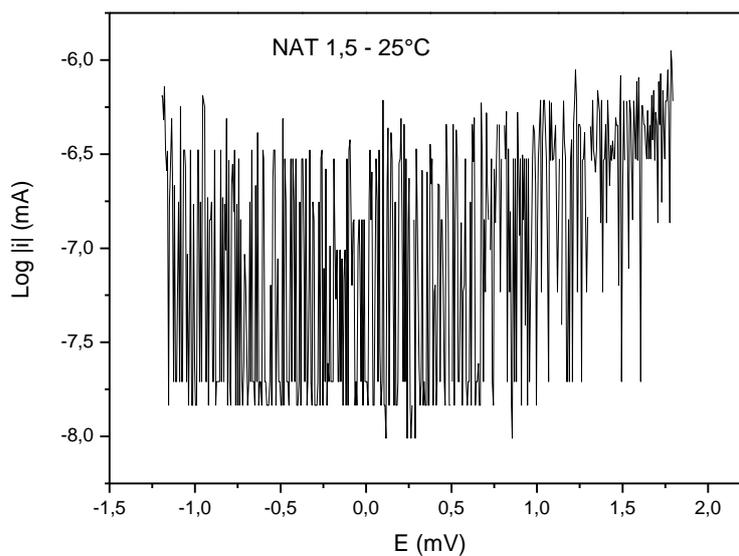


Figura 22 - Voltametria (NAT 1,5 mgKOH/g, 25 °C) $\text{Log } |i|$ vs. E .

Mantendo o valor do NAT (1,5 mgKOH/g) e aumentando a temperatura para 65 °C, temos o gráfico da figura 23:

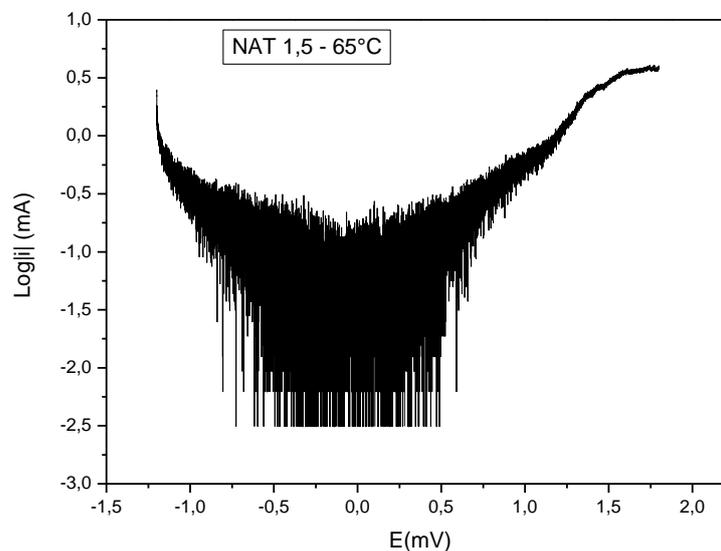


Figura 23 - Voltametria (NAT 1,5 mgKOH/g, 65 °C) Log |i| vs. E.

Os dados obtidos das análises dos eletrodos com o Potenciostato MQPG-01 (PMQ 01) foram insatisfatórios, não sendo passíveis de linearização, de forma tal que se torna impossível calcular os coeficientes de Tafel (b_a , coeficiente angular da reta anódica; e b_c , coeficiente angular da reta catódica), e portanto não aplicável o método de Extrapolação de Tafel. Diante disto, os mesmo experimentos foram realizados utilizando outro equipamento.

Na tentativa de aplicar esta técnica para estimar os valores da taxa de corrosão para o aço AISI 316 em meio a ácido naftênico as análises dos eletrodos foram refeitas para todas as condições já expostas anteriormente, porém utilizando o Potenciostato/Galvonostato Voltalab 10 (PGZ 100). Os dados obtidos podem ser observados na figura 24:

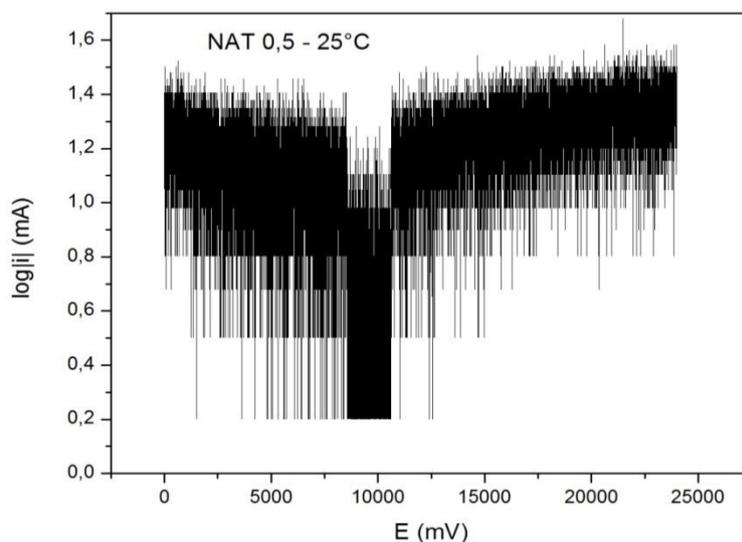


Figura 24 - Voltametria (NAT 0,5 mgKOH/g, 25 °C) Log |i| vs. E.

Pode-se observar que os mesmos ruídos obtidos utilizando o Potenciostato PMQ 01 também foram obtidos utilizando o Potenciostato PGZ 100, inviabilizando a aplicação da técnica de Extrapolação de Tafel.

O gráfico da figura 25 mostra a voltametria realizada para NAT 0,5 mgKOH/g a 65 °C, e uma curva para os dados filtrados.

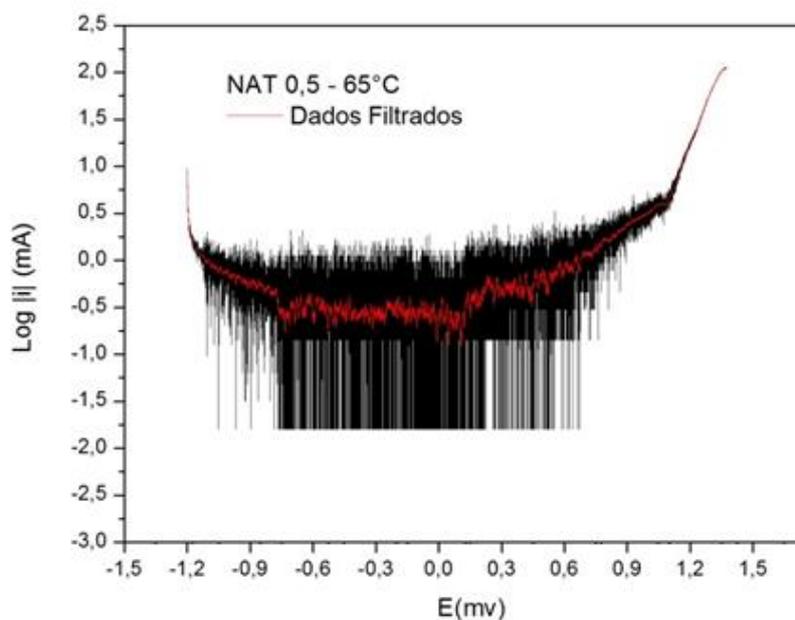


Figura 25 - Dados filtrados da Voltametria (NAT 0,5 mgKOH/g, 65 °C) Log |i| vs. E.

Temos na figura 26 o valores adquiridos para a voltametria para NAT 1,5 mgKOH/g a 25 °C.

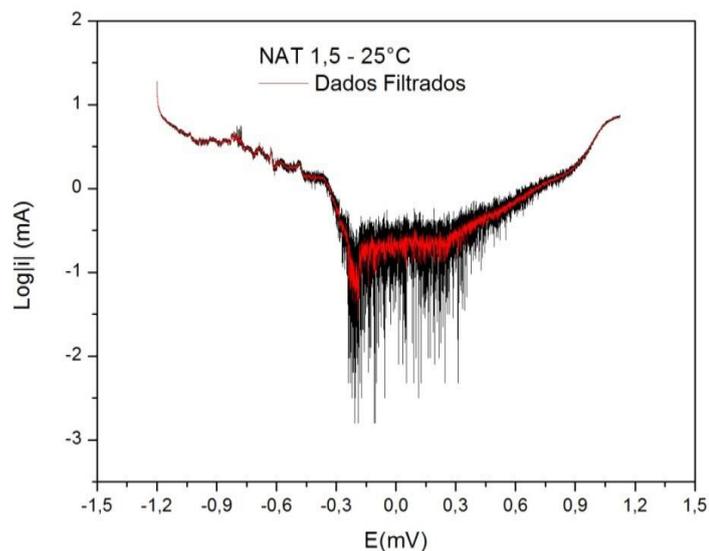


Figura 26 - Dados filtrados da Voltametria (NAT 1,5 mgKOH/g, 25 °C) $\text{Log } |i|$ vs. E .

E por fim, temos o gráfico para NAT 1,5 mgKOH/g, 65 °C, apresentados na figura 27.

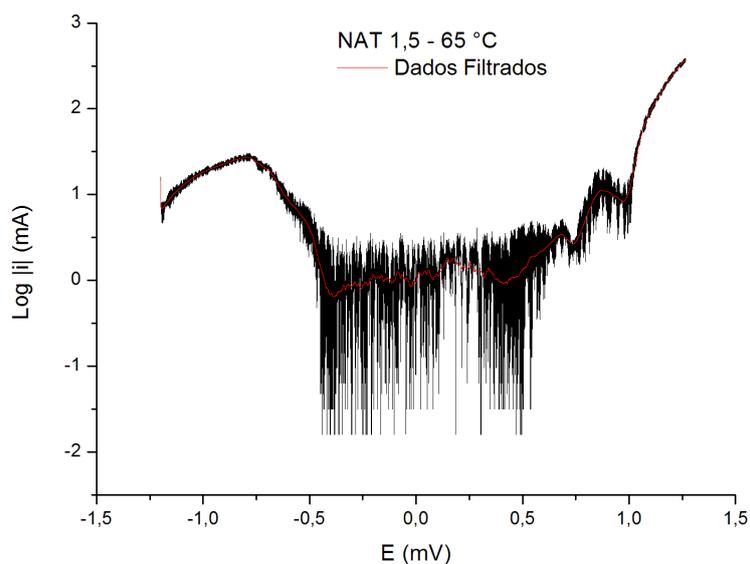


Figura 27 - Dados filtrados da Voltametria (NAT 1,5 mgKOH/g, 65 °C) $\text{Log } |i|$ vs. E .

Os dados adquiridos apresentam valores de resistividade muito alta, isso se deve ao fato da solução avaliada ser oleosa. Para casos como este, onde o eletrólito apresenta alta resistividade a aplicação da técnica de Extrapolação de Tafel fica inviável, pois os valores adquiridos não correspondem apenas ao comportamento do eletrodo, mas a resistência que o eletrólito apresenta.

Esses resultados evidenciam a limitação dos equipamentos utilizados para realizar as voltametrias. Para sistemas onde o eletrólito tem alta resistividade os equipamentos Potenciostato MQPG-01 (PMQ 01) Microquímica e o Potenciostato/Galvanostato Voltalab 10 (PGZ 100) não reproduziram resultados satisfatórios.

Sem os valores da extrapolação de Tafel, é impossível calcular o Potencial de Corrosão E_{corr} , e densidade de corrente de corrosão i_{corr} , parâmetros importantes para estimar a taxa de corrosão.

5.2 Resultados do Ruído Eletroquímico

As primeiras análises de ruído eletroquímico foram realizadas em condições de temperatura ambiente e o meio simulado tinha o valor de NAT igual a 0,5 mgKOH/g.

Todos os dados de potencial e corrente, adquiridos foram tratados conforme a metodologia de Al- Mazzedi e Cottis (2004) para todas as análises de ruído eletroquímico. Esta metodologia possibilita avaliar o tipo de corrosão que ocorre na superfície do metal.

Para as condições de NAT 0,5 mgKOH/g a 25 °C, os resultados são apresentados nos gráficos da figura 28:

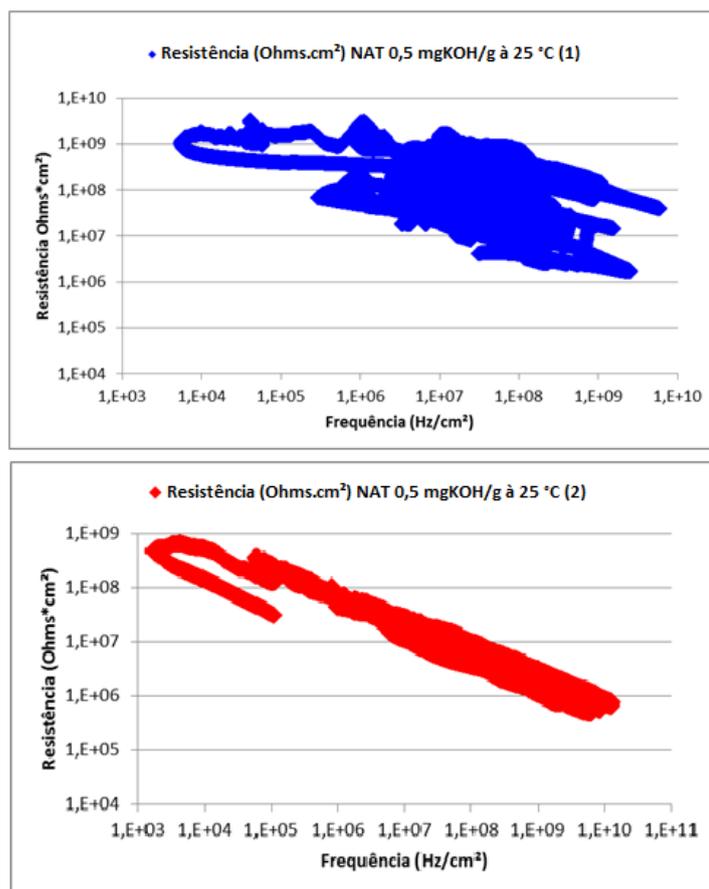


Figura 28 - Resistência vs. Frequência para NAT 0,5 mgKOH/g a 25 °C (1) e (2).

Esses gráficos representam os valores obtidos pela aplicação da metodologia proposta por Cottis (2004) para os dados de potencial e corrente adquiridos durante a realização dos ensaios.

As análises foram realizadas em duplicatas para testar a reprodutibilidade dos resultados. É possível observar que a série de dados está na mesma faixa de f_n e R_n , como mostra a figura 31.

O gráfico da figura 29 apresenta uma comparação dos testes realizados para NAT 0,5 mgKOH/g a 25 °C.

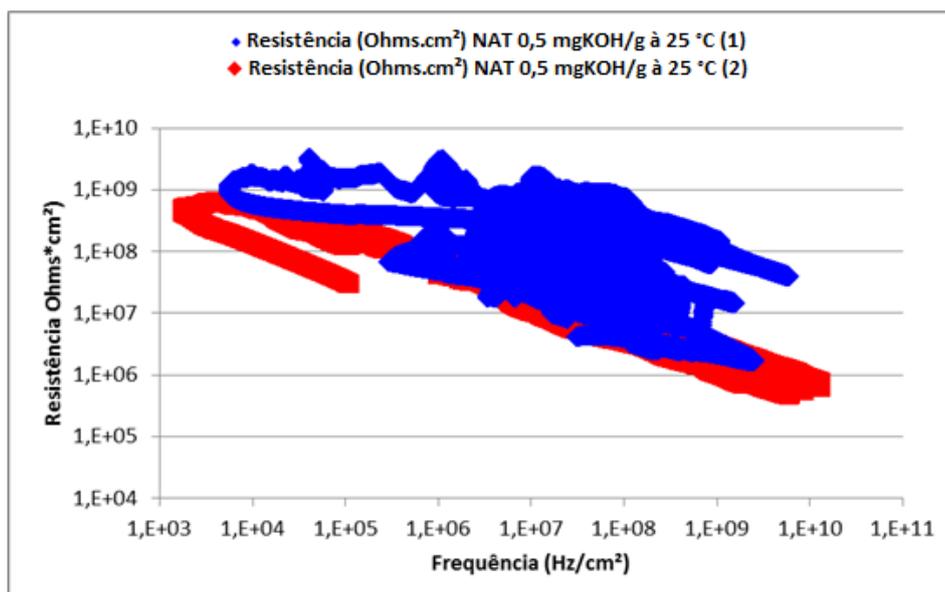


Figura 29 - Resistência vs. Frequência para NAT 0,5 mgKOH/g a 25 °C.

Na segunda etapa das análises, o valor do NAT foi mantido, porém a temperatura foi elevada até 65 °C, onde se busca avaliar o efeito do aumento da temperatura no comportamento do aço AISI 316. Da mesma forma, para estas condições as análises foram realizadas em duplicatas. Os resultados estão plotados no gráfico da figura 30:

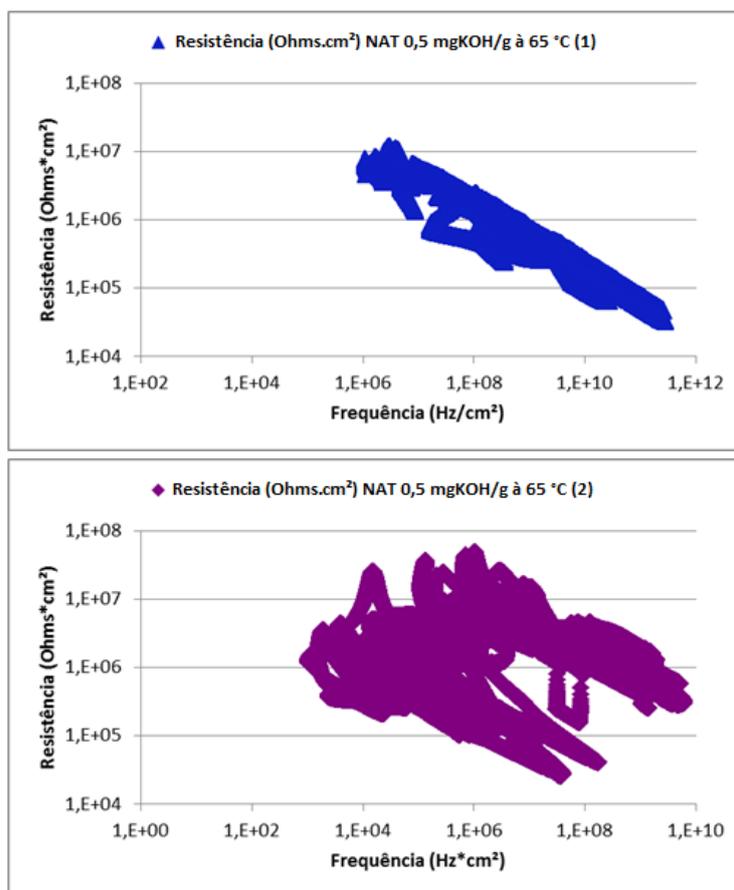


Figura 30 - Resistência vs. Frequência para NAT 0,5 mgKOH/g a 65 °C.

A figura 31 mostra um comparativo entre as medidas realizadas para as condições de NAT 0,5 mgKOH/g a 65 °C.

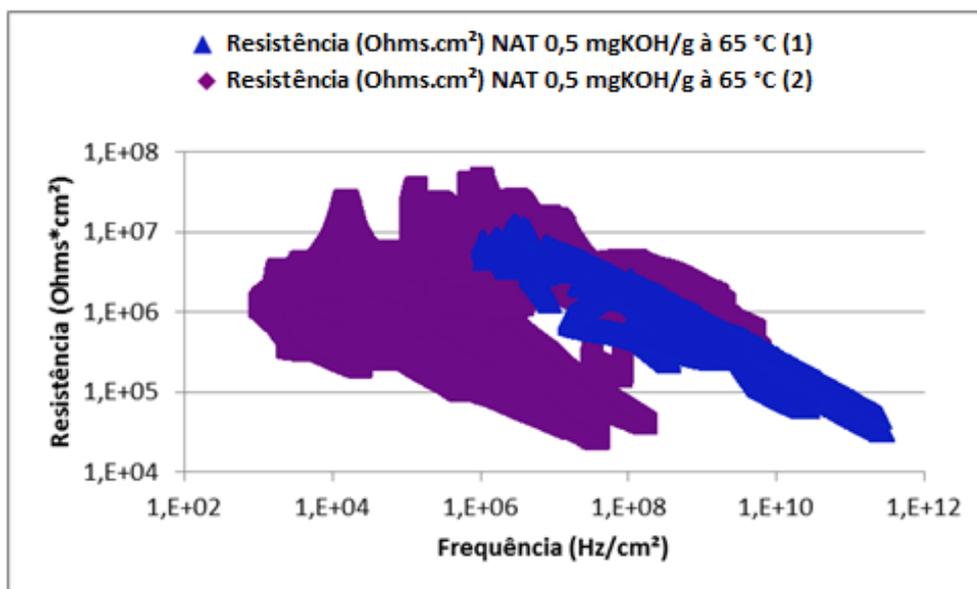


Figura 31 - Resistência vs. Frequência para NAT 0,5 mgKOH/g a 65 °C.

Os dados das análises (1) e (2) para NAT 0,5 mgKOH/g a 65 °C encontram-se na mesma região de f_n e R_n .

Nesta etapa das análises, a temperatura foi elevada para 120 °C e o valor da acidez total da solução foi mantido a 0,5 mgKOH/g. Os gráficos da figura 32 mostram os resultados obtidos:

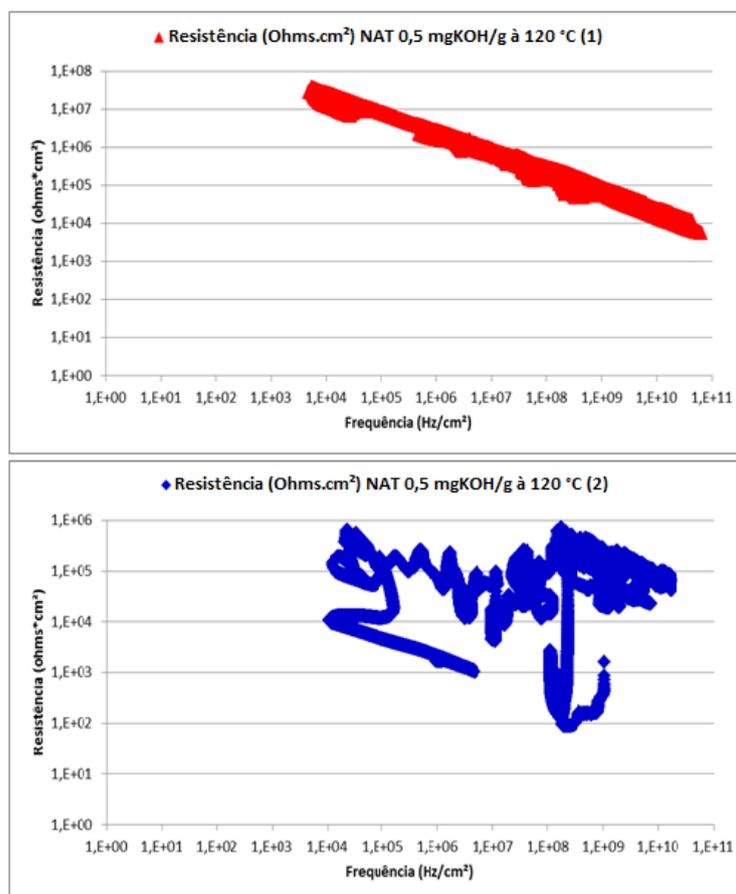


Figura 32 - Resistência vs. Frequência para NAT 0,5 mgKOH/g a 120 °C.

Da mesma forma, foram realizadas as duplicatas, e os resultados das medidas para NAT 0,5 mgKOH/g a 120 °C estão representados na figura 33. Esta figura mostra o comparativo das duas análises, onde se observa que a série de dados obtida pela aplicação da metodologia de Cottis (2004) apresentam valores na mesma faixa de f_n e R_n .

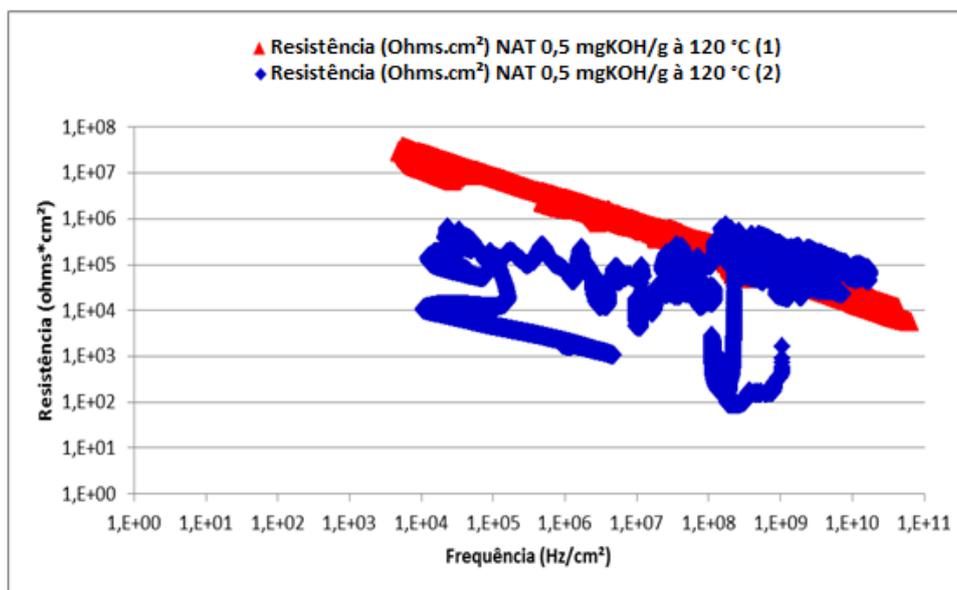


Figura 33 - Resistência vs. Frequência para NAT 0,5 mgKOH/g a 120 °C.

É possível observar diferenças nas retas das duplicatas obtidas durante os ensaios. Assume-se que estas diferenças são resultado das discrepâncias da metalurgia do material utilizado para confeccionar os eletrodos e, além disto, como o polimento é feito mecanicamente pelo atrito de abrasivos e isto é realizado de forma manual, a rugosidade da superfície do metal é variável. E essa rugosidade da superfície pode interferir na performance do material, podendo gerar pontos de corrosão. Uma forma de minimizar essas diferenças é buscar uma técnica para o polimento e acabamento do eletrodo que seja capaz de tornar a superfície do metal mais uniforme.

Para uma melhor visualização do efeito que a variação da temperatura causou no comportamento dos eletrodos durante as análises, a figura 34 mostra um gráfico comparando os resultados das análises onde o valor do NAT foi fixado em 0,5 mgKOH/g mediante a variação de temperatura.

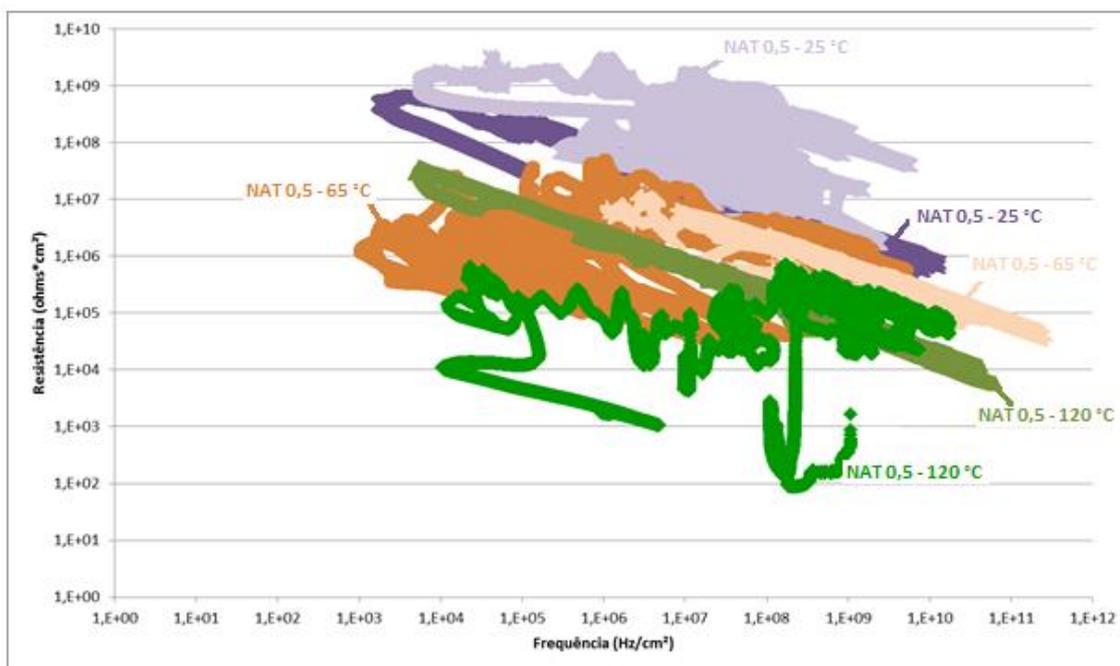


Figura 34 - Comparação do efeito da variação da Temperatura para NAT 0,5 mgKOH/g.

Observamos que para este caso onde o valor do NAT é mantido em 0,5 mgKOH/g, e a temperatura varia entre 25 °C – 65 °C e 120 °C, os resultados se concentram numa mesma faixa de frequência, sofrendo apenas um decaimento na resistência. Segundo a metodologia de Cottis (2004), a região em que as séries de dados neste caso se concentram é correspondente à região de passivação. O aumento da temperatura provoca o aumento das reações do meio com os eletrodos, gerando o decaimento dos valores de R_n , ou seja, o metal está sofrendo um aumento na taxa de corrosão devido ao aumento da temperatura. Além disto, já há sinais da transição do comportamento do metal da região de passivação para corrosão generalizada, pois a série de dados tende da região de altos valores de f_n e de resistência R_n , (região de passivação), para uma região de valores altos de f_n e baixos valores de resistência R_n , (corrosão generalizada).

Na segunda etapa das análises o valor de acidez total do meio reacional foi elevado, assumindo 1,5 mgKOH/g, sob variação de temperatura. Medidas a 25 °C foram realizadas em duplicatas, mostradas na figura 35.

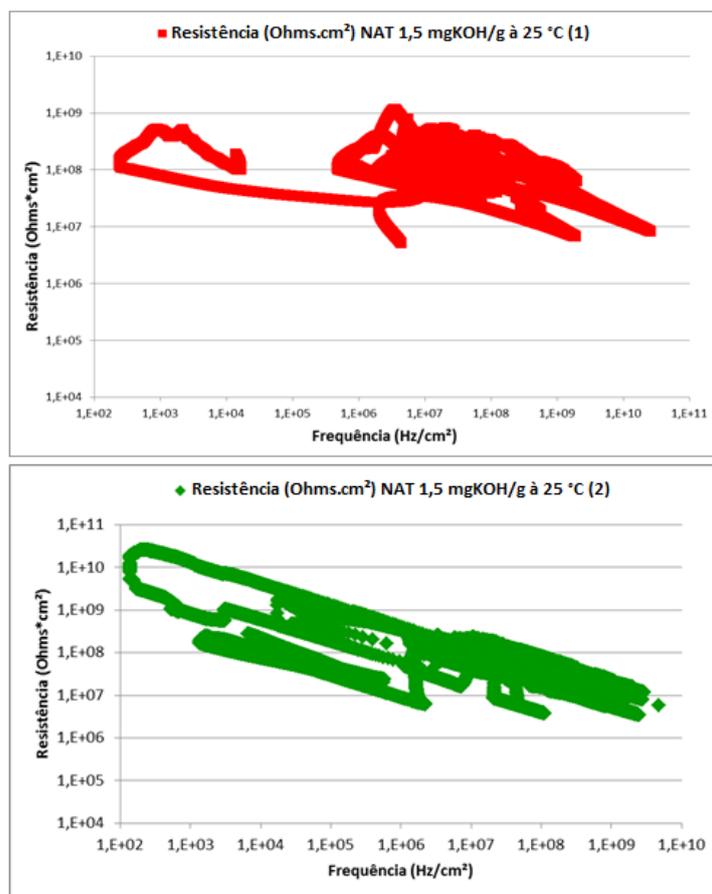


Figura 35 - Resistência vs. Frequência para NAT 1,5 mgKOH/g a 25 °C.

Comparando as duplicatas para NAT 1,5 mgKOH/g a 25 °C, observamos também que os resultados obtidos estão na mesma faixa de f_n e R_n , que pode ser observado na figura 36:

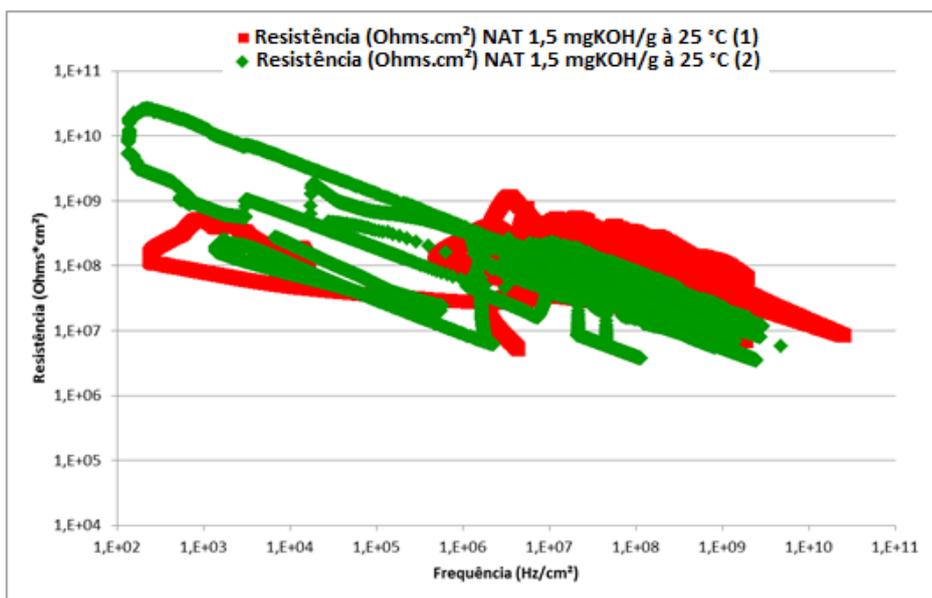


Figura 36 - Resistência vs. Frequência para NAT 1,5 mgKOH/g a 25 °C.

Mantido o valor de NAT a 1,5 mg KOH/g, e elevando a temperatura para 65 °C, o gráfico da figura 37 mostra os resultados obtidos para estas condições.

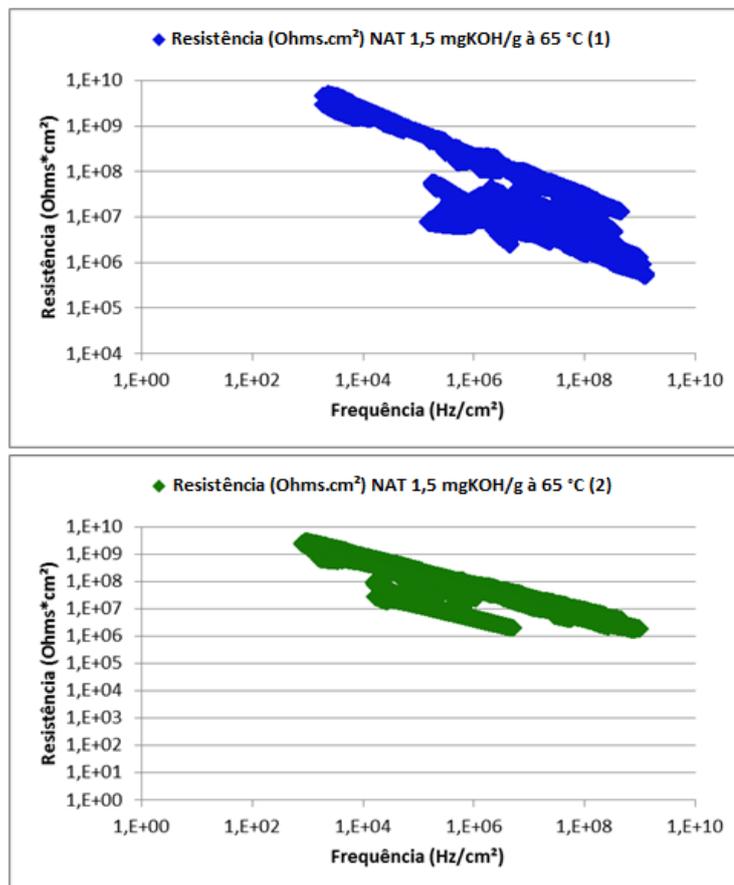


Figura 37 - Resistência vs. Frequência para NAT 1,5 mgKOH/g a 65 °C.

Onde, mais uma vez, buscou-se avaliar o efeito do aumento da temperatura. Os resultados obtidos apresentaram reprodutibilidade satisfatória, que pode ser observado no gráfico da figura 38.

Comparando os resultados para 65 °C e NAT 1,5 mgKOH/g :

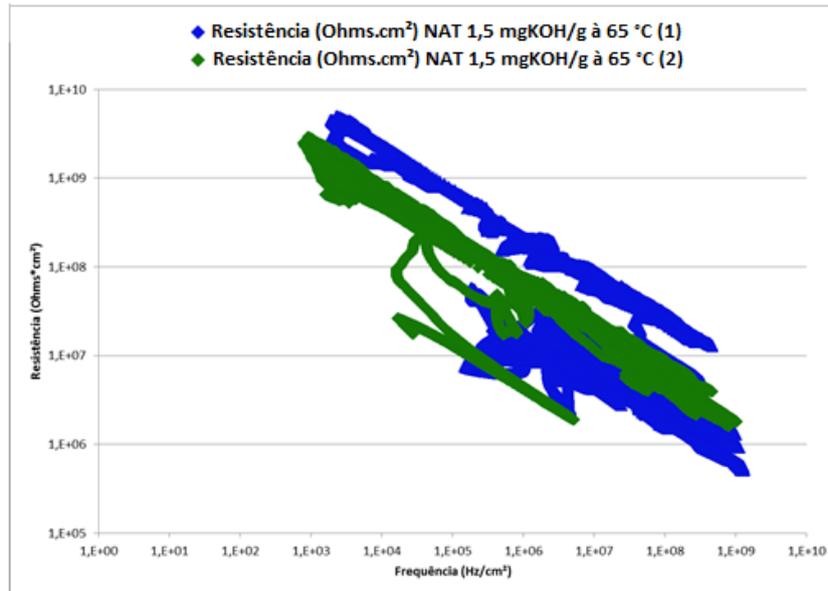


Figura 38 - Resistência vs. Frequência para NAT 1,5 mgKOH/g a 65 °C.

E finalmente, para o mesmo valor de NAT (1,5 mgKOH/g) e temperatura de 120 °C, os resultados estão representado no gráfico da figura 39 :

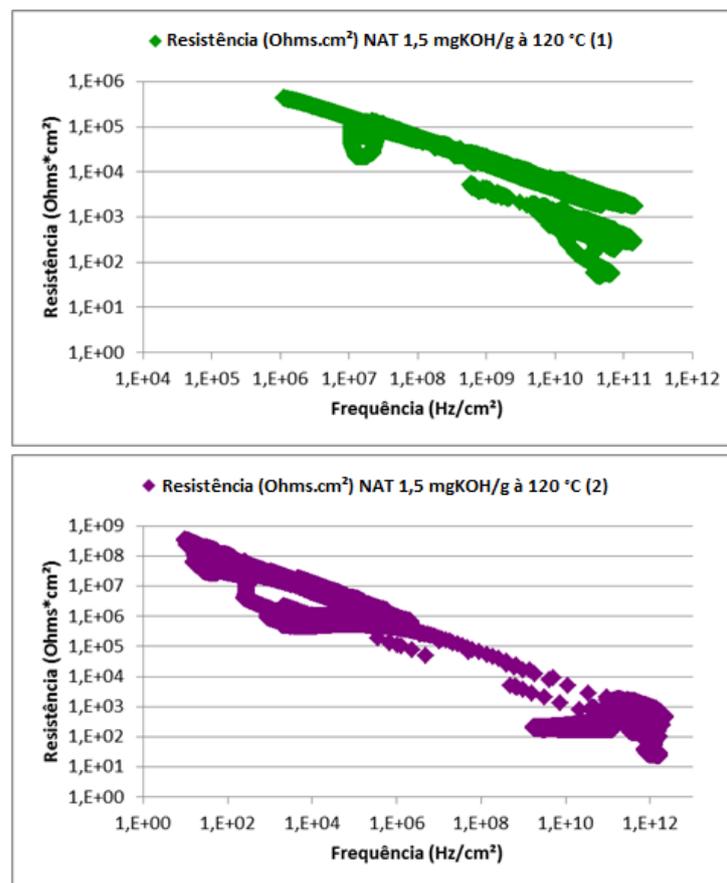


Figura 39 - Resistência vs. Frequência para NAT 1,5 mgKOH/g a 120 °C.

Os resultados obtidos pelas duplicatas foram satisfatórios, pois as séries de dados apresentam a mesma inclinação, na mesma faixa de f_n e R_n . Os dados das análises para NAT 1,5 mgKOH/g a 120 °C podem ser comparados no gráfico da figura 40.

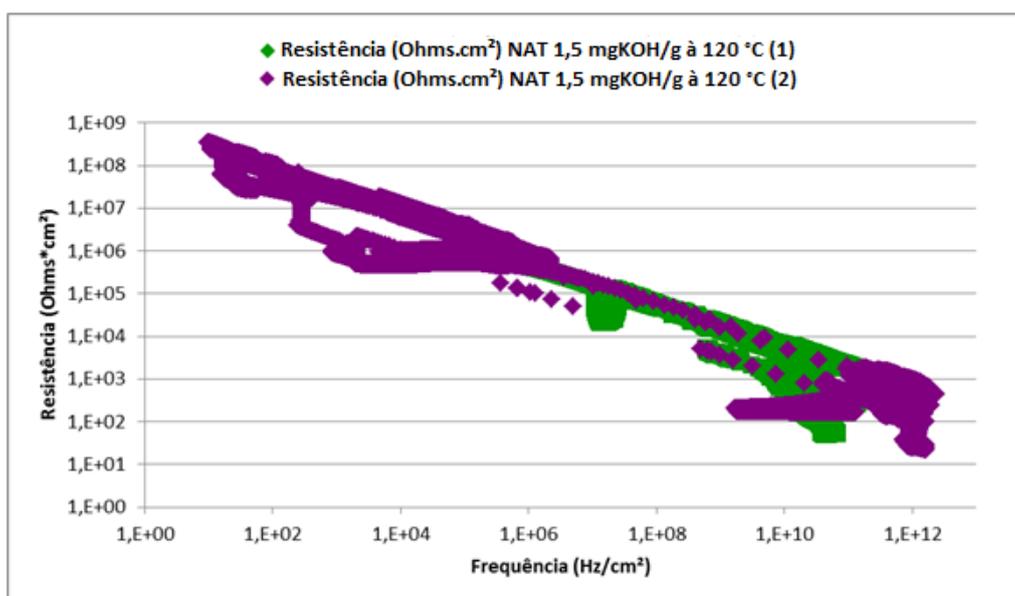


Figura 40 - Resistência vs. Frequência para NAT 1,5 mgKOH/g a 120 °C.

Já é possível visualizar o efeito que o aumento da temperatura causa no aço AISI 316. Os valores de R_n sofrem um decaimento significativo quando comparados aos resultados obtidos a 65 °C.

Comparando os valores para o mesmo valor de NAT (1,5 mgKOH/g) e variação da temperatura, temos o gráfico da figura 41:

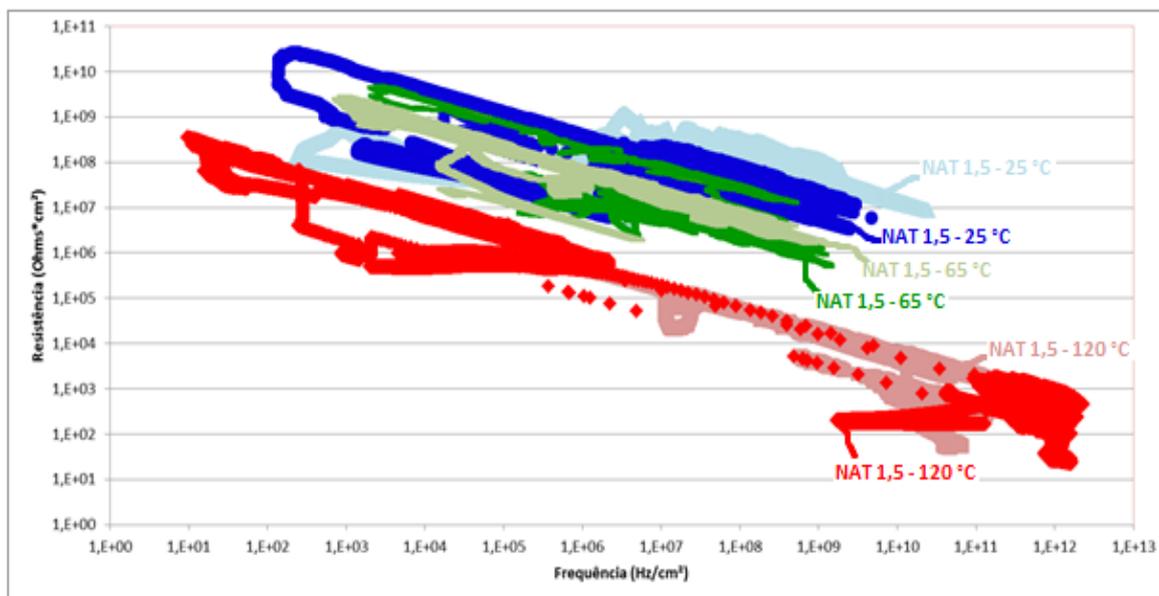


Figura 41 - Comparação do efeito da variação da Temperatura para NAT 1,5 mgKOH/g.

Como na comparação feita para a série de dados para NAT 0,5 mgKOH/g sob variação de temperatura, para condições de NAT 1,5 mgKOH/g e temperaturas variando entre 25 °C – 65 °C e 120 °C os eletrodos tiveram comportamento similar, sofrendo perda na resistência a medida que se tem este aumento da temperatura. Este decaimento da R_n está relacionado com o aumento na taxa de corrosão, assumindo comportamento típico de corrosão generalizada, onde temos altos valores de f_n e baixos valores de R_n (HASS, 2013). Porém para valores de NAT 1,5 mgKOH/g a 120 °C, a série apresenta uma variação muito grande de resistência e frequência. Este comportamento está relacionado com a faixa de transição de corrosão generalizada para corrosão localizada (Cottis, 2004).

Por fim foram realizados ensaios onde a temperatura se manteve em 120 °C e a concentração de ácido naftênico no meio representa um NAT de 2,5 mgKOH/g. Os resultados são apresentados na figura 42:

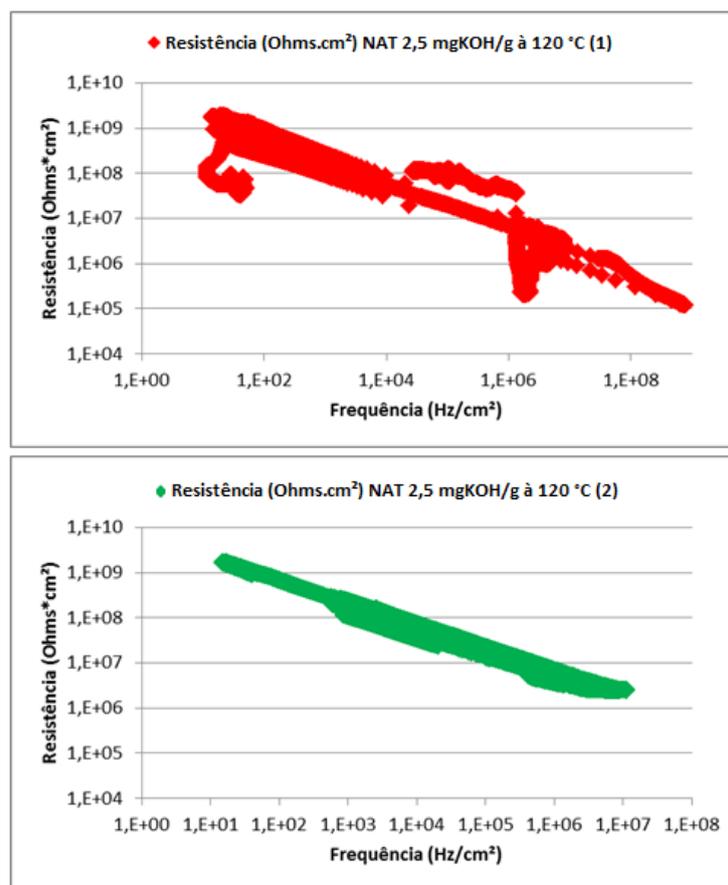


Figura 42 - Resistência vs. Frequência para NAT 2,5 mgKOH/g a 120 °C.

Comparando os resultados, temos um gráfico apresentado na figura 43.

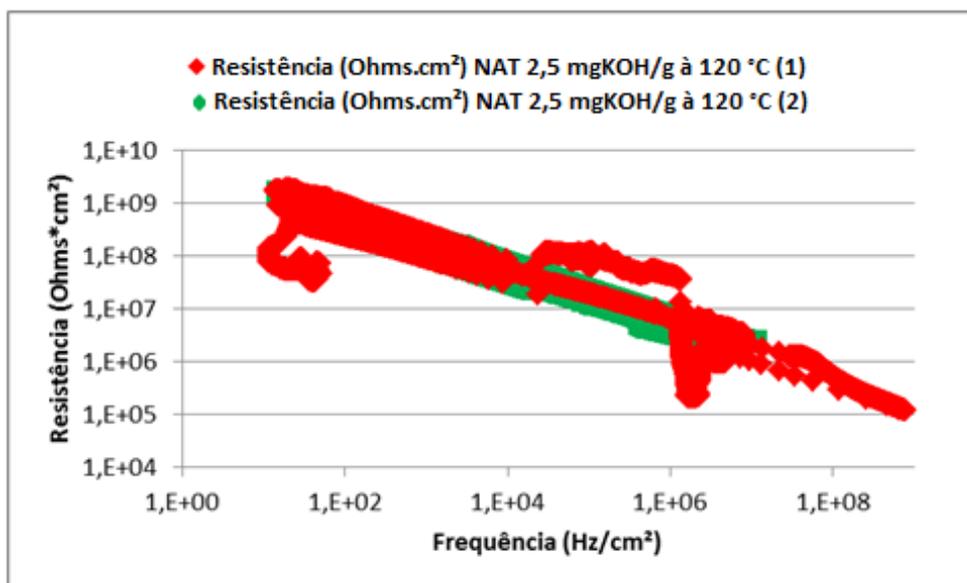


Figura 43 - Resistência vs. Frequência para NAT 2,5 mgKOH/g a 120 °C.

A figura 43 mostra o comparativo das duas análises para NAT 2,5 mgKOH/g a 120 °C, onde se observa que a série de dados obtida pela aplicação da metodologia de Cottis (2004) apresentam valores na mesma faixa de f_n e R_n .

Nesta etapa, onde se pretende avaliar a influência da variação do número de acidez total do meio no comportamento do aço AISI 316, a temperatura foi mantida a 120 °C e o NAT variou entre 0,5 mgKOH/g, 1,5 mgKOH/g e 2,5 mgKOH/g. A figura 44 mostra este comparativo:

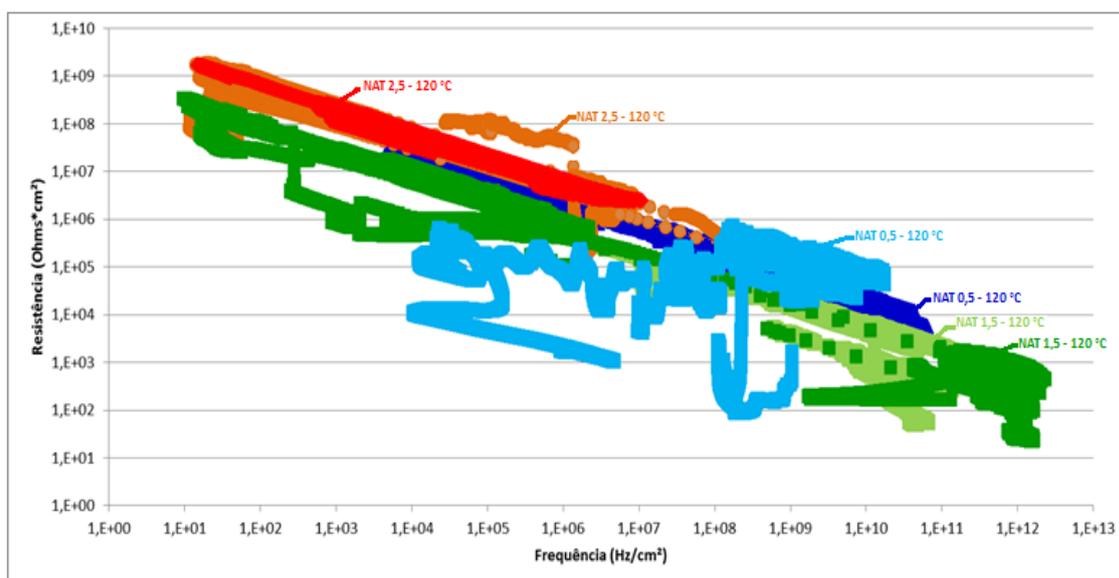


Figura 44 - Comparação do efeito da variação do NAT sob temperatura constante (120 °C).

Quando comparado os resultados da variação do número de acidez total a temperatura constante (120 °C) pode-se observar que, para cada experimento, as nuvens de pontos apresentam uma tendência de inclinação, com aumento da resistência ao ruído eletroquímico à medida que a frequência de eventos diminui, ou seja, este comportamento pode ser interpretado como uma mudança de comportamento nas reações, passando da região de corrosão generalizada (onde se tem altos valores de frequência e baixos valores de resistência) para corrosão localizada (HASS, 2013).

Assume-se que o filme de proteção do metal começa a apresentar falhas pontuais e o ácido começa a reagir mais facilmente com os elementos da liga. Esse tipo de corrosão pode causar maiores riscos à integridade das propriedades

mecânicas do metal, pois o desgaste causado pela corrosão é pontual, deixando o metal susceptível a problemas com trincas, quebras, etc (HASS, 2013).

Como teste final, apenas em nível de caráter comparativo foi realizado apenas um ensaio a uma temperatura mais crítica. O eletrodo foi submetido em meio de NAT 1,5 mgKOH/g a temperatura de 200 °C, com duração de 5 horas. A série de dados mostrados na figura 45 refere-se as duas primeiras horas de teste.

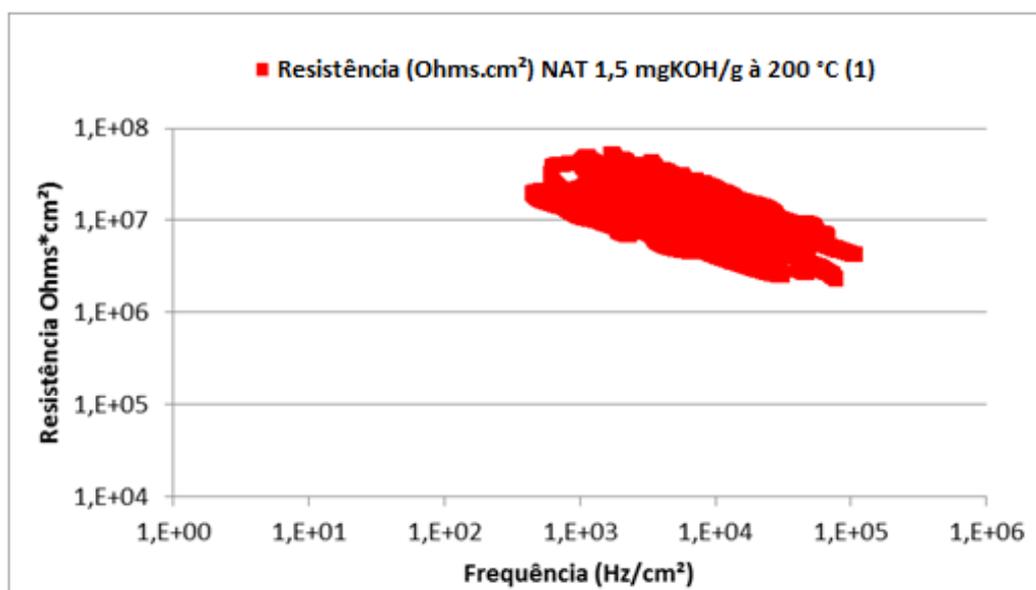


Figura 45 - Resistência vs. Frequência para NAT 1,5 mgKOH/g a 200 °C.

Comparando os resultados de uma condição menos severa, como no caso do experimento de NAT 0,5 mgKOH/g e 25 °C, com esta condição mais crítica, temos:

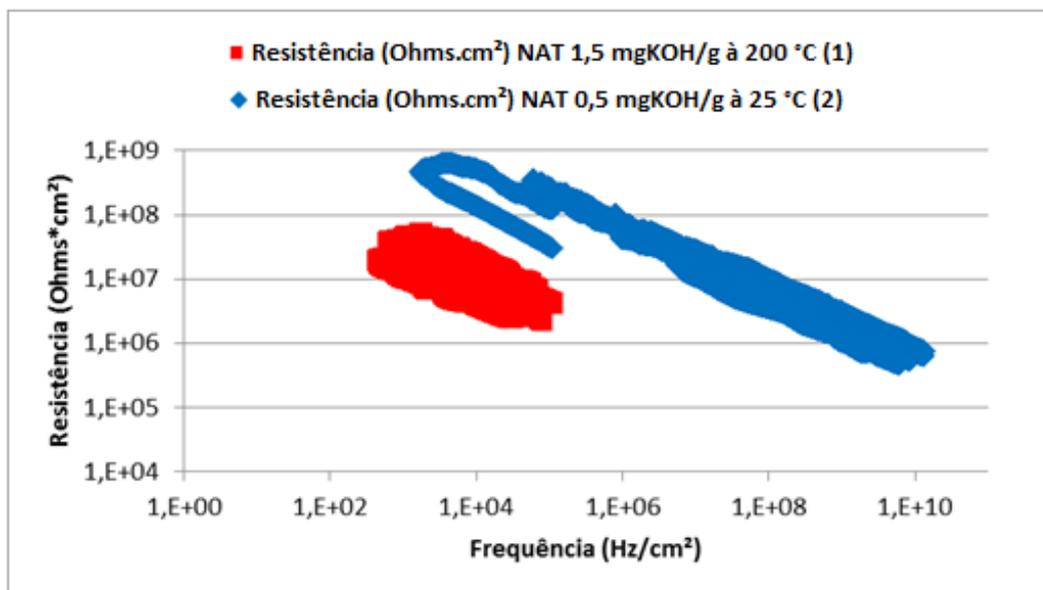


Figura 46 - Comparação do comportamento do aço AISI 316 em meio de NAT 0,5 a 25 °C e NAT 1,5 a 200 °C.

A figura 46 evidencia a diferença do tipo de corrosão que ocorre nestas distintas condições. Para NAT 0,5 mgKOH/g a 25 °C observamos altos valores de resistência e frequência, que segundo Cottis (2004) representa o estado de passivação, já para condições mais severas, onde o valor de NAT é igual a 1,5 mgKOH/g e temperatura de 200 °C, a série de dados concentra-se na região de corrosão localizada.

Contudo, observamos que o aço AISI 316 comportou-se de forma esperada mediante a variação de temperatura e NAT. A forma de corrosão característica para valores de NAT e temperatura menores foram do tipo generalizada. À medida que os eletrodos foram submetidos a condições onde o valor de acidez total e temperatura do meio foram mais críticas, foi notável que a corrosão se deu de forma mais pronunciada e localizada.

Lembrando que as únicas variáveis de estudo deste trabalho foram NAT e temperatura, é possível prever que para estas condições a corrosão já é significativa. Porém, em campo as condições de operação podem sofrer interferências de outras variáveis, tais como presença de enxofre no meio, velocidade do fluxo, dentre outras, que pode vir a acarretar em riscos maiores.

5.3 Resultados do MEV

Alguns eletrodos foram submetidos à análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Foram analisados eletrodos antes da exposição ao meio (nominado virgem), e eletrodos após exposição ao ácido. A figura 47 mostra a micrografia da análise do eletrodo virgem:

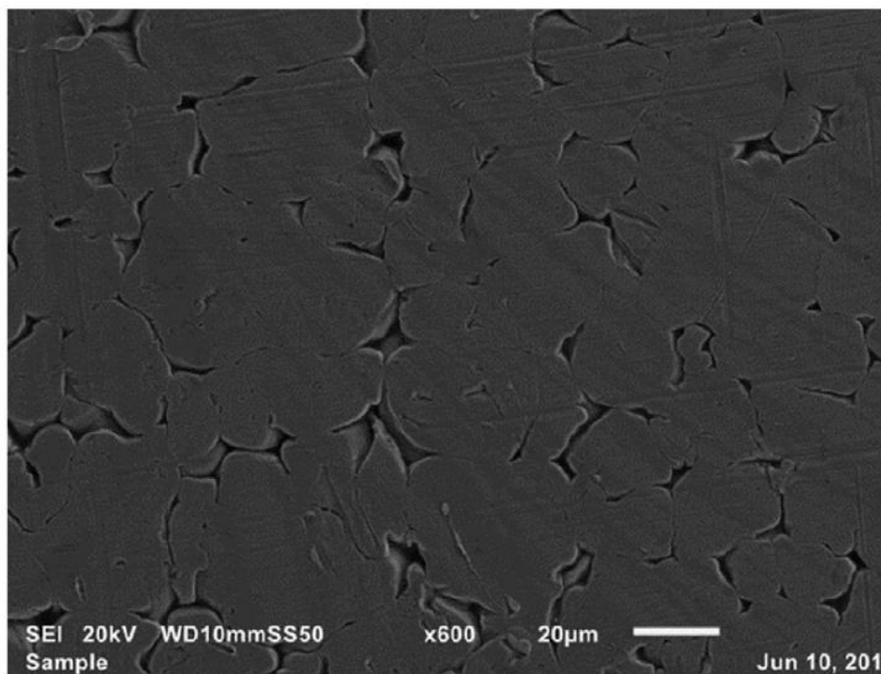


Figura 47 - Micrografia obtida de amostra de eletrodo "virgem".

Antes do tratamento superficial do eletrodo o metal ainda tem coloração mais escura, onde se assume ser uma camada de óxido que normalmente é encontrada sobre a superfície da liga. Devido a este fato, todos os eletrodos são submetidos a um tratamento superficial antes das análises. Observa-se na figura 49 que a superfície do metal apresenta apenas algumas imperfeições de metalurgia.

A figura 48 apresenta a micrografia da análise do eletrodo exposto a condições de temperatura 120 °C e NAT 0,5 mgKOH/g, onde é possível observar alguns sinais da corrosão causada pelo meio, no entanto, a corrosão é aparentemente generalizada.

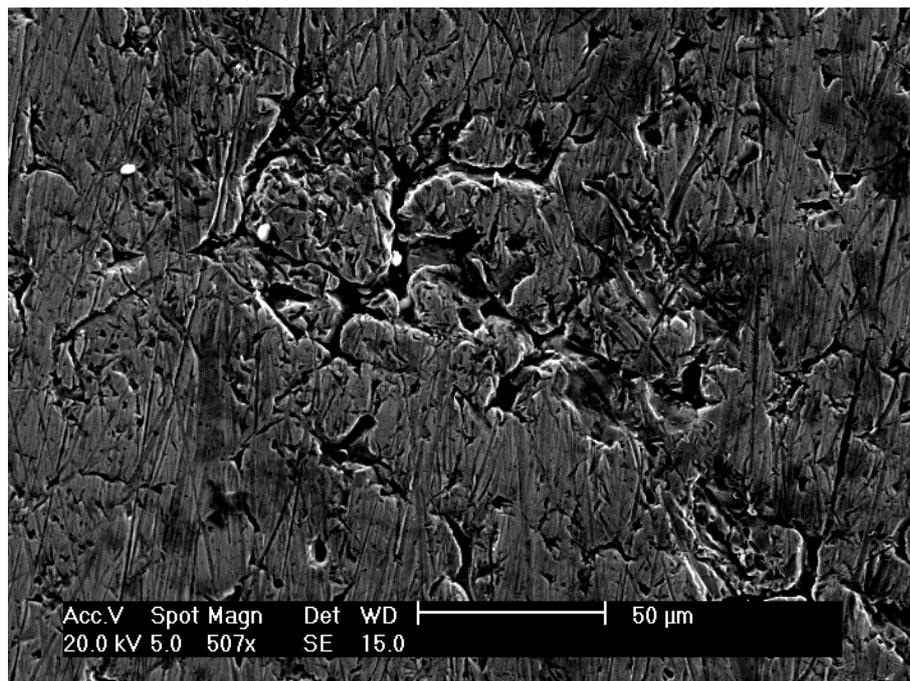


Figura 48 - Micrografia obtida de amostra exposta a solução de óleo mineral e ácido naftênico a 120 °C – 0,5 mgKOH/g.

A micrografia da figura 49 é resultado da análise de MEV do eletrodo que foi submetido a condições de temperatura a 120 °C e NAT 1,5mgKOH/g. A corrosão mostrada nesta figura ocorre aparentemente nos contornos de grão da liga e de forma mais generalizada. Este tipo de corrosão ocorre devido a formação de pequenos “sítios” de corrosão nas vizinhanças dos contornos de grão da liga. Aços AISI (316) são mais suscetíveis a este tipo de ataque, geralmente por apresentarem baixo teor de Cr, portanto a adição de Cr determina um aumento significativo na sua resistência à corrosão.

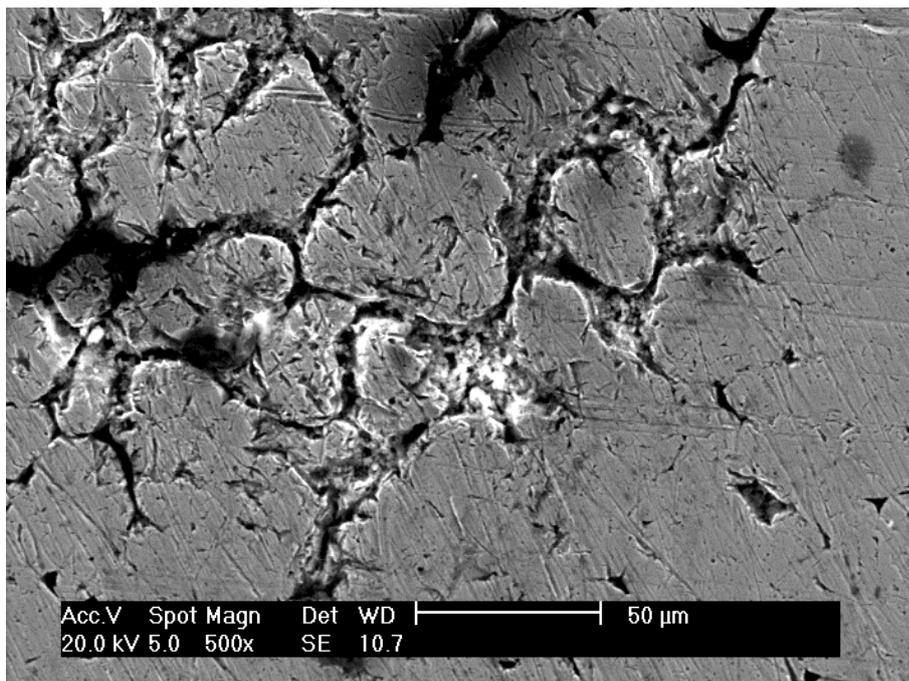


Figura 49 - Micrografia obtida de amostra exposta a solução de óleo mineral e ácido naftênico a 120 °C – 1,5 mgKOH/g.

As figuras 50 e 51 mostram as micrografias dos eletrodos adquiridas pelo MEV para condição mais crítica de NAT, a 2,5 mgKOH/g, e à temperatura de 120 °C.

Na figura 50 se observa também a ocorrência de corrosão, porém esta corrosão é pontual, formando alguns pites sobre a superfície do metal.

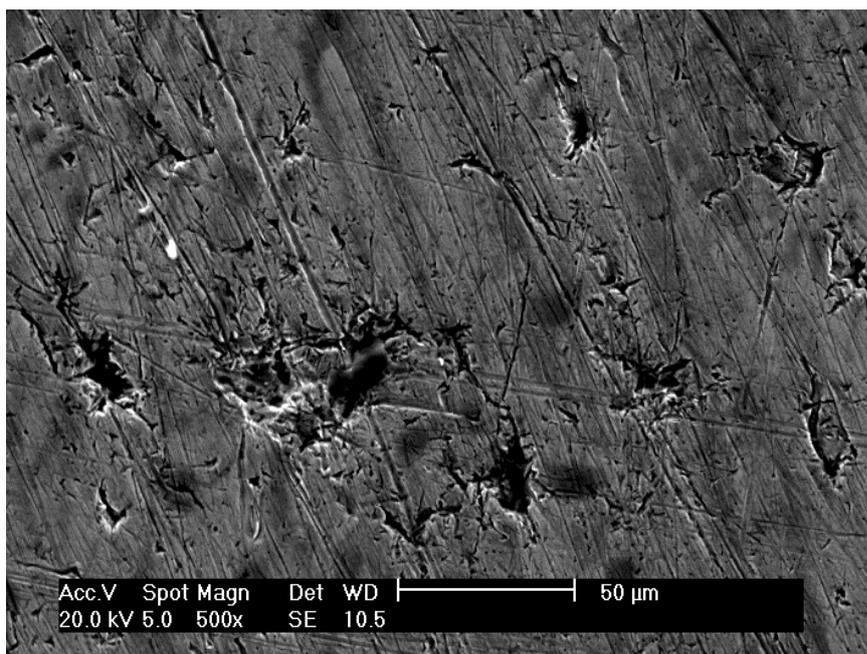


Figura 50 - Micrografia obtida de amostra exposta a solução de óleo mineral e ácido naftênico a 120 °C – 2,5 mgKOH/g.

Na figura 51 também é possível observar este tipo de corrosão mais localizada. Lembrando, que este comportamento foi observado para casos onde os eletrodos foram submetidos a condições mais críticas (NAT 2,5 mgKOHg – 120 °C) quando comparados as condições dos eletrodos das micrografias das figuras 48 e 49.

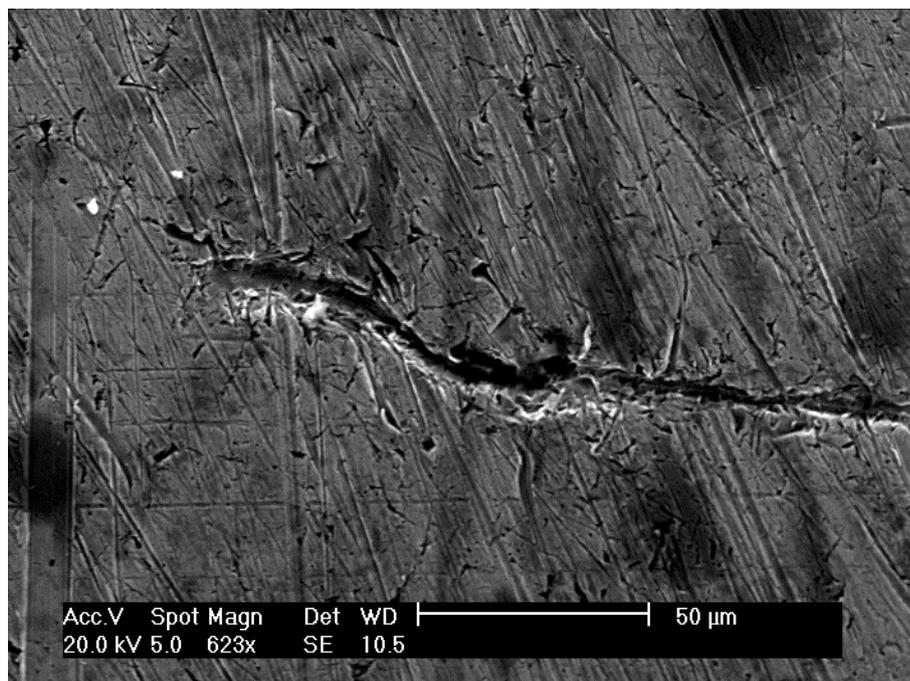


Figura 51 - Micrografia obtida de amostra exposta a solução de óleo mineral e ácido naftênico a 120 °C – 2,5 mgKOH/g.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 Conclusões

1. Não foi possível avaliar o comportamento do aço AISI 316 utilizando a técnica de Extrapolação de Tafel e RPL devido a alta resistividade do meio.

2. A técnica de Ruído Eletroquímico se mostrou sensível mesmo para condições onde não se esperava valores significativos de corrosão. Para valores de NAT e Temperatura onde se esperava corrosividade insignificante, a técnica de ruído eletroquímico evidenciou características de corrosão mais severas e que podem levar a algum risco a integridade das propriedades mecânicas do aço AISI 316.

3. A técnica de Ruído Eletroquímico demonstrou ser capaz de qualificar o tipo de corrosão que incide na superfície do metal sobre diferentes condições, e desta forma isto pode ajudar a distinguir melhor o processo corrosivo que ocorre no meio.

4. Quando bem consolidada, a técnica de Ruído Eletroquímico pode ser uma alternativa para o monitoramento de corrosão.

6.2 Sugestões

Como sugestões para trabalhos futuros é proposto:

1. Expandir as variáveis de controle (temperatura e NAT) para condições mais severas;

2. Introduzir enxofre ao meio reacional, uma vez que o mecanismo de corrosão está ligado à corrosão sulfídrica;

3. A montagem e operacionalização de uma unidade experimental, que permita a simulação do processo de corrosão por ácidos naftênicos em escoamento.

4. Avaliar o comportamento corrosivo de outros aços quando em contato com o ácido naftênico.

7. PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA DESTE TRABALHO

7.1 Trabalhos publicados em anais de congresso

HASS, Fernanda; PONTE, H.A.; DIÓGENES, A.N.; ABRANTES, A.C.T.G.; INTERCORR – 32º Congresso Brasileiro de Corrosão – 4 th International Corrosion Meeting. Salvador – 2012.

HASS, Fernanda; PONTE, H.A.; DIÓGENES, A.N.; ABRANTES, A.C.T.G.; Avaliação da Corrosão Naftênica Utilizando a Técnica de Ruído Eletroquímico. VIII LATINCORR. Lima – 2012.

HASS, Fernanda; PONTE, H.A.; DIÓGENES, A.N.; ABRANTES, A.C.T.G.; Avaliação da Influência do Número de Acidez Naftênica no Comportamento Corrosivo de Aços Inoxidáveis Utilizando Técnica de Ruído Eletroquímico. XIX COBEQ. Congresso Brasileiro de Engenharia Química – Búzios - 2012.

HASS, Fernanda; PONTE, H.A.; DIÓGENES, A.N.; ABRANTES, A.C.T.G.; The Naphthenic Acid Number Influence Analysis at the Stainless Steel Corrosion Behavior - Electrochemical Noise Technic - 10th EMCR - Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research – Maragogi – 2012

7.2 Artigo Publicado em Periódico

HASS, Fernanda; PONTE, H.A.; DIÓGENES, A.N.; ABRANTES, A.C.T.G.; Evaluation of Naphthenic Acidity Number and Temperature on the Corrosion Behavior of Stainless Steel by Using Electrochemical Noise Technique. ELETROQUIMICA ACTA, 2013.

8. REFERÊNCIAS

JAYARAMAN, A. H. SINGH, Y. LEFEBVRE, *Naphthenic Acid Corrosion in Petroleum Refineries. A Review. Revue de l'Institute Francais Du Pétrole*, 1986, Vol. 41, No. 2, pp. 265-274.

AL-MAZEEDI, H. A. A.; COTTIS, R. A. *A practical evaluation of electrochemical noise parameters as indicators of corrosion type*. *Electrochimica Acta*, Manchester, n. 49, p. 2787–2793, 2004.

BABAIAN-KIBALA, E et al., “*Naphthenic Acid Corrosion in Refinery Settings*”, *Materials Performance*, v. 32, n. 4 (Apr), pp. 50 – 55, 1993.

CAMPOS, M. C. V. *Estudo do Ácido Naftênico do Gasóleo Pesado Derivado do Petróleo Marlim*. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2005.

CARDOSO, L. C.; *Petróleo: do poço ao posto*. Editora Qualitymark – Rio de Janeiro, 2005.

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. *An evaluation of electrochemical noise for the estimation of corrosion rate and type*. *Corrosion*, paper n. 06432. NACE Internationa, 2006.

COTTIS, R.; TURGOOSE, S.. *Electrochemical Impedance and Noise*. *Corrosion Testing Made Easy*, Vol. 7. NACE International. 1999

DERUNGS, W.A. *Naphthenic Acid Corrosion – An Old Enemy Of The Petroleum Industry*, *Corrosion*, vol. 12, nº 2, 1956, pp. 41.

FERREIRA. L. A, COSTACURTA, R.F,ALBERTI. S.M, RECHENBERG Z.S.

Curso de formação de operadores de refinaria. Petrobrás/Unicenp. Curitiba, 2002.

FÓFANO, S.; JAMBO, H. C. M. *Corrosão: Fundamentos, Monitoração e Controle*. Petrobras. Editora: Ciência Moderna, 2007.

FONTANA, M.G. *Corrosion engineering*. 3 ed. New York. McGraw-Hill, 1987

GERHARDUS, H.K., MICHIEL, P.H.B., THOMPSON, N.G. *Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States*. NACE Internacional - 2001.

GROYSMAN, A. *Low Temperature Naphtenic Acid Corrosion Study*. Corrosion Conference & Expo 2007. NACE International.

GUTZEIT, J. *Naphtenic Acid Corrosion in Oil Refineries*. *Materials Performance*, vol. 16, nº 10, 1977, pp. 24-35.

HASS, Fernanda; PONTE, H.A.; DIÓGENES, A.N.; ABRANTES, A.C.T.G.; *Evaluation of Naphtenic Acidity Number and Temperature on the Corrosion Behavior of Stainless Steel by Using Electrochemical Noise Technique*. ELETROQUIMICA ACTA, 2013.

HAU, J. X.; et al. *Measuring naphtenic acid corrosion potential with the Fe powder test*. *Revista de Metalurgia, Madrid*, v. extr., p. 116-123, 2003.

KANE, R. D.; CAYARD, M. S. *A comprehensive study on naphtenic acid corrosion*. *Corrosion*, Paper No. 02555, 2002.

Kirk – Othmer; *Concise Encyclopedia of Chemical Technology*; v. 15; Interscience. New York – 1984.

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.

OLLARD, E. A.; SMITH, E. B. *Handbook of Industrial Electroplating*, 1st ed. Ed. Cornwall Ltda, London, 1947.

PAIVA, G.J.M.; COBUCCI, J.C.S. *Monitoring Naphtenic Acid Corrosion On Line*. NACE Internacional/2007, paper n. 7269

SCATTERGOOD, G. L. et al., "*Naphthenic Acid Corrosion an Update of Control Methods*", NACE Corrosion/87, paper n. 197, San Francisco, California, USA, 1987.

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.

SLAVCHEVA, E.; SHONE, B.;TURNBULL, A. Factors Controlling Naphthenic Acid Corrosion NACE Internacional, p. 922-930; 1988

STERN, M. & GEARY, A. L. "Electrochemical Polarization. I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves". *J. Electrochem. Soc.*, 104(1):56-63, Jan. 1957.

TAN, Y.J. ; BAILEY, S. ; KINSELA, B. Factors Affecting the Determination of Electrochemical Noise Resistance. *Corrosion*, v.55, n.5, p. 469-475, 1999.

TISSOT, B. P. WELTA, D. H.; *Petroleum Formation and Occurrence*; Heidelberg: Springer Verlang, 1984.

TOMCZYK, N. A.; WINANS, R. E.; SHINN, J. H.; ROBINSON, R. C., On the nature and origin of acidic species in petroleum. Detailed acid type distribution in a California crude oil, *Energy Fuels* 15, 1498, 2001

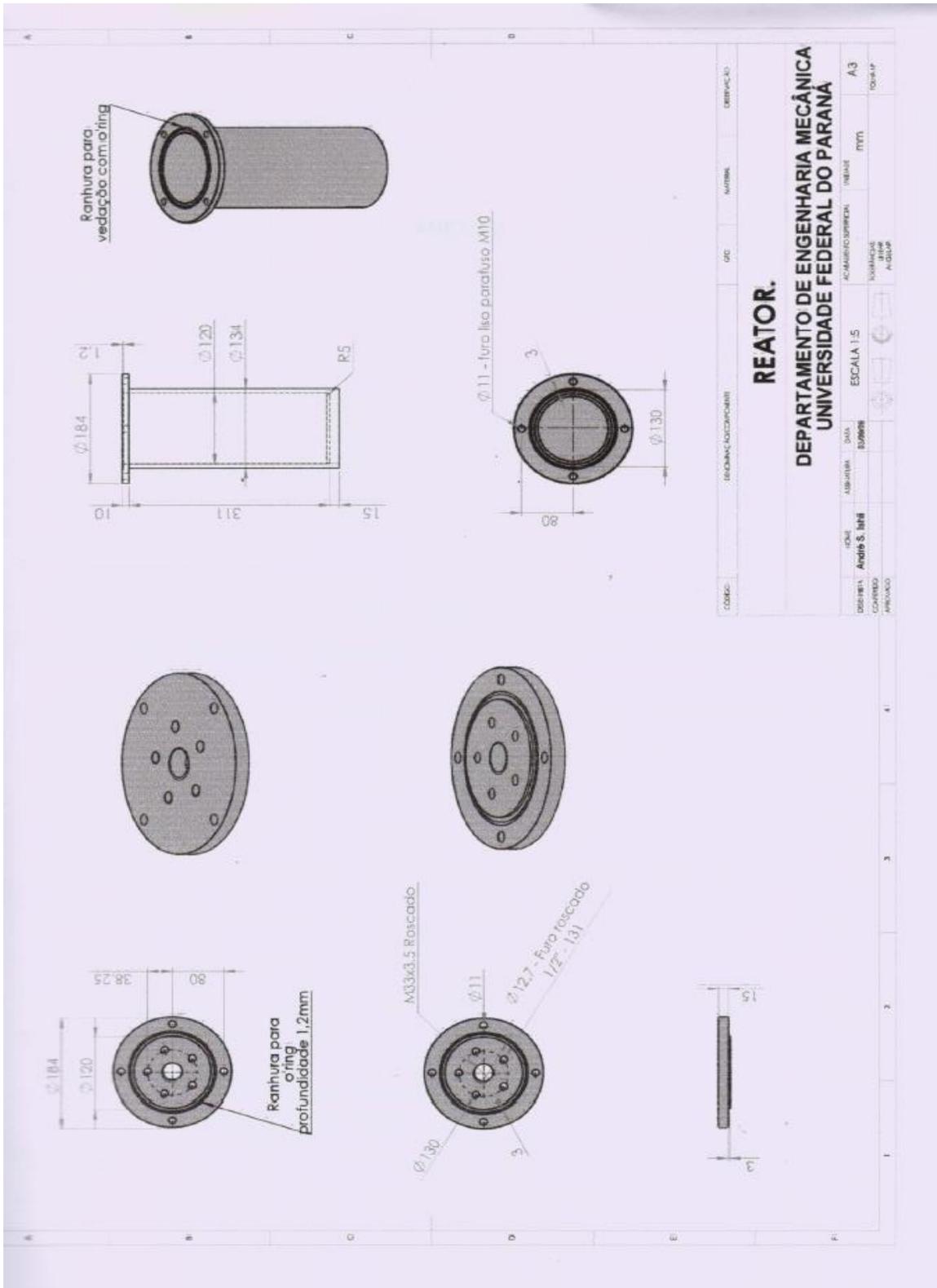
WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo: Edusp, 2003.

WU, X. et al. 2004. Erosion-corrosion of various oil-refining materials in naphthenic acid. *Wear*, Vol. 256, p. 133-144.

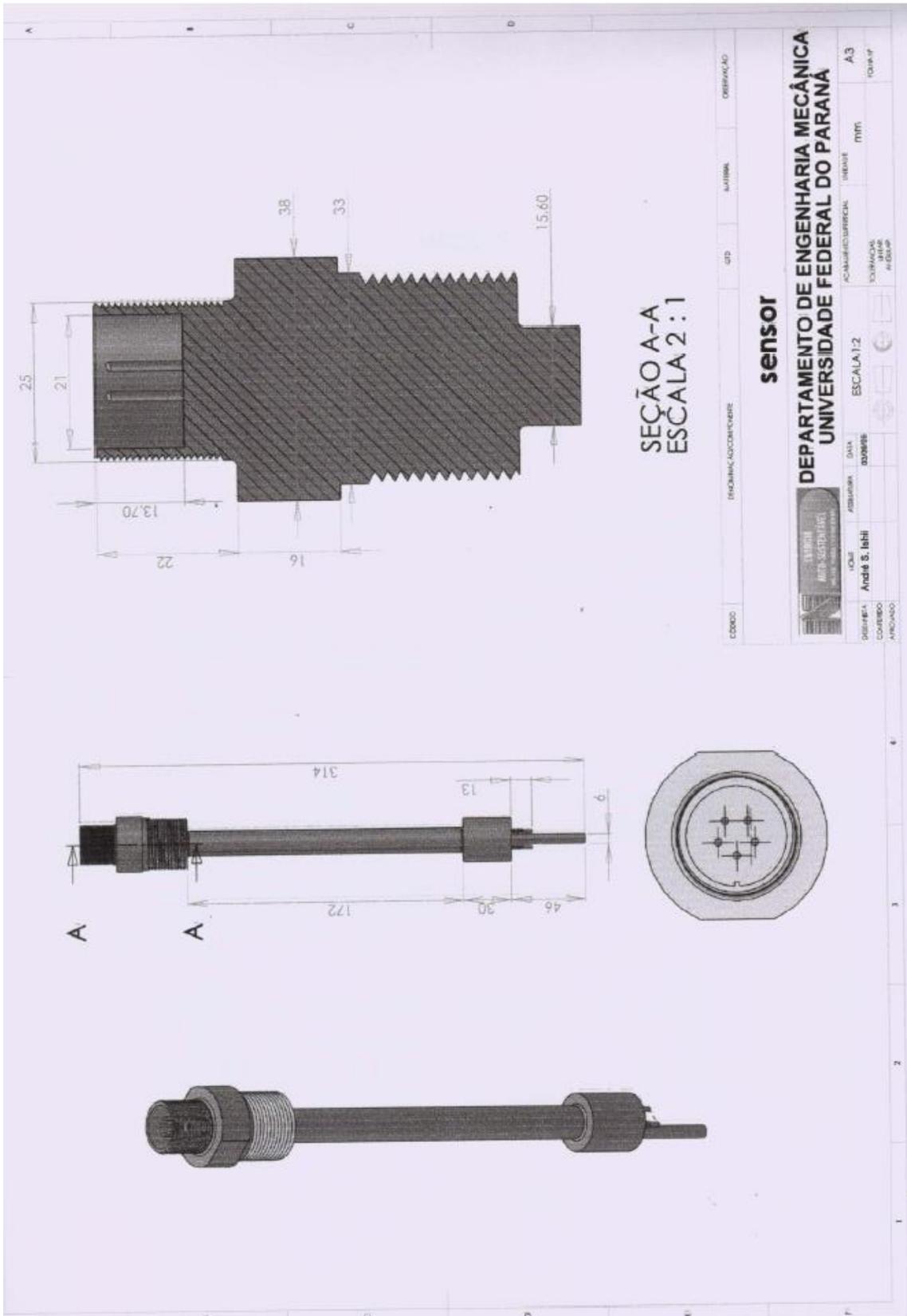
YÉPEZ, O. 2005. Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid. Fuel 84, p. 97-104.

ZEHBOUR PANOSSIAN, Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas, v.1, 1 ed. São Paulo. IPT, 1993.

ANEXO A



ANEXO B



ANEXO C

SIGMA-ALDRICH**SAFETY DATA SHEET**

according to Regulation (EC) No. 1907/2006

Version 3.0 Revision Date 24.08.2008

Print Date 11.06.2010

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.