

ANA CAROLINA TEDESCHI GOMES ABRANTES

**REAVLIAÇÃO DE PARÂMETROS DE CONTROLE DA
CORROSÃO POR ÁCIDOS NAFTÊNICOS ATRAVÉS DE
RUÍDO ELETROQUÍMICO**

CURITIBA

2015

ANA CAROLINA TEDESCHI GOMES ABRANTES

**REAVLIAÇÃO DE PARÂMETROS DE CONTROLE DA
CORROSÃO POR ÁCIDOS NAFTÊNICOS ATRAVÉS DE
RUÍDO ELETROQUÍMICO**

Tese apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Engenharia e Ciência dos
Materiais (PIPE), da Universidade Federal do
Paraná, como requisito parcial à obtenção do
grau de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

CURITIBA

2015

A161r

Abrantes, Ana Carolina Tedeschi Gomes

Reavaliação de parâmetros de controle da corrosão por ácidos naftênicos através de ruído eletroquímico/ Ana Carolina Tedeschi Gomes Abrantes. – Curitiba, 2015.

141 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, 2015.

Orientador: Haroldo de Araújo Ponte .

Bibliografia: p. 130-138.

1. Corrosão - Controle. 2. Ácidos carboxílicos. 3. Análise eletroquímica. I. Universidade Federal do Paraná. II. Ponte, Haroldo de Araújo. III. Título.

CDD: 541.37

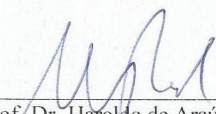


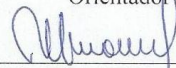
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais
Setor de Tecnologia

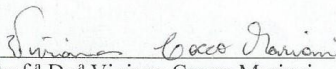
RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

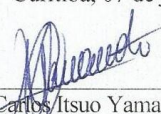
Aos sete dias do mês de julho de 2015, no Auditório I da Engenharia Química - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. César Augusto Dartora, vice-coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a septuagésima primeira defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Haroldo de Araújo Ponte (UFPR), Carlos Itsuo Yamamoto (UFPR), Neide Kazue Kuromoto (UFPR), Paulo César Borges (UTFPR), Viviana Cocco Mariani (PUC). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **ANA CAROLINA TEDESCHI GOMES ABRANTES** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada **“REAVLIAÇÃO DE PARÂMETROS DE CONTROLE DA CORROSÃO POR ÁCIDOS NAFTÊNICOS ATRAVÉS DE RUÍDO ELETROQUÍMICO”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a tese 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).

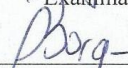
Curitiba, 07 de julho de 2015.

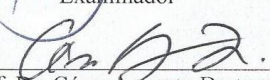

Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte
Orientador


Prof.^a Dr.^a Neide Kazue Kuromoto
Examinador


Prof.^a Dr.^a Viviana Cocco Mariani
Examinador


Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto
Examinador


Prof. Dr. Paulo César Borges
Examinador


Prof. Dr. César Augusto Dartora
Vice-Coordenador do PIPE

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.

(Albert Einstein)

Dedico este trabalho, com amor,
Aos meus pais Belmiro e Martha
Ao meu esposo Rodrigo
E ao meu filho Felipe.

AGRADECIMENTOS

Agradeço com muito carinho todas as pessoas que contribuíram para a conclusão deste trabalho, em especial:

A meu orientador Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte pelos eternos ensinamentos e apoio para a execução deste trabalho.

Ao Dr. Alysso Nunes Diógenes pela parceria realizada na implementação e interpretação da técnica estudada.

Aos integrantes do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE) que tornam os cursos de mestrado e doutorado possíveis.

Aos meus pais Belmiro da Ressurreição Gomes e Martha Joana Tedeschi Gomes pelo incentivo aos meus projetos e por todo esforço dispendido para me tornar uma pessoa de sucesso.

Ao meu esposo Rodrigo de Freitas Abrantes e ao meu filho Felipe Gomes Abrantes por repartirem nosso precioso tempo em família com livros e artigos e também por todo apoio e compreensão.

Aos meus colegas do Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA/UFPR) pelo conhecimento repassado e pela amizade.

A Deus por guiar meus passos e indicar o melhor caminho.

Agradecemos o apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP – , da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – e do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação – MCTI por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCTI, bem como da Petrobras.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE SÍMBOLOS.....	15
RESUMO.....	17
ABSTRACT	18
1 INTRODUÇÃO	20
1.1 MOTIVAÇÃO.....	20
1.2 OBJETIVOS.....	22
1.2.1 Objetivo Geral	22
1.2.2 Objetivos Específicos	22
2) FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	24
2.1 A CORROSÃO NAFTÊNICA	24
2.1.1 Os petróleos ácidos.....	24
2.1.2 Os ácidos naftênicos	25
2.1.3 O mecanismo de corrosão naftênica.....	27
2.1.4 A morfologia da corrosão naftênica.....	29
2.1.5 As variáveis que influenciam a corrosão naftênica	34
2.2 O CONTROLE DA CORROSÃO NAFTÊNICA	43
2.2.1 Avaliação, mitigação e monitoramento.....	43
2.2.2 O estado da arte.....	47
2.2.3 A aplicação prática	55
2.3 O RUÍDO ELETROQUÍMICO	57
2.3.1 Conceito e aplicação	57
2.3.2 A avaliação dos sinais.....	59
2.3.3 O Ruído Eletroquímico e a corrosão naftênica.....	63
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	68
3.1 AS VARIÁVEIS ESTUDADAS	68
3.1.1 As concentrações de ácidos naftênicos e de enxofre	68
3.1.2 A temperatura	69
3.1.3 Os materiais	69
3.2 OS REAGENTES E O MEIO REACIONAL.....	70

3.3 O REATOR ELETROQUÍMICO	72
3.4 OS ELETRODOS	73
3.5 A AQUISIÇÃO DE DADOS.....	74
3.6 O TRATAMENTO DOS DADOS	75
3.7 CÁLCULO DA TAXA DE CORROSÃO.....	76
3.8 RESUMO DOS PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO	77
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
4.1 ASTM A335 P5 EM ÓLEO MINERAL PURO.....	79
4.2 ASTM A335 P5 EM SOLUÇÃO COM NAT = 2,5 mgKOH/g	88
4.3 ASTM A335 P5 EM SOLUÇÃO COM NAT = 8,0 mgKOH/g	94
4.4 ASTM A335 P5 EM SOLUÇÃO COM NAT = 28,0 mgKOH/g	100
4.5 COMPARANDO ASTM A335 P5 EM TEMPERATURAS CONSTANTES	104
4.6 ASTM A335 P5 EM SOLUÇÃO COM NAT = 8,0 mgKOH/g E 0,45% DE BUTANOTIOL.....	108
4.7 AISI 316 EM SOLUÇÃO COM NAT = 8,0 mgKOH/g.....	110
4.8 COMPARANDO ASTM A335 P5 E AISI 316 EM SOLUÇÃO COM NAT = 8,0 mgKOH/g.....	116
4.9 CÁLCULO DA TAXA DE CORROSÃO.....	119
5 CONCLUSÕES	126
6 SUGESTÕES PARA NOVOS TRABALHOS.....	129
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131
ANEXO.....	140
Anexo A: MEMORIAL DE CÁLCULO	141

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Em vermelho, ás áreas mais expostas à corrosão naftênica, considerando uma planta típica. ^[6]	21
Figura 2: Estruturas representando ácidos naftênicos: (A) estrutura geral de ácidos naftênicos e (B) exemplos de estruturas de ácidos naftênicos.....	26
Figura 3: Representação das reações anódicas e catódicas da corrosão naftênica com influência da atuação do enxofre ativo.	29
Figura 4: Ataque típico da corrosão naftênica, com ausência de produto de corrosão sobre a superfície metálica.....	30
Figura 5: Corrosão severa tipo <i>impingement</i> em curva do coletor de topo de uma destiladora a vácuo.	30
Figura 6: <i>Pitting</i> severo em borbulhador de coluna de retificação de resíduo (AISI 410).....	31
Figura 7: Corrosão em válvula em linha de gasóleo de vácuo pesado (ASTM A335 P5).....	31
Figura 8: Exemplos de corrosão naftênica acelerada por fluxo em coluna de destilação a vácuo. (a) Parede da coluna na região de flash sob efeito da expansão do fluido, 365 °C, AISI 410. (b) Linha de transferência sob efeito de alta velocidade de fluxo, 380 °C, ASTM A335 P5.	32
Figura 9: Superfície corroída em tubulação com escoamento turbulento.	32
Figura 10: Corrosão naftênica em grade de suporte exposta a condensação ácida, 355 °C, AISI 304.....	33
Figura 11: Corrosão alveolar por condensação em costado de torre.....	33
Figura 12: Corrosão homogênea em costado de torre (aspecto de casca de laranja).	33
Figura 13: Taxa de corrosão do aço carbono em solução de óleo mineral com ácidos naftênicos (NAT = 5,0 mgKOH/g) a 300 °C.....	37
Figura 14: Compostos de enxofre presentes no petróleo e seus produtos.	40
Figura 15: Exemplo de película de sulfeto formada sobre superfície metálica após corrosão por enxofre, vista transversal.	41
Figura 16: Autoclave utilizada para os experimentos da NAP JIP.....	49

Figura 17: Taxa de corrosão dinâmica <i>versus</i> tempo para ferro depositado sobre cristal de fosfato de gálio a 270 °C e 3% em massa de ácidos naftênicos.....	52
Figura 18: Perda de massa de materiais testados em autoclave em fase líquida. ^[8]	55
Figura 19: Voltametria (NAT 1,5 mgKOH/g, 65 °C) Log ij vs. E.	56
Figura 20: Representação gráfica da metodologia de Al-Mazeedi e Cottis ^[36]	62
Figura 21: Comparação do efeito da variação da Temperatura para NAT 1,5 mgKOH/g.....	64
Figura 22: Micrografia obtida de amostra exposta a solução de óleo mineral e ácido naftênico a 120 °C – 1,5 mgKOH/g.	64
Figura 23: Comparação do efeito da variação do NAT sob temperatura constante (120 °C).....	65
Figura 24: Reator eletroquímico. (a) instalação do sistema de aquecimento. (b) com isolamento, instrumentação e sistema de exaustão.....	72
Figura 25: Sonda de corrosão: eletrodos na extremidade direita e rosco para fixação ao reator na extremidade esquerda.	73
Figura 26: (a) Equipamento de análise eletroquímica – Gamry Reference 600. (b) Tela do software de aquisição de dados – ESA410.	74
Figura 27: Representação da integração do módulo de ruído de corrente.	75
Figura 28: Exemplo de aquisição de Ruído Eletroquímico: ASTM A335 P5 em óleo mineral a 150 °C – 1º experimento.....	79
Figura 29: Resultados de aquisição de Ruído Eletroquímico para ASTM A335 P5 em óleo mineral – 1º experimento. (a) Ruído de potencial. (b) Ruído de corrente.....	81
Figura 30: Resultados de aquisição de Ruído Eletroquímico para ASTM A335 P5 em óleo mineral – 2º experimento. (a) Ruído de potencial. (b) Ruído de corrente.....	82
Figura 31: Resistência de Ruído <i>versus</i> Frequência de Eventos para ASTM A335 P5 em óleo mineral. (a) 1º experimento. (b) 2º experimento.	84
Figura 32: Carga de Reação para ASTM A335 P5 em óleo mineral. (a) Para os dois experimentos separadamente. (b) Para a média dos dois experimentos.....	86
Figura 33: Micrografia Eletrônica de Varredura para ASTM A335 P5 com aproximação de 500x. (a) Após tratamento superficial, sem exposição ao meio corrosivo. (b) Após experimento com óleo mineral puro.	88
Figura 34: Resultados de aquisição de ruído de corrente para ASTM A335 P5 em solução com NAT = 2,5 mgKOH/g. (a) 1º experimento. (b) 2º experimento.....	89

Figura 35: Resistência de Ruído <i>versus</i> Frequência de Eventos para ASTM A335 P5 em solução com NAT = 2,5 mgKOH/g. (a) 1º experimento. (b) 2º experimento.....	91
Figura 36: Micrografia Eletrônica de Varredura para ASTM A335 P5 após experimento em meio corrosivo com NAT = 2,5 mgKOH/g com aproximação de 500x.	92
Figura 37: Carga de Reação para ASTM A335 P5 em solução com NAT = 2,5 mgKOH/g. (a) Para os dois experimentos separadamente. (b) Para a média dos dois experimentos subtraindo-se os valores para o óleo mineral puro.	93
Figura 38: Resultados de aquisição de ruído de corrente para ASTM A335 P5 em solução com NAT = 8,0 mgKOH/g. (a) 1º experimento. (b) 2º experimento.....	95
Figura 39: Resistência de Ruído <i>versus</i> Frequência de Eventos para ASTM A335 P5 em solução com NAT = 8,0 mgKOH/g. (a) 1º experimento. (b) 2º experimento.....	97
Figura 40: Micrografia Eletrônica de Varredura para ASTM A335 P5 após experimento em meio corrosivo com NAT = 8,0 mgKOH/g. (a) Aproximação de 500x. (b) Aproximação de 1500x.	98
Figura 41: Carga de Reação para ASTM A335 P5 em solução com NAT = 8,0 mgKOH/g. (a) Para os dois experimentos separadamente. (b) Para a média dos dois experimentos subtraindo-se os valores para o óleo mineral puro.	99
Figura 42: Resultados de aquisição de ruído de corrente para ASTM A335 P5 em solução com NAT = 28,0 mgKOH/g.	101
Figura 43: Resistência de Ruído <i>versus</i> Frequência de Eventos para ASTM A335 P5 em solução com NAT = 28,0 mgKOH/g.	102
Figura 44: Micrografia Eletrônica de Varredura para ASTM A335 P5 após experimento em meio corrosivo com NAT = 28,0 mgKOH/g com aproximação de 500x.	102
Figura 45: Carga de Reação para ASTM A335 P5 em solução com NAT = 28,0 mgKOH/g. (a) Para o experimento. (b) Para o experimento subtraindo-se os valores para o óleo mineral puro.	103
Figura 46: Resistência de Ruído <i>versus</i> Frequência de Eventos para ASTM A335 P5 a 100 °C.	105
Figura 47: Resistência de Ruído <i>versus</i> Frequência de Eventos para ASTM A335 P5 a 150 °C.	105
Figura 48: Resistência de Ruído <i>versus</i> Frequência de Eventos para ASTM A335 P5 a 200 °C.	106

Figura 49: Resistência de Ruído <i>versus</i> Frequência de Eventos para ASTM A335 P5 a 250 °C.	106
Figura 50: Carga de Reação para ASTM A335 P5 para as temperaturas e os NATs estudados.	107
Figura 51: Micrografia Eletrônica de Varredura para ASTM A335 P5 em meio corrosivo com NAT = 8,0 mgKOH/g e 0,45% de butanotiol com aproximação de 500x.	109
Figura 52: Resultados de aquisição de ruído de corrente para AISI 316 em solução com NAT = 8,0 mgKOH/g. (a) 1º experimento. (b) 2º experimento.	111
Figura 53: Resistência de Ruído <i>versus</i> Frequência de Eventos para AISI 316 em solução com NAT = 8,0 mgKOH/g. (a) 1º experimento. (b) 2º experimento.	112
Figura 54: Micrografia Eletrônica de Varredura para AISI 316 com aproximação de 500x. (a) Após tratamento superficial, sem exposição ao meio corrosivo. (b) Após experimento em meio corrosivo com NAT = 8,0 mgKOH/g.	114
Figura 55: Carga de Reação para AISI 316 em solução com NAT = 8,0 mgKOH/g.	115
Figura 56: Resistência de Ruído <i>versus</i> Frequência de Eventos para ASTM A335 P5 e AISI 316 a 100 °C.	116
Figura 57: Resistência de Ruído <i>versus</i> Frequência de Eventos para ASTM A335 P5 e AISI 316 a 150 °C.	117
Figura 58: Resistência de Ruído <i>versus</i> Frequência de Eventos para ASTM A335 P5 e AISI 316 a 200 °C.	117
Figura 59: Resistência de Ruído <i>versus</i> Frequência de Eventos para ASTM A335 P5 e AISI 316 a 250 °C.	118
Figura 60: Densidade de Carga de Reação para ASTM A335 P5 e AISI 316 em solução com NAT = 8,0 mgKOH/g.	119
Figura 61: Taxa de corrosão do aço ASTM A335 P5 calculada a partir da Resistência de Ruído (R_n).	122
Figura 62: Taxa de corrosão do aço ASTM A335 P5 calculada a partir da Carga de Reação.	122
Figura 63: Taxa de corrosão do aço ASTM A335 P5 e do aço AISI 316, em meio com NAT = 8,0 mgKOH/g, calculada a partir da Resistência de Ruído (R_n).	123
Figura 64: Taxa de corrosão do aço ASTM A335 P5 e do aço AISI 316, em meio com NAT = 8,0 mgKOH/g, calculada a partir da Carga de Reação.	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Campos produtores de óleos de alta acidez disponibilizados nos mercados mundiais. ^[9]	24
Tabela 2: Características de alguns petróleos nacionais de caráter ácido. ^[11]	25
Tabela 3: Taxa de corrosão do aço carbono em função da temperatura e do NAT. .	36
Tabela 4: Taxa de corrosão para aço carbono (mm/ano). ^[16;24]	38
Tabela 5: Taxa de corrosão para os aços inoxidáveis AISI 316 com $\geq 2,5\%Mo$ e AISI 317 (mm/ano). ^[16;24]	39
Tabela 6: Influência da velocidade linear na taxa de corrosão do óleo cru. ^[2]	42
Tabela 7: Métodos de monitoramento de corrosão.	46
Tabela 8: Correlação entre a concentração de ácido e o NAT obtido.	51
Tabela 9: Composição da liga ASTM A335 P5, em %. ^[44]	69
Tabela 10: Composição da liga AISI 316, em %. ^[44]	70
Tabela 11: Propriedades físico-químicas da mistura de ácidos naftênicos.	70
Tabela 12: Propriedades físico-químicas do óleo mineral.	71
Tabela 13: Propriedades físico-químicas do butanotiol.	71
Tabela 14: Dimensão dos eletrodos utilizados.	73
Tabela 15: Resumo das condições operacionais estabelecidas aos experimentos. .	77

LISTA DE SÍMBOLOS

AISI	Norma técnica da <i>American Iron and Steel Institute</i>
°API	Escala de medição de densidade de óleos
ASTM	Norma Técnica da <i>American Society for Testing and Materials</i>
B	Coeficiente de Stern-Geary (V/dec)
b	Frequência de operação do equipamento de aquisição (Hz)
d	Espessura (cm)
σ_E	Desvio padrão do ruído eletroquímico de potencial (V)
σ_I	Desvio padrão do ruído eletroquímico de corrente (A)
EW	Massa equivalente (g)
F	Constante de Faraday (96500 C/mol)
f	Frequência de Eventos (Hz/cm ²)
FSM	<i>Field Signature Method</i>
I	Corrente (A)
i	Densidade de corrente (A/cm ²)
I_{corr}	Corrente de corrosão (A)
i_{corr}	Densidade de corrente de corrosão (A/cm ²)
JIP	<i>Joint Industry Project</i>
M	Massa atômica do metal (g/mol)
m	Massa (g)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NAN	Número de Acidez Naftênica (mgKOH/g)
NAT	Número de Acidez Total (mgKOH/g)
pH	Potencial hidrogeniônico
pKa	Constante de equilíbrio de dissociação ácida
Q	Carga de Reação (C)
q	Densidade de Carga de Reação (C/cm ²)
θ	Tempo de aquisição/avaliação (s)
R_n	Resistência de Ruído ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
RPL	Resistência à Polarização Linear
R_P	Resistência à Polarização ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

ρ	Densidade (g/cm ³)
S	Área (cm ²)
T	Temperatura (°C)
t	Tempo (s)
TC	Taxa de corrosão (mm/ano)
V	Volume (cm ³)

RESUMO

O controle da corrosão por ácidos naftênicos é um dos maiores desafios das refinarias que processam petróleos viscosos. Este processo corrosivo, que afeta principalmente os circuitos de temperaturas elevadas, pode acarretar em rápida perda de massa e falhas nos equipamentos. Seu monitoramento possibilita a avaliação da efetividade do programa de controle da corrosão e o estabelecimento de limites operacionais. Entre as técnicas utilizadas tem-se o acompanhamento da composição das correntes de petróleo cru e a medição da taxa de corrosão (cupons de perda de massa, resistência elétrica, ultrassom, etc.). Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos em busca de informações sobre os parâmetros operacionais críticos e em relação às metodologias de monitoramento, porém poucas são as opções que propiciam controle "online" da atividade do processo corrosivo de forma preditiva e proativa. Este trabalho propõe a utilização do uso da técnica de Ruído Eletroquímico como ferramenta de avaliação de parâmetros de controle e de monitoramento da corrosão por ácidos naftênicos nas condições críticas de processo. Foi avaliado o material ASTM A335 P5 em meios oleosos com números de acidez total (NAT) de 2,5, 8,0 e 28,0 mgKOH/g em temperaturas entre 100 °C a 250 °C. Observou-se que, nas condições estudadas, a temperatura é a variável predominante, induzindo aumento da Carga de Reação com seu incremento. Além disso, a avaliação da Resistência de Ruído e a Frequência de Eventos demonstrou que existe a predominância da corrosão generalizada em temperaturas mais amenas, com incidência de corrosão localizada acima de 200 °C. As taxas de corrosão calculadas pela Resistência de Ruído e pela Carga de Reação apresentaram valores inferiores a 0,3 $\mu\text{m}/\text{ano}$ para as condições estudadas. Avaliou-se também o aço inoxidável AISI 316 em meio oleoso com acidez igual a 8,0 mgKOH/g, não se observando diferenciação do processo corrosivo quando comparado com os resultados obtidos para o ASTM A335 P5.

Palavras-chave: Monitoramento de Corrosão, Ácidos Naftênicos, Ruído Eletroquímico.

ABSTRACT

The control of corrosion by naphthenic acids is one of the biggest challenges of the refineries that process viscous oil. This corrosion process, which mainly affects the circuits of elevated temperatures, can cause rapid mass loss and hardware failures. Its monitoring enables the evaluation of the effectiveness of a corrosion control program and the establishment of operational limits. Among the used techniques there is the monitoring of the composition of the streams of crude oil and the measurement of corrosion rate (mass loss coupons, electrical resistance, ultrasound, etc.). Many researches have been developed aiming both information on critical operating parameters and new methods of monitoring, but there are few options that provide online predictive and proactive control of the corrosive process. This research proposes the use of the use of Electrochemical Noise technique as an evaluation tool control parameters and monitoring corrosion by naphthenic acids in critical process conditions. ASTM A335 P5 material was evaluated in oily media with total acid numbers (NAT) of 2.5, 8.0 and 28.0 mgKOH/g at temperatures between 100°C to 250°C. It was observed that, under the studied conditions, the temperature is the predominant variable, inducing increased Reaction Charge with its increase. Moreover, the evaluation of Noise Resistance and Frequency of Events demonstrated that there is a predominance of general corrosion in milder temperatures, with an incidence of localized corrosion above 200°C. Corrosion rates calculated by the noise resistance and the reaction charge presented lower than 0.3 $\mu\text{m}/\text{year}$ for the studied conditions. It was also evaluated AISI 316 stainless steel in an oily medium with acidity of 8.0 mgKOH/g, with no difference in the corrosion process when compared with the results obtained for ASTM A335 P5.

Key-words: Corrosion Monitoring, Naphthenic Acid, Electrochemical Noise

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

Atualmente, uma quantidade significativa de óleo pesado de baixo °API (10-26 °API^[1]) tem sido processada nas refinarias brasileiras devido às reservas existentes deste tipo de petróleo no território brasileiro e em outras regiões do mundo. A proporção da produção mundial deste tipo de óleo em relação ao total aumentou de 11% em 1995 para 14% em 2005 e tem crescido aceleradamente nos últimos anos.^[1]

Esse óleo é conhecido como oportuno devido ao seu baixo valor de mercado, valendo em torno de 80% do valor do petróleo convencional^[1] (com descontos superiores a U\$10/bbl^[2]). Essa desvalorização se deve a sua alta viscosidade e alta densidade (usualmente > 930 kg/m^[3;1]), além da presença de contaminantes, como metais, enxofre e ácidos naftênicos. Uma vez que 90-95%^[1] dos custos totais de uma refinaria é proveniente da aquisição dos óleos crus, o processamento dos óleos oportunos se torna atrativo às refinarias, mesmo que ainda existam alguns desafios a serem superados.

Sabe-se que as fontes de petróleo cru na América do Sul, incluindo o Brasil, estão entre as mais ácidas do mundo^[3] e que seu refino tem acarretado danos severos aos equipamentos. Isso se deve principalmente ao fato de que grande parte das refinarias foi projetada e construída para o processamento de petróleos com baixos níveis de ácidos naftênicos e que atualmente processa o petróleo oportuno devido a sua viabilidade econômica.

O controle da corrosão por ácidos naftênicos é um dos maiores desafios das refinarias que processam petróleos oportunos. Este processo corrosivo, que afeta principalmente os circuitos de temperaturas elevadas nas refinarias de petróleo^[4], pode acarretar em rápida perda de massa e falhas nos equipamentos.^[5]

As regiões mais susceptíveis à corrosão naftênica em uma refinaria estão representadas na Figura 1^[6]. A unidade mais vulnerável à corrosão naftênica é a de destilação a vácuo, com o gasóleo pesado de vácuo tendendo a apresentar maior número de acidez total. Outros pontos críticos são tubos de fornos, curvas, linhas de

transferência, casco e pratos da coluna de destilação atmosférica.^[7;8] Observa-se perda de espessura em pratos e *downcomers*, onde ocorre a condensação de elevadas concentrações de ácido provenientes do vapor, e nas paredes das colunas onde o condensado escorre. Ataque localizado também é observado, principalmente nas regiões onde há formação deficiente do filme de sulfeto de ferro e nos locais que apresentam altas velocidades, resultando no processo conhecido como corrosão-erosão.^[4]

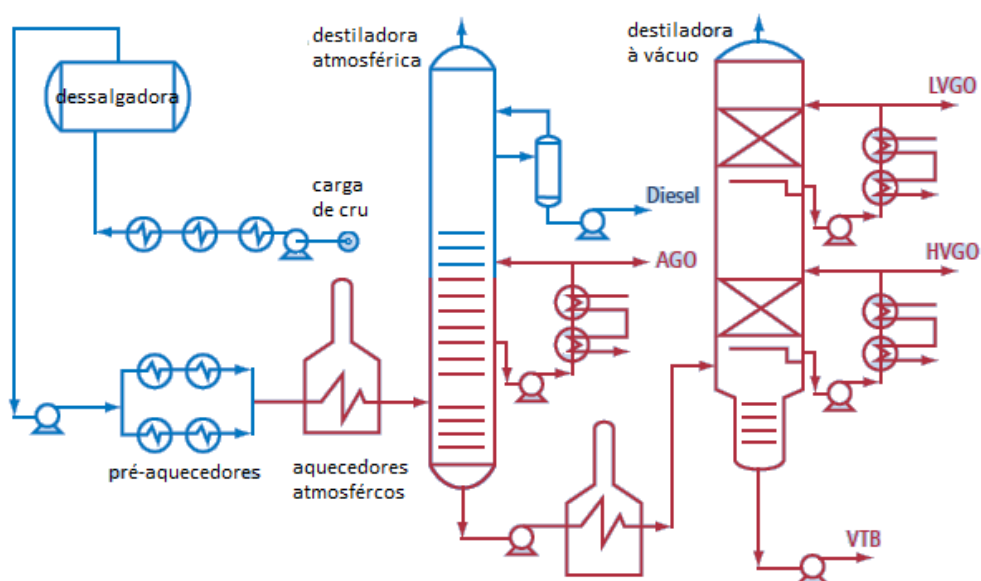


Figura 1: Em vermelho, as áreas mais expostas à corrosão naftênica, considerando uma planta típica.^[6]

Fonte: Baker Hughes, 2010.

O desempenho das unidades operacionais e a confiabilidade do sistema também podem ser reduzidos se estratégias de controle apropriadas não forem implementadas^[5]. Dessa forma, técnicas de avaliação, mitigação e monitoramento devem ser utilizadas de forma a controlar o processo corrosivo causado pelos ácidos naftênicos.

Este trabalho visa verificar a utilização da técnica de Ruído Eletroquímico para o estudo e monitoramento da corrosão naftênica seca de materiais e em temperaturas e concentrações de ácidos semelhantes às utilizadas operacionalmente. Esta técnica possui a vantagem de poder ser aplicada em meios de elevada resistência ôhmica, podendo fornecer monitoramento em linha de forma

contínua. Não foi encontrado registro deste tipo de abordagem na pesquisa bibliográfica realizada, o que torna este trabalho inovador.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é reavaliar os parâmetros de controle críticos no refino do petróleo (número de acidez total (NAT), temperatura de operação e metalurgia) no estudo da corrosão naftênica seca com a utilização da técnica de Ruído Eletroquímico.

1.2.2 Objetivos Específicos

Verificar a influência de compostos de enxofre em uma das condições estudadas.

Analisar o comportamento do processo corrosivo através da Resistência de Ruído e da Frequência de Eventos.

Determinar a Carga de Reação em cada condição e avaliar seu comportamento em função das variáveis estudadas.

Calcular a taxa de corrosão a partir das duas metodologias descritas acima.

Avaliar o potencial de seletividade da técnica de Ruído Eletroquímico para o mecanismo de corrosão generalizada e localizada.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2) FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 A CORROSÃO NAFTÊNICA

2.1.1 Os petróleos ácidos

Alguns petróleos encontrados em diversas regiões do mundo, como Califórnia, Brasil, Mar do Norte, Rússia, China, Índia e Oeste da África, possuem em sua composição algumas espécies oxigenadas conhecidas como ácidos naftênicos que elevam sua acidez. Alguns exemplos de campos produtores de óleos de elevada acidez encontram-se nas Tabelas 1 e 2.^[9;10]

Tabela 1: Campos produtores de óleos de alta acidez disponibilizados nos mercados mundiais.^[9]

campo	óleo
Noroeste da Europa	Alba
	Captain
	Clair
	Grane
	Gryphon
	Harding
	Heidrun
	Leadon
	Troll blend
América do Sul	Marlim
	Roncador
	Venezuelan blends
Oeste da África	Ceiba
	Benguela heavy
	Dalia
	Kome
	Kuito
	Lokele
	Rosalita

Fonte: Speight, 2014.

Tabela 2: Características de alguns petróleos nacionais de caráter ácido.^[11]

	NAT (mgKOHg ⁻¹)	DENSIDADE °API	ENXOFRE (% m/m)	NITROGÊNIO (% m/m)
Marlim P-19	1,05	19,2	0,78	0,49
Marlim P-28	1,26	18,5	0,75	N/I
Marlim P-33	1,19	19,9	0,74	0,47
Marlim P-35	1,22	20,0	0,68	0,43
Marlim P-37	0,74	22,8	0,72	0,41
Marlim Sul	2,22	16,5	0,77	0,55
Marlim Leste	3,01	17,8	0,68	N/I
Roncador Oeste	1,55	18,0	0,80	0,37
Roncador P-54	2,69	18,0	0,67	N/I
Albacora Leste	1,82	19,6	0,64	0,38
Jubarte	2,73	16,8	0,56	não informado

Fonte: Lucchese, 2010.

2.1.2 Os ácidos naftênicos

Os ácidos naftênicos são ácidos carboxílicos que possuem predominantemente um radical ácido e um ou mais anéis saturados. A fórmula geral para estes compostos é $R-(CH_2)_n-COOH$, onde R é usualmente um anel ciclopentano ou ciclohexano e n tipicamente maior que 12. Possuem no mínimo 6 carbonos em sua composição, porém normalmente apresentam mais de 14.^[4;9] Seguem na Figura 2 alguns exemplos:

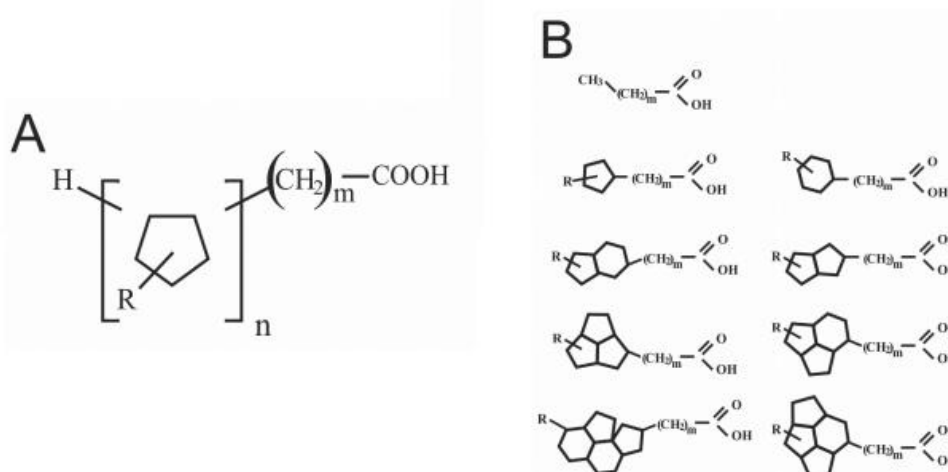


Figura 2: Estruturas representando ácidos naftênicos: (A) estrutura geral de ácidos naftênicos e (B) exemplos de estruturas de ácidos naftênicos.

Fonte: Gruber, 2012.

Existem três fontes de incorporação dos ácidos naftênicos no petróleo: i) compostos ácidos pertencentes às rochas geradoras, ii) ácidos formados através da biodegradação do petróleo, e iii) ácidos provenientes das próprias bactérias, como de suas paredes celulares, por exemplo.^[9] Considerando a biodegradação, as bactérias aeróbicas e anaeróbicas atacam a cadeia parafínica e formam, preferencialmente, compostos com anéis naftênicos e aromáticos de cadeia mais curta. Dessa forma, há o aumento de compostos ácidos, com nitrogênio, e a redução de compostos parafínicos no óleo.^[3] Estes ácidos são considerados como marcadores biológicos e estão vinculados ao nível de maturidade dos reservatórios.^[9]

Os ácidos naftênicos são considerados ácidos fracos, com pKa (constante de equilíbrio de dissociação ácida) entre 5 e 6, e possuem ponto de ebulição entre 140 °C e 370 °C.^[9] São constituintes naturais do betume, do petróleo e de várias frações de destilado, sendo que a concentração dos ácidos naftênicos aumenta nos cortes com ponto de ebulição entre 250 e 400 °C.^[3] Nesta faixa de temperatura se tornam agentes corrosivos de um processo eletroquímico conhecido como corrosão naftênica, o qual ocorre nas frações líquidas do petróleo.^[9] A corrosão ocorre nas áreas anódicas do metal e há geração de hidrogênio nas áreas catódicas.^[12] É importante ressaltar que o ácido tende a se dissociar em R-(CH₂)_n-COO⁻ e H⁺ mesmo em meios líquidos orgânicos^[7], principalmente em altas temperaturas^[13].

2.1.3 O mecanismo de corrosão naftênica

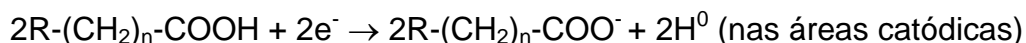
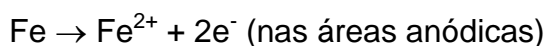
Nos equipamentos, o material metálico, com superfície livre de filme protetor, fornece um contato direto com o ligante $R-(CH_2)_n-COO^-$ levando a corrosão do ferro, preferencialmente. Já foi verificado que o átomo Fe e o íon Fe^{2+} possuem maior afinidade com este ligante do que os átomos de Cr, Ni, Mo, Mn e seus íons Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mo^{3+} , Mn^{2+} , uma vez que quanto mais negativa for a energia de estabilização do campo cristalino, mais estável será o complexo formado.^[7]

A corrosão naftênica pode ser seca ou úmida, dependendo da quantidade de água existente no meio oleoso. A corrosão seca ocorre na ausência de umidade e aumenta com o incremento da temperatura. A corrosão úmida requer a existência de água e quando a umidade relativa excede 70%, um filme invisível de água se forma na superfície do metal, provendo um eletrólito de baixa resistividade. Portanto, a corrosão úmida se torna mais prejudicial ao meio. A corrosão naftênica é tipicamente associada às correntes secas de hidrocarbonetos, porém a corrosão úmida pode ocorrer se os ácidos se condensarem na fase aquosa.^[9]

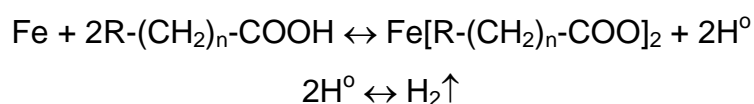
O mecanismo da corrosão naftênica consiste de basicamente 4 etapas principais:^[1;10]

- Transferência das moléculas de ácidos naftênicos até a superfície do metal.
- Absorção das moléculas na superfície metálica.
- Reação com os centros ativos na superfície.
- Dessorção dos produtos de corrosão.

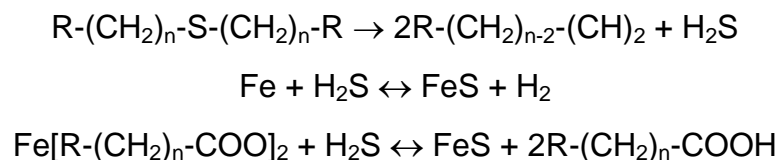
Assim, as reações parciais da corrosão podem ser representadas como abaixo^[12], onde R é o radical naftênico:



Resultando na reação global:^[5;7;12]



Esta reação pode ser complementada na presença de enxofre reativo, ou seja, de compostos como enxofre, mercaptanas, sulfetos e polissulfetos que em altas temperaturas se degradam formando sulfeto de hidrogênio^[4;7;14]. Considerando como exemplo a degradação térmica de alquilsulfetos^[14], as reações complementares podem ser representadas como:



O produto de corrosão resultante do ataque do ácido naftênico ao ferro é o naftanato de ferro, o qual é altamente solúvel em meios orgânicos, mantendo a superfície metálica praticamente livre de filme protetor^[4;7;9;15]. Em contrapartida, um filme protetor de sulfeto de ferro pode ser formado na presença de sulfeto de hidrogênio, em função da concentração de ácido.^[4]

Paralelamente à reação do sulfeto de hidrogênio com o ferro, gerando o sulfeto de ferro protetor, o sulfeto de hidrogênio também reage com o naftanato de ferro solúvel formando mais sulfeto de ferro (que fica suspenso no líquido) e regenerando o ácido naftênico^[16]. O mecanismo deste processo corrosivo pode ser representado como mostrado na Figura 3:^[3;17]

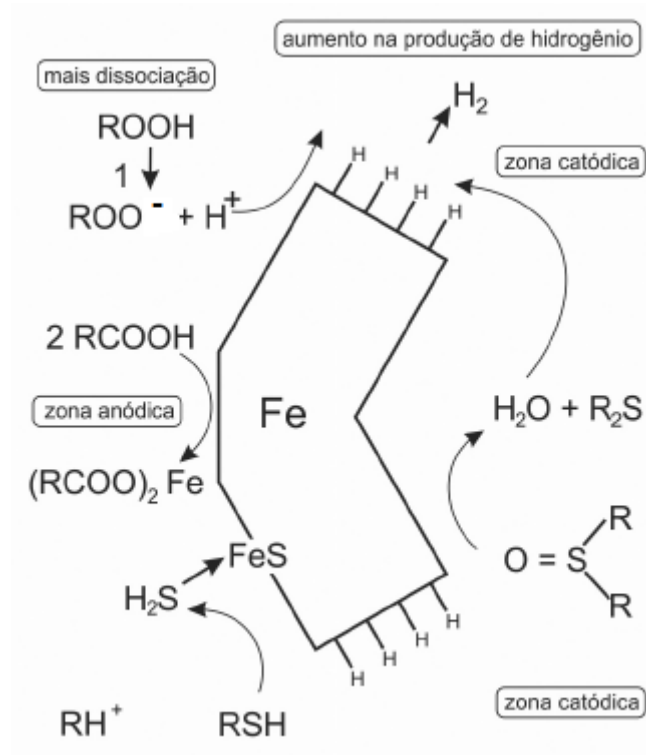


Figura 3: Representação das reações anódicas e catódicas da corrosão naftênica com influência da atuação do enxofre ativo.

Fonte: GRUBER, 2012.

2.1.4 A morfologia da corrosão naftênica

A corrosão naftênica apresenta-se tipicamente como corrosão localizada, em forma de *pitting* e *impingement* (Figura 4 a Figura 7^[2;18]), particularmente em regiões de alta velocidade e nas áreas onde ocorre a condensação de vapores ácidos, os quais possuem maior NAT.^[9]

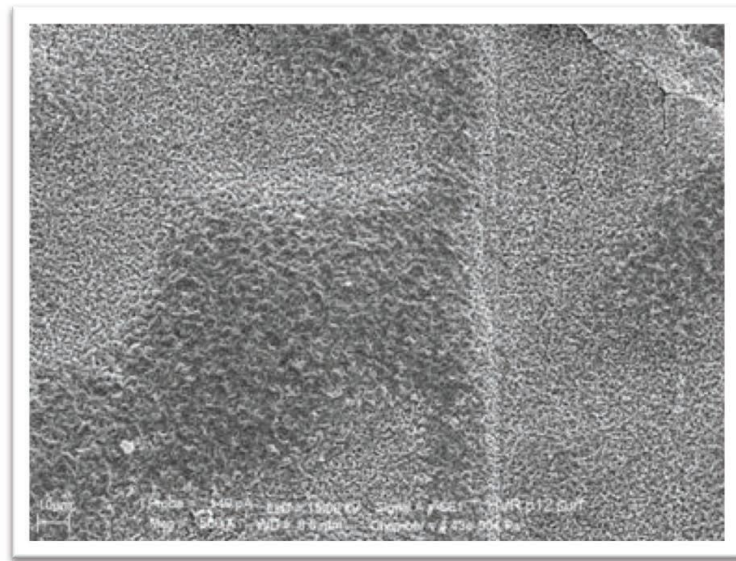


Figura 4: Ataque típico da corrosão naftênica, com ausência de produto de corrosão sobre a superfície metálica.

Fonte: Kane e Chambers, 2011.

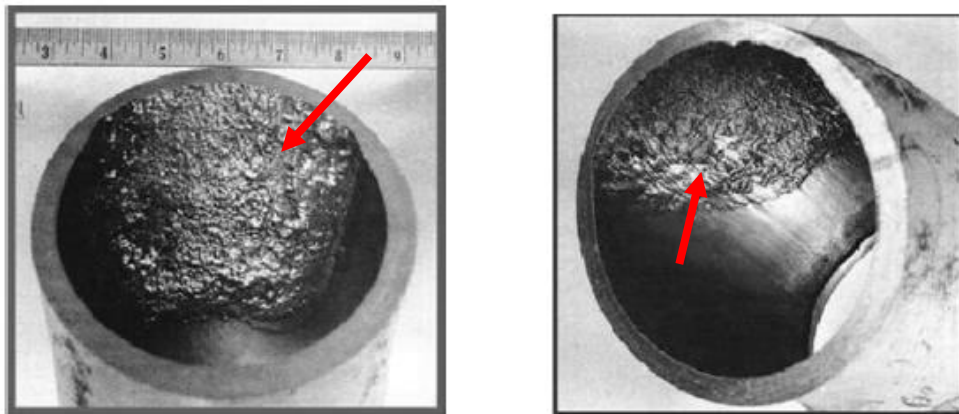


Figura 5: Corrosão severa tipo *impingement* em curva do coletor de topo de uma destiladora a vácuo.

Fonte: Lu, 2012.

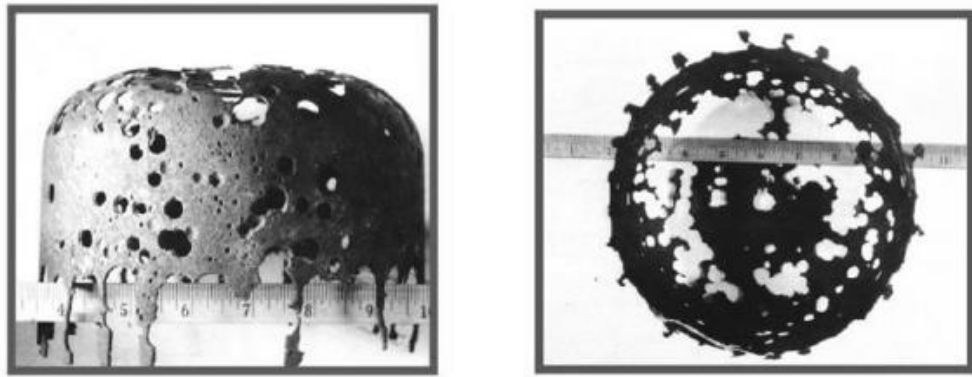


Figura 6: *Pitting* severo em borbulhador de coluna de retificação de resíduo (AISI 410).

Fonte: Lu, 2012.

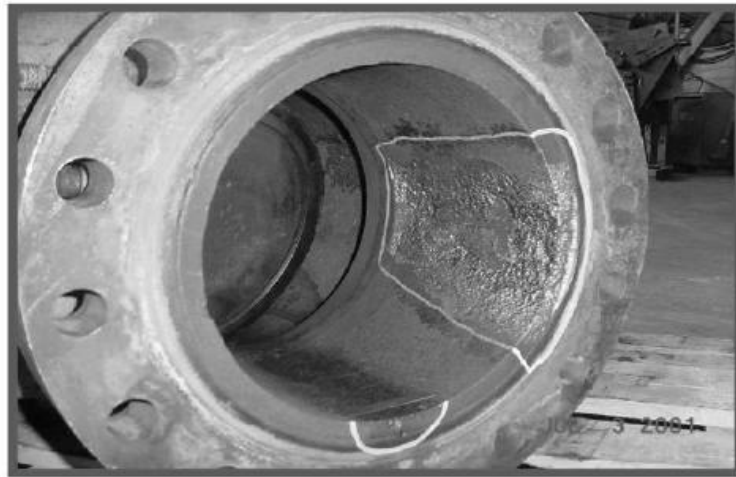


Figura 7: Corrosão em válvula em linha de gásóleo de vácuo pesado (ASTM A335 P5).

Fonte: Lu, 2012.

A superfície metálica corroída pelos ácidos naftênicos tende a ficar lisa e limpa, podendo apresentar traços ou sulcos após longo período de corrosão. Com a corrente ácida em alta velocidade, estes sulcos tendem a assumir a direção do fluxo (Figuras 8 e 9^[7:11]).



(a)



(b)

Figura 8: Exemplos de corrosão naftênica acelerada por fluxo em coluna de destilação a vácuo. (a) Parede da coluna na região de flash sob efeito da expansão do fluido, 365 °C, AISI 410. (b) Linha de transferência sob efeito de alta velocidade de fluxo, 380 °C, ASTM A335 P5.

Fonte: Alvisi e Lins, 2011.



Figura 9: Superfície corroída em tubulação com escoamento turbulento.

Fonte: Lucchese, 2010.

Já em baixas velocidades (< 4 m/s), verifica-se a formação de *pits* e alvéolos com bordas afiadas (Figuras 10 e 11).^[1;7;11] A corrosão naftênica pode apresentar-se também de forma uniforme, como em regiões de condensação e baixa velocidade em aço carbono, aços de baixa liga e aços inoxidáveis da série 400, fornecendo à superfície metálica aspecto de casca de laranja (Figura 12).^[9;11]

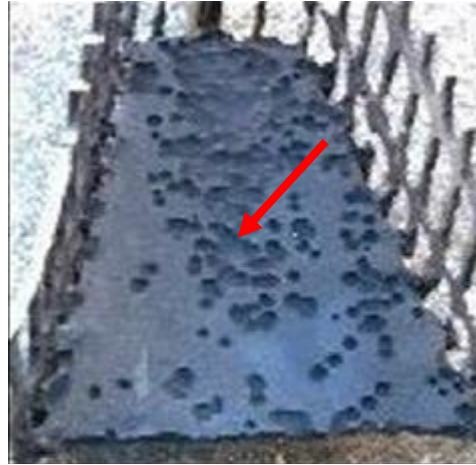


Figura 10: Corrosão naftênica em grade de suporte exposta a condensação ácida, 355 °C, AISI 304.

Fonte: Alvisi e Lins, 2011.

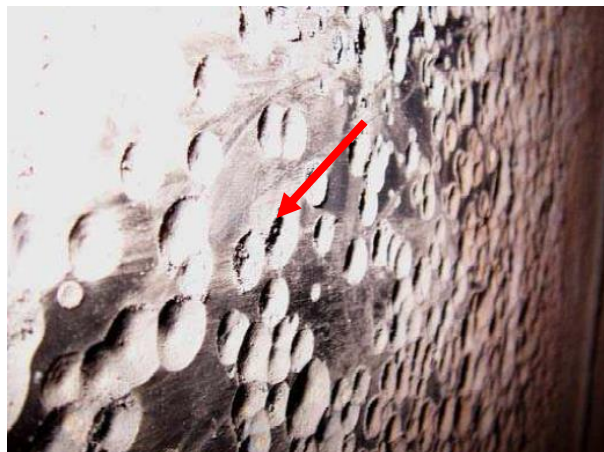


Figura 11: Corrosão alveolar por condensação em costado de torre.

Fonte: Lucchese, 2010.



Figura 12: Corrosão homogênea em costado de torre (aspecto de casca de laranja).

Fonte: Lucchese, 2010.

Patrick *et al.*^[19] verificaram que a corrosão naftênica no ferro, em meio com 3% em massa de ácido naftênico em óleo mineral e 270 °C, teve sua taxa aumentada linearmente com o tempo até alcançar um estado de equilíbrio de taxa de corrosão constante. Este comportamento, juntamente com as micrografias obtidas, levou a conclusão de que o processo corrosivo inicia-se de forma localizada estendendo-se por toda a superfície até apresentar caráter de corrosão generalizada.

Outra forma possível é a corrosão naftênica sob tensão, envolvendo trincas nos metais que estão expostos à tensão de tração, sem perda significativa de material. Este tipo de corrosão pode ser evitado através da seleção de materiais menos susceptíveis a este tipo de falha, do alívio de tensão nos equipamentos e do controle do meio corrosivo.^[9]

2.1.5 As variáveis que influenciam a corrosão naftênica

Observações *in loco* e laboratoriais demonstraram que a corrosão por ácidos naftênicos é influenciada por diversos parâmetros, estando entre os principais: o teor de acidez, a temperatura, a velocidade e o estado físico do fluido, a composição do petróleo, a pressão e os materiais de construção.

Usualmente, a acidez naftênica em petróleo e derivados é determinada por titulação com KOH e o valor encontrado é conhecido como NAT, Número de Acidez Total, o qual representa a quantidade de KOH requerida, em miligramas, para neutralizar os constituintes ácidos presentes em um grama de amostra.^[15]

A análise é realizada conforme descrito pelas normas ASTM D974, método colorimétrico, e ASTM D664, método potenciométrico^[4;15]. Os valores obtidos por ambas as normas podem apresentar diferença de até 80%. Uma vez que a norma ASTM D974 é considerada como menos confiável, utiliza-se a ASTM D664 com maior frequência, mesmo que seu resultado seja mais influenciado pela presença de outros contaminantes, como gases ácidos (H₂S e CO₂) e sais hidrolisados (cloretos)^[4]. A norma ASTM D974 é mais antiga e costuma ser utilizada para avaliação de destilados, enquanto que a ASTM D664 é aplicada para gases ácidos e para sais hidrolisados adicionados aos ácidos orgânicos.^[9]

Embora o NAT seja utilizado amplamente para a avaliação da corrosão naftênica, seu uso tem sido questionado uma vez que petróleos de mesmo NAT têm apresentado níveis de corrosividade diferentes^[4,15,20]. Isso se deve tanto ao fato da medição com KOH ser influenciada por outros contaminantes^[15], medindo acidez total e não somente a naftênica, quanto das características dos ácidos naftênicos, como tamanho e estrutura^[4;9]. Objetivando conhecer somente a acidez provocada pelos ácidos naftênicos, a Petrobras criou uma metodologia para determinar o Número de Acidez Naftênica (NAN) que consiste na extração, por absorção, dos ácidos naftênicos presentes na amostra, seguida da medida do extrato por meio de espectroscopia de infravermelho^[21].

Os petróleos que apresentam NAT igual ou superior a 0,5 mgKOH/g são classificados como óleos ácidos, sendo que acima de 1,0 mgKOH/g já possuem descontos consideráveis em seu valor devido à acidez elevada. Isso os classifica como óleos oportunos e os tornam atrativos às refinarias. Normalmente são óleos com °API inferiores a 29 e de baixa concentração de enxofre, com exceção do petróleo venezuelano e californiano.^[1;9;10]

Em seus trabalhos, Field, citado por Slavcheva *et al.*^[4], apresentou que a corrosão naftênica se torna significativa para petróleos com NAT > 0,5 mgKOH/g, porém outros estudos indicam que o início deste processo ocorre somente quando este valor está em torno de 1,5-2,0 mgKOH/g^[4]. Para Bagdasarian^[22], petróleos com NAT inferiores a 1,0 mgKOH/g podem ocasionar corrosão naftênica se possuírem baixos teores de enxofre. A maioria dos petróleos possui NAT abaixo de 5,0 mgKOH/g, porém o resíduo de vácuo e a primeira fração do fundo da destiladora a vácuo podem apresentar valores acima de 8,0 mgKOH/g^[15;9].

A taxa de corrosão por ácidos naftênicos nem sempre aumenta com o aumento da acidez, porém é fortemente influenciada pelo incremento da temperatura.^[9;10] A corrosão por ácidos naftênicos é observada a partir de 180 °C^[9;11] sendo mais significativa entre 220 °C e 400 °C. Normalmente a taxa de corrosão aumenta linearmente três vezes a cada 55 °C de incremento na temperatura dentro desta faixa de operação para um mesmo NAT. Nesta faixa de temperatura também pode ocorrer a decarboxilação do ácido levando a formação de CO₂.^[9]

Existem relatos de corrosão abaixo de 220 °C nos sistemas de topo das destiladoras atmosférica e a vácuo devido à formação de ácidos orgânicos mais leves resultantes da degradação dos ácidos naftênicos. Há registro também de

ataque dos próprios ácidos naftênicos em temperatura abaixo de 180 °C, embora se espere que seu ponto de ebulição seja acima deste valor.^[9] Acima de 400 °C, a taxa diminui devido à decomposição dos ácidos e a deposição de coque na superfície metálica.^[4;9;15]

Como exemplo do comportamento da corrosão naftênica em função da temperatura, tem-se o registro realizado por Alvisi e Lins^[7] (Tabela 3) para o aço carbono.

Este processo ocorre particularmente nas colunas de destilação atmosféricas e à vácuo de uma refinaria, sendo mais severo na interface vapor/líquido, ou seja, nas regiões onde ocorre condensação sobre a superfície metálica em temperaturas logo abaixo do ponto de ebulição ou condensação do ácido. Porém, como os ácidos naftênicos abrangem uma vasta gama de ácidos orgânicos, este ponto pode variar em todo o perfil operacional de temperatura das colunas de destilação^[4], uma vez que somente os ácidos com ponto de ebulição próximo à temperatura de operação irão condensar na superfície metálica^[14].

Tabela 3: Taxa de corrosão do aço carbono em função da temperatura e do NAT.

Taxa de corrosão (mm/ano)	Número de acidez total (mgKOH/g)	Temperatura (°C)
0,30 – 0,58	2 – 10	204
0,45 – 0,86	2 – 10	232
0,59 – 1,08	2 – 10	260
0,74 – 1,38	2 – 10	288
0,89 – 1,63	2 – 10	316
1,00 – 1,85	2 – 10	345
1,27 – 2,08	2 – 10	371

Fonte: Alvisi e Lins, 2011.

Ácidos naftênicos com baixo peso molecular necessitam de menor energia de ativação para reagir com os metais. Portanto, sua atividade é maior em temperaturas mais baixas, provocando corrosão severa. Em contrapartida, os ácidos naftênicos com alto peso molecular necessitam de maior energia de ativação para reagirem, possuindo baixa atividade na mesma condição de temperatura.^[1] Na

prática, observa-se que ácidos naftênicos com cadeias menores, com até 10 a 12 carbonos, possuem maior potencial corrosivo. Os ácidos naftênicos com número de carbonos entre 7 e 12 são principalmente monocíclicos, os quais são derivados predominantemente de frações pesadas do petróleo.^[3] Dettman *et al.*^[14] verificaram que os ácidos naftênicos de ponto de ebulição de até 300 °C são significativamente mais corrosivos do que os que possuem ponto de ebulição superior, tanto na fase líquida quanto na vapor. Na Figura 13 é possível observar a redução da taxa de corrosão do aço carbono em função do ponto de ebulição dos ácidos naftênicos em solução de óleo mineral e ácidos, com NAT = 5,0 mgKOH/g, durante a destilação à vácuo da solução.

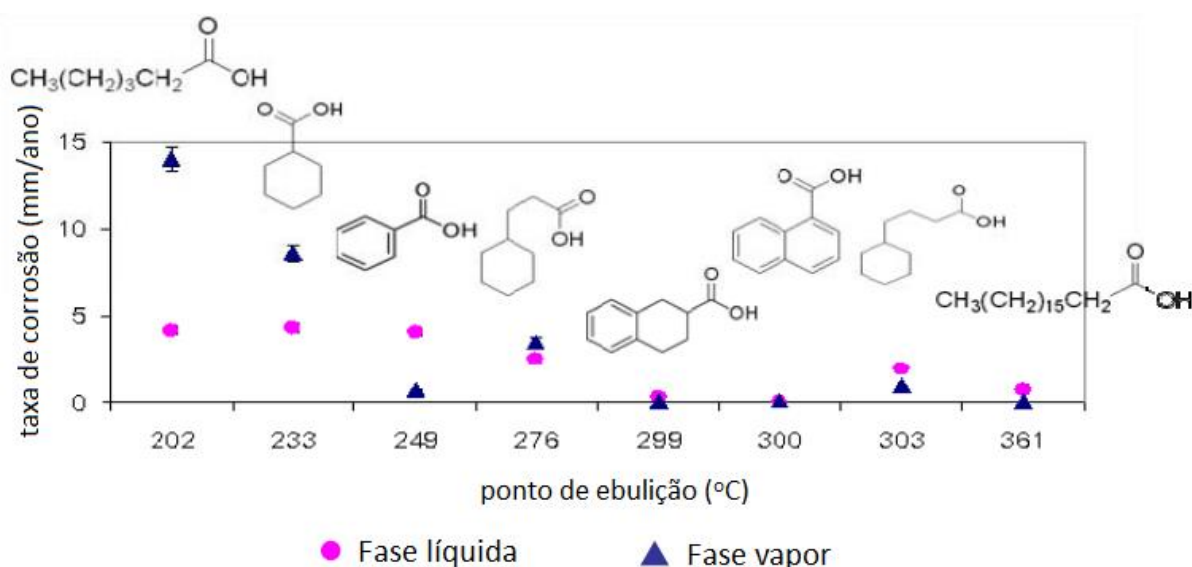


Figura 13: Taxa de corrosão do aço carbono em solução de óleo mineral com ácidos naftênicos (NAT = 5,0 mgKOH/g) a 300 °C.

Fonte: Dettman *et al.*, 2010.

A pressão tem pouca influência na cinética da corrosão por ácidos naftênicos, afetando somente no ponto de condensação e vaporização dos ácidos.^[4]

A escolha do metal adequado às instalações previne falhas em operação, além de prevenir a contaminação do petróleo e seus derivados com produtos de corrosão ferrosos, os quais envenenam os processos catalíticos.^[4]

Usualmente, o aço carbono não sofre corrosão naftênica significativa em temperaturas inferiores de 220-230 °C, podendo ser utilizado em temperaturas mais elevadas se o fluxo for baixo.^[2;4;10]

Para fluxos mais elevados e temperaturas entre 220 °C e 288 °C, sugere-se a utilização de aço ASTM A335 P5 (com restrição), ASTM A335 P9, AISI 321 e AISI 316L.^[2;4;10] Normalmente as ligas de baixo cromo são utilizados em tubos de fornos devido a sua resistência à sulfidação, porém apresentam baixa resistência à corrosão por ácidos naftênicos nos processos mais severos.^[8] Petróleos com NAT acima de 0,5 mgKOH/g são potencialmente corrosivos para equipamentos construídos em aço carbono ou ligas específicas para proteção contra o ataque por sulfeto de hidrogênio.^[15]

Aços inoxidáveis austeníticos com molibdênio (AISI 316 e AISI 317) são os que possuem maior resistência, sendo, portanto, indicados para os casos mais críticos^[4;20;22]. Para processamento contínuo de petróleo com NAT entre 0,3 e 0,5 mgKOH/g, o uso destes aços é recomendado somente em áreas mais críticas, sendo dispensáveis para o processamento de petróleo abaixo desta faixa.^[15] O teor mínimo de molibdênio sugerido para estes aços varia de 2,3%^[4] a 2,5%^[5;10], pois este elemento aumenta a estabilidade da camada passiva devido a sua sinergia com o cromo^[7]. O material AISI 316L é especialmente recomendado para temperaturas superiores a 288 °C ou acima de 220 °C com velocidades superiores a 30 m/s. Recheios estruturados requerem no mínimo ASTM 317L.^[2;10]

Os comportamentos do aço carbono e dos aços inoxidáveis AISI 316 e AISI 317 frente à corrosão naftênica foram levantados por Abadi *et al.*^[24] e estão representados nas Tabela 4 e Tabela 5. Verifica-se que há uma queda significativa da taxa de corrosão sofrida pelos aços inoxidáveis quando comparada à obtida pelo o aço carbono.

Tabela 4: Taxa de corrosão para aço carbono (mm/ano).^[16;24]

ENXOFRE	NAT	TEMPERATURA (°C)							
(Wt. %)	(Mg/g)	<232	233-260	261-288	288-316	316-343	344-371	372-399	399+
0,2	> 4,0	1,02	2,04	2,55	4,09	4,60	5,11	7,15	7,66
0,21-0,6	> 4,0	0,51	0,77	1,28	1,79	2,30	3,06	3,58	4,09
0,61-1,0	> 4,0	0,64	1,02	1,53	2,55	3,06	3,83	4,60	5,11

Fonte: Abadi *et al.*, 2010.

Tabela 5: Taxa de corrosão para os aços inoxidáveis AISI 316 com $\geq 2,5\%Mo$ e AISI 317 (mm/ano).^[16;24]

ENXOFRE (Wt. %)	NAT (Mg/g)	TEMPERATURA (°C)							
		<232	233-260	261-288	288-316	316-343	344-371	372-399	399+
0,61-1,0	$\leq 4,0$	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
	4,1-6,0	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05	0,10	0,10	0,13
	$> 6,0$	0,03	0,03	0,05	0,08	0,10	0,13	0,18	0,26

Fonte: Abadi *et al.*, 2015.

Embora apresentem boa resistência à corrosão naftênica, os aços inoxidáveis austeníticos apresentam problema de corrosão sob tensão devido à presença de cloretos durante operação e parada dos equipamentos, assim como de ácidos politiônicos ($H_2S_nO_4$) formados durante as paradas.^[8]

Nos casos em que os materiais descritos não apresentam bom desempenho, uma alternativa é a utilização de aços inoxidáveis duplex (AISI 2205 e AISI 2507^[2;10]), os quais não são susceptíveis ao mecanismo de corrosão sob tensão, com adição de Mo para aumento da resistência à corrosão naftênica.^[8] Outros materiais, como aço aluminizado, Inconel 600 e Incoloy 800, também têm sido utilizados com sucesso^[4].

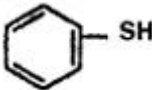
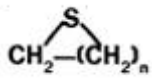
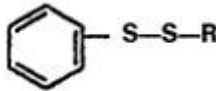

Existe a indicação do uso do aço AISI 317L no caso específico de processamento de petróleo de alta acidez e de teor de enxofre elevado, como o venezuelano, e para óleos betuminosos, não havendo concentrações excessivas de cloretos e particulados no óleo. Nestas condições, novas ligas têm sido utilizadas, como os aços inoxidáveis AISI 904L e AL-6XN e as ligas a base de níquel Incoloy 825, Inconel 625 e Hastelloy C-276.^[18]

Aços inoxidáveis tipo AISI 405 e AISI 410 não são indicados contra a corrosão naftênica, pois não possuem um padrão de comportamento, podendo ser indicado a alguns casos ou sofrer falha catastrófica em outros.^[4]

Em relação à composição, a presença de enxofre nos óleos processados atualmente interfere na natureza e na extensão do processo corrosivo^[4;15]. Seus teores podem ser baixos ($< 0,5\%$) ou extremamente altos ($> 1\%$, até 6%), sendo o petróleo nomeado como *sweet* e *sour*, respectivamente^[4;22]. Este elemento está presente em diversas formas (Figura 14), seja como compostos corrosivos,

conhecidos como compostos de enxofre reativo, ou como compostos não corrosivos, também conhecidos como compostos de enxofre não reativo^[12]. Os compostos corrosivos incluem os sulfetos e dissulfetos alifáticos, as mercaptanas e os polissulfetos, os quais reagem com a superfície metálica formando sulfetos metálicos, complexos orgânicos e sulfeto de hidrogênio^[4;12]. Os não corrosivos são os tiofenos e os compostos cíclicos^[12].

Figura 14: Compostos de enxofre presentes no petróleo e seus produtos.

Tipo	Fórmula	Ocorrência
Sulfeto de hidrogênio	H_2S	* ** ***
Mercaptanas alifáticas	$R-SH$	* ** ***
Mercaptanas aromáticas		***
Sulfetos alifáticos	$R-S-R$	** ***
Sulfetos cíclicos		** ***
Dissulfetos alifáticos	$R-S-S-R$	**
Dissulfetos aromáticos		***
Polissulfetos	$R-S_n-R$	** ***
Tiofenos e similares		***

Ocorrência: * no óleo ** nos produtos destilados *** nos produtos craqueados

Fonte: Kane e Chambers, 2011

Alguns compostos de enxofre se decompõem em H_2S em temperaturas acima de $260\text{ }^\circ\text{C}$, tornando o processo corrosivo por sulfeto de hidrogênio dominante. Análises realizadas nos filmes formados nas superfícies metálicas demonstram que o produto de corrosão predominante é o $FeS^{[4]}$ (Figura 15), o qual se torna protetor e reduz a taxa de corrosão naftênica com teor de enxofre no óleo de 2 a 3%^[1;9;10]. Concentrações menores de enxofre não garantem cobertura uniforme da superfície metálica pelo filme protetor e concentrações superiores

fornece H_2S para reação com o naftanato de ferro, regenerando o ácido naftênico e catalisando as reações de corrosão.

Outros compostos a base de enxofre podem agravar a corrosão naftênica devido à formação de água nas regiões catódicas. Estes compostos são os sulfóxidos e a corrosão é conhecida como corrosão úmida devido à presença da água.^[9]

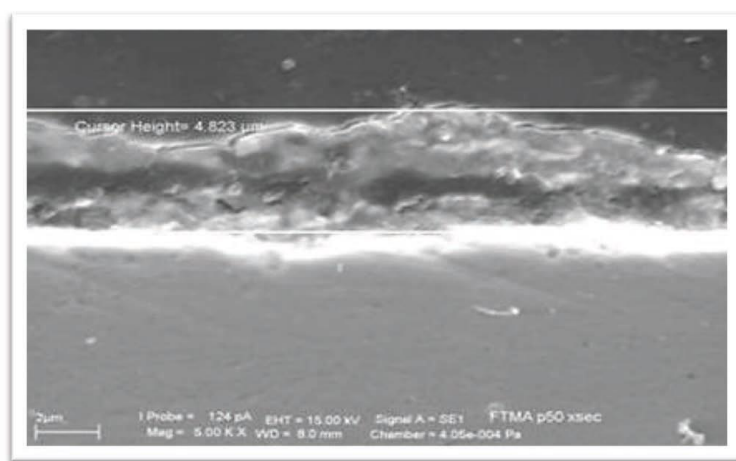


Figura 15: Exemplo de película de sulfeto formada sobre superfície metálica após corrosão por enxofre, vista transversal.

Fonte: Kane e Chambers, 2011.

Estudos sugerem que a corrosão por ácidos naftênicos é maior em regiões com altas velocidades e fluxo bifásico, como em linhas de transferência, tubos de fornos e saídas de topo de coluna^[4;7;20], sendo acentuado em curvas, bifurcações e áreas turbulentas de bombas^[1;10]. Isso se deve à acelerada transferência de massa do material resultante da corrosão, bem como por seu rápido afastamento da superfície metálica^[3]. O ângulo de impacto do fluido em curvas e bifurcações também se torna importante em fluxos com altas velocidades, sendo necessário evitar choques perpendiculares e utilizar raios mais largos.^[1;25]

A taxa de corrosão é diretamente proporcional à tensão de cisalhamento e a experiência indica que tensões de cisalhamento acima de 100 Pa, na parede metálica, já se tornam críticas ao processo corrosivo.^[9;23] O efeito do aumento da velocidade na taxa de corrosão pode ser observado na Tabela 6.

Enquanto que a influência é pequena para o fluxo de líquidos, o baixo fluxo de vapor já acarreta uma taxa de corrosão elevada^[4], não devendo ultrapassar 50

m/s para minimizar o efeito do ataque^[4]. A taxa de corrosão em tubos de fornos, curvas e linhas de transferência de destilados a vácuo chega a aumentar duas ordens de magnitude quando os fluxos possuem mais de 60% de gás e velocidades acima de 60 m/s.^[1;10] No caso de fluxos monofásicos no estado gasoso, o efeito da corrosão é reduzido em velocidades mais altas do vapor, devido às forças centrífugas que previnem a formação de condensado sobre a superfície metálica.^[4]

Genericamente, a velocidade de fluxo deve ser controlada abaixo de 25-30 m/s para o aço carbono e de 120 m/s para o ao inoxidável AISI 316 (sem fluxo turbulento).^[1;10]

Tabela 6: Influência da velocidade linear na taxa de corrosão do óleo cru.^[2]

Material	NAT (mgKOH/g)	Velocidade linear (ft/s)	Taxa de corrosão em curvas (mm/ano)
Aço carbono	1,5	22,2	12
Aço carbono	1,5	7,9	6
ASTM A335 P5	1,5	22,2	2
ASTM A335 P5	1,5	7,9	0,6
ASTM A335 P9	1,5	22,2	0,7

Fonte: Lu, 2012.

A magnitude da tensão de cisalhamento é dependente do grau de vaporização^[4], diminuindo com o aumento desta variável^[7], e é aumentada com a velocidade do fluido^[7], agravando o processo corrosivo em regiões onde ocorre *flash*^[22].

A velocidade e a tensão de cisalhamento não têm influência na corrosão naftênica quando há formação de gotas de condensado de ácidos naftênicos nas torres.^[7] Neste caso, a turbulência causada pela evaporação ou condensação dos hidrocarbonetos levam ao ataque em regiões de baixo fluxo.^[2]

2.2 O CONTROLE DA CORROSÃO NAFTÊNICA

2.2.1 Avaliação, mitigação e monitoramento

Existem basicamente três estratégias de controle da corrosão por ácidos naftênicos: avaliação preliminar, mitigação e monitoramento^[5].

A avaliação preliminar do processo corrosivo é constituída pela caracterização do petróleo a ser processado e pela análise do sistema. Para a caracterização do petróleo são realizadas análises de acidez (NAT, NAN) e da composição (enxofre, metais), além de testes em laboratório para simular as condições de processo e realizar comparativos de corrosão entre diferentes metalurgias e inibidores. Utilizam-se também informações do histórico do processo e dos petróleos já avaliados.^[5]

A análise do sistema tem como objetivo a identificação das áreas de maior risco com base em fatores críticos para a corrosão por ácidos naftênicos, como: ^[5;9]

- composição das correntes (concentração dos ácidos);
- velocidade;
- fluxo bifásico;
- áreas de turbulência;
- zonas de início de vaporização ou condensação;
- presença de enxofre reativo;
- metalurgia;
- temperatura de operação.

A mitigação pode ser realizada através de diversas técnicas como: ^[5;9;20;22;23;24]

- redução da concentração de ácidos naftênicos, seja por diluição (*blending*) óleos de acidez diferentes, mantendo acidez final dentro de limites aceitáveis (< 0,3 mgKOH/g), ou da remoção destes compostos do óleo cru;
- utilização de inibidores de corrosão (ésteres de fosfato, tiozalina, polissulfetos orgânicos, alquilfenóis sulfonatados);
- neutralização com adição de cal ou soda cáustica;

- substituição por materiais dos equipamentos por metais mais resistentes, com maior teor de molibdênio, como os aços AISI 316 e AISI 317;
- controle de processo.

Algumas refinarias tem amenizado o problema de processamento de óleo de maior acidez realizando a diluição, mantendo as taxas de corrosão sob controle.^[11] Porém a aquisição de óleos de melhor qualidade pode encarecer o processo, invalidando o ganho obtido com a compra dos óleos oportunos. Outro inconveniente é o fato de que os óleos utilizados na mistura podem ser incompatíveis, formando fases imiscíveis que acarretam problemas como incrustações nas dessalgadoras, nos trocadores de calor e nos tubos dos fornos. Visando evitar este problema, testes de pré-refino devem ser realizados para determinar as proporções de mistura.^[9]

A mitigação pode ser realizada também através da remoção dos ácidos naftênicos. O método predominantemente utilizado é a extração do ácido com uma solução aquosa de hidróxido de sódio. Este processo transforma o ácido em um sal (naftanato de sódio), que é solúvel em água. O uso excessivo de hidróxido de sódio pode levar à corrosão sob tensão nos equipamentos.^[16;24] Em uma outra tecnologia, os ácidos reagem com aminas formando amidas, que são compostos pouco corrosivos, em um processo que necessita de 340 °C e pressão atmosférica.^[24] Alguns adsorventes, como óxidos de magnésio e de alumínio, zeólitas, catalisadores desativados, sílica gel e resinas de troca iônica, estão sendo utilizados na remoção dos ácidos naftênicos em óleos leves, sendo possível a sua recuperação através de solventes polares. Os processos de decarboxilação térmica e catalítica também podem ser aplicados como alternativa de redução da concentração de ácidos naftênicos, tendo como resultados hidrocarbonetos e CO₂.^[9]

No caso da adição de inibidores, estes compostos reagem com a superfície metálica formando compostos na superfície que bloqueiam o acesso dos agentes corrosivos, sendo a maioria das aplicações à base de fosfato e de enxofre. Abadi *et al.*^[24] relataram que a utilização de inibidores, à base de enxofre, resultaram na redução das incrustações, enquanto que o uso de inibidores a base de éster de fosfato tem mantido sob controle a corrosão naftênica em altas temperaturas. Para processamento do petróleo Fula (Sudão), ABADI *et al.*^[16] sugeriram a utilização de inibidores de corrosão à base de enxofre, os quais evitam a formação de incrustações causadas por inibidores à base de éster fosfato e cáustico. A vantagem do uso de inibidores é que sua dosagem não precisa ser contínua se houver um

bom monitoramento contínuo da taxa de corrosão, reduzindo o custo desta mitigação.^[9]

Por fim, o monitoramento do processo corrosivo propicia a 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.

É possível também realizar o diagnóstico de um problema específico de corrosão, identificando as causas e os parâmetros de controle, como pressão, temperatura, pH e velocidade de fluxo. Esta estratégia está baseada tanto na medida da composição das correntes (acidez, enxofre, residual de inibidor e níveis de metais), quanto na medição da taxa de corrosão, através de cupons de perda de massa, sondas de resistência elétrica, medidas de espessura por ultrassom, por radiografia digital e por assinatura de campo (FSM) e medidas de permeação de hidrogênio.^[9;5;22]

Algumas destas técnicas não monitoram continuamente a taxa de corrosão dos sistemas, impedindo um controle mais eficaz da corrosão. Sensores ultrassônicos e controle de ferro nos produtos têm sido aplicados como alternativas de monitoramento contínuo da corrosão naftênica.^[9] A Tabela 7 apresenta um bom resumo das técnicas de monitoramento utilizados.

Tabela 7: Métodos de monitoramento de corrosão.

Testes não destrutivos	Análises químicas
<ul style="list-style-type: none"> • Testes ultrassônicos • Radiografia • Termografia • Corrente parasita / fluxo magnético • <i>Pigs</i> inteligentes 	<ul style="list-style-type: none"> • pH • Gases dissolvidos (O₂, CO₂, H₂S) • Íons metálicos (Fe²⁺, Fe³⁺) • Microbiologia
Eletroquímica	Monitoramento da corrosão
<ul style="list-style-type: none"> • Medição de potencial • Medidas potencioestáticas • Medidas potenciodinâmicas • Impedância AC 	<ul style="list-style-type: none"> • Cupons de perda de massa • Resistência elétrica • Polarização linear • Permeação de hidrogênio • Corrente galvânica
Dados Operacionais	
<ul style="list-style-type: none"> • pH • Taxa de fluxo (velocidade) • Pressão • Temperatura 	

Fonte: Speight, 2014.

Um bom gerenciamento do processo corrosivo possibilita prever seu comportamento, assumir níveis de risco maiores com o processamento de óleos oportunos, verificar os pontos de corrosão mais severos e se o plano de controle está sendo efetivo, além de aplicar métodos de controle mais adequados.^[9]

Programas de controle de corrosão naftênica têm sido propostos pelo mercado para melhor gestão do processamento de petróleos oportunos nas refinarias. Um exemplo é o Smart Guard, da Baker Hughes, que utiliza uma combinação de inibidores de corrosão, detalhes das unidades e técnicas de monitoramento para reduzir o impacto da corrosão naftênica nas refinarias. Com este programa, é possível identificar as regiões de maior risco, especificar a estratégia de mitigação mais apropriada, entre a realização de *blending* e dosagem de inibidores de corrosão, e a aplicação de monitoramento da corrosão em tempo real nas regiões de maior risco.^[6] Este programa tem sido utilizado na refinaria

Khartoum para o processamento do petróleo Fula, incluindo a revisão da metalurgia das unidades, as condições de operação e a configuração dos equipamentos. Como resultado, fornece o cálculo de acidez das correntes, os teores de enxofre e as velocidades nas áreas de alta temperatura, assim como a análise de probabilidade de falha. A partir desta análise, especificou-se a realização de mistura de crus para acidez entre 0,3 e 1,3 mgKOH/g e o uso de inibidores.^[16]

Scorpion, ofertado pela Nalco, é outro programa de inibição da corrosão naftênica e sulfídrica que oferece a consultoria de especialistas e utiliza ferramentas de gestão de riscos para apoiar a implementação e o contínuo processamento de petróleos crus com alto teor de acidez. O controle de corrosão é realizado através da dosagem de inibidores de corrosão. Este programa está sendo aplicado na refinaria de Hiuzhou (China), primeira refinaria a processar 100% de óleo cru com acidez elevada, resultando na redução e no controle do processo de corrosão naftênica.^[25]

Como apoio ao monitoramento do processo corrosivo e visando a busca da implantação de um programa efetivo de controle da corrosão, faz-se necessário realizar testes em laboratório para simular as condições de processo e comparar os resultados dos estudos de corrosividade.^[23]

2.2.2 O estado da arte

Embora inúmeros trabalhos estejam sendo desenvolvidos para melhor compreensão da corrosão por ácidos naftênicos, a sua natureza e os fatores que a controlam ainda não foram entendidos por completo. Isso ocorre devido à complexidade e a inter-relação dos fatores que afetam os processos de corrosão e erosão-corrosão, como o NAT, a atividade dos ácidos naftênicos e a sua distribuição de ponto de ebulição e de decomposição. Os parâmetros de controle do processo, como taxa de alimentação e temperatura de operação, além da susceptibilidade do metal à corrosão, também dificultam o esclarecimento de como a corrosão naftênica atua para os diferentes tipos de óleos.^[9]

A avaliação do processo corrosivo e seu monitoramento em meios de elevada resistividade, como o petróleo dessalgado (10^{13-16} ohm-cm^[19]), tem sido realizada através de cupons de perda de massa, análise da solução, detecção de

corrente galvânica, medição de resistência elétrica e medições eletroquímicas. Esses métodos possuem algumas desvantagens. Os cupons de perda de massa fornecem somente a média das taxas de corrosão em intervalos de tempos extensos, não sendo possível observar desvios na taxa e mudança do mecanismo de corrosão. A detecção de corrente galvânica baseia-se em correlações empíricas entre a corrente galvânica, a condutividade e a espessura do filme de eletrólito, fornecendo uma estimativa da corrosividade do eletrólito. A sonda de resistência elétrica, quando comparada aos cupons de perda de massa, possui a vantagem do acompanhamento remoto da taxa de corrosão, porém é deficiente na detecção de processos localizados de corrosão, uma vez que estes não provocam mudanças significativas na resistência elétrica, na massa do metal e na concentração de íons. As técnicas eletroquímicas comuns, como medição do potencial de corrosão, resistência à polarização linear e impedância estão sendo aplicadas com sucesso para avaliar corrosão uniforme em meios condutivos somente. A passivação de materiais tem sido avaliada por medição de potencial eletroquímico e a susceptibilidade a corrosão localizada por polarização cíclica.^[26]

Na prática, os testes eletroquímicos de corrosão em meios de alta resistividade apresentam alguns desafios. O primeiro está relacionado às dificuldades com a instalação e a remoção de sensores em áreas de difícil acesso, assim como sua configuração e manutenção. Além disso, os eletrodos auxiliar e de referência mantêm uma queda de potencial significativa devido à resistência ôhmica da solução e a distribuição de corrente de polarização não uniforme pode causar incertezas nos dados de análise. A queda de potencial ôhmico não uniforme causa maiores erros na determinação de parâmetros cinéticos e as inclinações de Tafel podem se apresentar algumas vezes maiores do que os valores reais devido aos efeitos da distribuição desuniforme da corrente. Com isto, a aplicação de técnicas como resistência a polarização linear e polarização cíclica se torna difícil. O último desafio está relacionado à limitação dos métodos eletroquímicos em simular e medir a corrosão localizada, comumente encontrada em sistema de alta resistividade. Os métodos eletroquímicos convencionais foram desenvolvidos baseando-se no mecanismo de corrosão uniforme, possuindo então limitações na medição de parâmetros cinéticos e termodinâmicos localizados.^[26]

Em relação à avaliação da corrosão por ácidos naftênicos, que ocorre predominantemente em meio oleoso de alta resistividade ôhmica, diversas

metodologias de investigação têm sido apresentadas, principalmente baseando-se em testes de laboratório com autoclave ou loops e em medidas de perda de massa.^[15]

Em Janeiro de 2011, iniciou-se os trabalhos de um grupo de estudo (Joint Industry Project – JIP) organizado pela *InterCorr International Inc.* com o objetivo de estudar os efeitos das principais variáveis de processo na corrosão naftênica e desenvolver um software capaz de prever as taxas de corrosão em diversas condições operacionais. Este grupo foi intitulado como *Naphthenic Acid Corrosion Joint Industry Project* e envolveu cerca de 20 companhias entre patrocinadores e executores. Os experimentos foram realizados na Divisão de Solução de Processos da Honeywell e embasaram o cálculo das taxas de corrosão naftênica em função da temperatura, do NAT, da tensão de cisalhamento (fluxo), da concentração de enxofre e da metalurgia. Foram executados em autoclave (Figura 16^[27]) em testes de curta e longa duração, utilizando óleo cru sintético com adição de enxofre e ácido naftênico, na presença de cupom metálico.^[23;27;28;29;30]

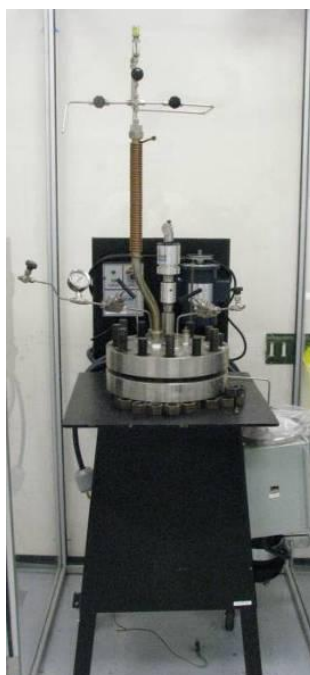


Figura 16: Autoclave utilizada para os experimentos da NAP JIP.

Fonte: Honeywell, 2013.

Para a realização dos experimentos, a concentração de enxofre foi controlada adicionando uma mistura gasosa de H_2S e N_2 , o NAT foi mantido $\leq 5,5$

mgKOH/g, a metalurgia estudada abrangeu as principais ligas que estão sendo aplicadas nas unidades de destilação atmosférica e a vácuo das refinarias e a temperatura de estudo variou entre 200 °C e 400 °C. [23;27]

Como produto do estudo, foi desenvolvido o *software Predict-Crude*, o qual foi modelado a partir das seguintes informações de entrada:[23]

- Temperatura entre 230 °C e 370 °C.
- Ácidos naftênicos de baixo e alto peso molecular.
- NAT entre 0 e 4,6 mgKOH/g.
- Concentração de enxofre: baixa (< 0,5%), média (> 0,5%), alta (1,5 – 4,0%) e muito alta (> 4,0%).
- Dimensão das tubulações e parâmetros de fluxo para o cálculo da tensão de cisalhamento, entre 1 e 135 Pa.

Este software é capaz de fornecer ao usuário: [23;28]

- A taxa de corrosão em mpy (metros por ano) ou mmpy (milímetros por ano) para os principais materiais (aço carbono, ASTM A335 P5 e P9, AISI 410, AISI 304L, AISI 317L, e AISI 904L).
- A comparação dos resultados com diretrizes industriais (API e McConomy).
- O regime de fluxo e a tensão de cisalhamento.
- O mecanismo dominante de corrosão: naftênico, sulfídrico ou misto.
- O tempo estimado para a falha em função da taxa de corrosão real.

O uso desta ferramenta possibilitou maior capacidade de decisão para a seleção de óleos oportunos a serem processados pelas refinarias, melhores estratégias de mistura de crus para refino, a seleção e avaliação do desempenho de inibidores de corrosão, evitando mudanças de infraestrutura, a previsão da acidez dos produtos destilados e o planejamento e execução dos testes de corrosão. [23]

Também realizando testes em autoclave, Hau *et al.* [15] propuseram a medição da quantidade de ferro dissolvido no óleo (em ppm) resultante dos produtos de corrosão solúveis como parâmetro de controle da corrosão naftênica. Para isso, utilizaram pó de ferro devido a sua maior área superficial em relação ao uso do cupom de corrosão. As amostras de óleo para os testes foram obtidas em lotes de 250 ml através da mistura de óleo parafínico, de baixo teor de S (< 10 ppm) e baixa acidez (NAT < 0,05), e solução de ácido naftênico, de baixo teor de S e NAT de 230

mgKOH/g. O NAT equivalente das amostras foi calculado e os dados indicados na Tabela 8.

Tabela 8: Correlação entre a concentração de ácido e o NAT obtido.

Concentração de ácido (%)	NAT (mgKOH/g)
0,2	0,5
0,4	0,9
1,0	2,3
2	4,6
4	9,2
8	18,4

Fonte: Hau *et al.*, 2003.

Os testes foram realizados com amostras de 25 g de óleo e 2,5 g de pó de ferro em autoclaves de 50 ml, com agitação axial a 100 rpm. O pó de ferro foi colocado em excesso de forma que os ácidos naftênicos tornaram-se os reagentes limitantes. O oxigênio foi eliminado do sistema através de borbulhamento com N₂ por 5 minutos e então as válvulas foram fechadas e a temperatura elevada. O monitoramento do tempo de reação foi iniciado quando a temperatura alcançou 90% da temperatura desejada. Após o tempo de reação de uma hora, o reator foi resfriado e a mistura filtrada para separação do pó de ferro remanescente.

A faixa de temperatura avaliada foi de 140 °C a 380 °C em intervalos de 40 °C e foi realizado um teste a 30 °C como referência. Durante os testes manteve-se o tipo e a marca do pó de ferro para evitar a interferência da área superficial e de contaminantes nos resultados. A concentração de ferro no filtrado foi determinada por espectroscopia de plasma (ASTM D-5708-95).

Neste trabalho, foi possível verificar a correlação entre a acidez do óleo e a concentração de ferro dissolvido no meio, resultante do ataque corrosivo, sendo evidenciado maior potencial corrosivo para NAT acima de 2,3 mgKOH/g. Porém, os resultados obtidos em laboratório não apresentaram a mesma magnitude das medições *in loco*, onde se verificaram menores taxas de corrosão, sugerindo-se a influência do enxofre presente nos petróleos processados.

Na refinaria de Huizhou são analisadas as concentrações de ferro e níquel nas correntes de saída das destiladoras atmosférica e a vácuo com o objetivo de

reforçar o programa de monitoramento da corrosão. O valor mantido como controle na maioria das correntes é menor que 1 ppm para o ferro.^[1;25]

Patrick *et al.*^[19] avaliaram a corrosão naftênica no ferro em meio com 3% em massa de ácidos naftênicos em óleo mineral e 270 °C. A amostra de ferro consistiu de uma película de 2 µm de espessura depositada sobre um ressonador cristalino de fosfato de gálio, o qual foi interligado a uma microbalança. A amostra foi colocada em uma autoclave construída em aço AISI 316 junto com a solução previamente desaerada com nitrogênio, a qual foi selada e aquecida à temperatura de estudo. A aquisição da frequência em função do tempo foi realizada por 200 minutos e posteriormente estes dados foram convertidos em taxa de corrosão. Como resultado (Figura 17) verificou-se que a taxa de corrosão do ferro aumentou linearmente com o tempo no início do processo entre 0 e 50 minutos) alcançando um patamar de taxa constante após 50 min. Este comportamento, em conjunto com as micrografias divulgadas nesta referência, indicou o início do processo por corrosão localizada com posterior extensão para corrosão generalizada.

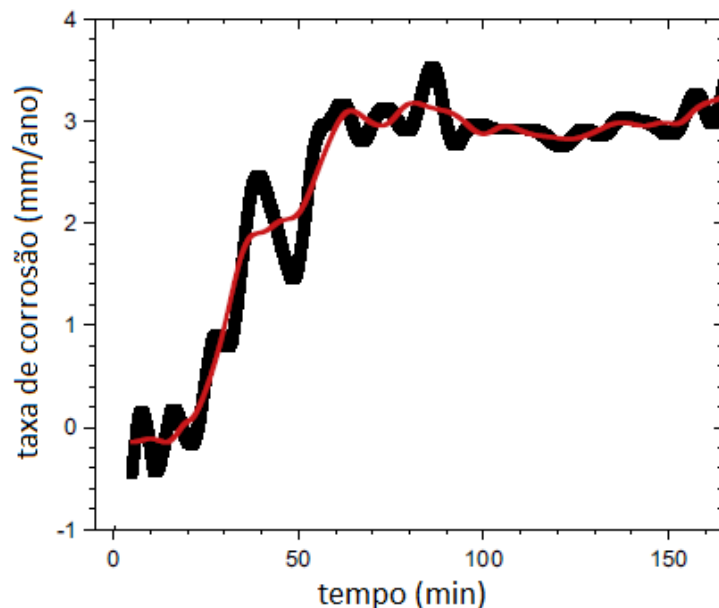


Figura 17: Taxa de corrosão dinâmica *versus* tempo para ferro depositado sobre cristal de fosfato de gálio a 270 °C e 3% em massa de ácidos naftênicos.

Fonte: Patrick *et al.*, 2015.

Dettman *et al.*^[14] avaliaram a corrosão naftênica em aço carbono através de cupons de corrosão instalados nas fases líquida e vapor de um sistema de

destilação a vácuo de laboratório. O meio corrosivo foi constituído de óleo mineral e ácidos naftênicos com acidez variando de 0,5 mgKOH/g a 5 mgKOH/g. A temperatura de operação foi 300 °C e cada experimento durou 4 horas. Foi verificado que a taxa de corrosão aumenta com o aumento da concentração dos ácidos naftênicos, quando utilizada a mesma qualidade de ácidos (sem variação de estrutura e tamanho de cadeia). Esta correlação não se torna verdade se forem modificados os tipos de ácidos, uma vez que os de menor temperatura de ebulição (< 300 °C) são os mais corrosivos.

Devido à natureza do petróleo, a corrosão naftênica é usualmente avaliada juntamente com a presença de H₂S. Embora seja eficaz na determinação da taxa de corrosão global, a maioria dos métodos não consegue distinguir a origem do ataque corrosivo, uma vez que os processos corrosivos por ácidos naftênicos e por sulfeto de hidrogênio ocorrem simultaneamente. Frente a isto, estudos estão sendo desenvolvidos baseando-se na diferença de solubilidade dos produtos de corrosão resultantes do ataque por sulfeto de hidrogênio e por ácidos naftênicos.^[15]

Um inconveniente do estudo com H₂S é que a perda de gases é inevitável em sistemas abertos com condensador, sendo necessário enriquecer o meio com uma mistura de gás inerte e H₂S. A concentração deste contaminante se torna incerta, uma vez que a quantidade perdida é desconhecida. Em contrapartida, sistemas selados podem levar a elevadas concentrações irreais de H₂S e o alívio através de uma válvula de segurança, com condensador, torna arbitrário o controle da pressão do sistema.^[4]

Yépez^[17] utilizou a mesma metodologia de Hau *et al.* para avaliar a influência do enxofre em seus diferentes níveis de reatividade - H₂S, Butilmercaptana, Benzildissulfeto, Dimetilsulfóxido e tiofeno - no processo de corrosão por ácidos naftênicos. As conclusões deste trabalho foram:

- H₂S: este composto reage com o ferro produzindo uma camada superficial de sulfeto de ferro que parece prevenir o ataque do ácido naftênico. Paralelamente, este composto reage com o naftanato de ferro, acelerando o processo corrosivo quando em alta concentração.
- Butilmercaptana: em baixas temperaturas (140-180 °C) não oferece proteção, porém acima de 220 °C observou-se uma redução progressiva na quantidade de ferro dissolvido. Para isso, é necessário

que a mercaptana seja reduzida previamente a H₂S utilizando o hidrogênio fornecido pela reação catódica do processo corrosivo.

- Benzildissulfeto: apresentou maior inibição do que a mercaptana, possivelmente devido ao fato de possuir mais enxofre por molécula, produzindo, assim, maior quantidade de H₂S nas mesmas condições de redução.
- Tiofeno: não afetou a taxa de corrosão por ácidos naftênicos, assim como o benzotiofeno. Acredita-se que o hidrogênio produzido pela reação catódica da corrosão não foi suficiente para reduzir estes compostos devido à estabilidade do anel aromático.
- Dimetilsulfóxido: a redução do sulfóxido produz água nas zonas de reação catódica, a qual facilita a dissociação do ácido naftênico através do fornecimento de prótons. Esse processo ativa a reação catódica, acelerando a corrosão.

Kane e Cayard^[30] avaliaram a agressividade dos ácidos naftênicos em meios com NAT > 1,5 mgKOH/g, na presença de H₂S e fluxo, através de análises laboratoriais em autoclave e *loop*. Como resultado, eles verificaram que o aço 12Cr possui maior resistência à corrosão naftênica quando comparado aos aços ASTM A335 P5 e P9, porém estes podem ser protegidos na presença de níveis moderados de H₂S. Observaram que concentrações mais elevadas de H₂S levam a inibição do processo corrosivo no aço ASTM A335 P9, porém uma corrosão acelerada no aço ASTM A335 P5. Análises metalográficas revelaram que o ácido naftênico tem a capacidade de dissolver quimicamente o filme de sulfeto. O efeito do aumento da taxa de corrosão com o aumento do teor de enxofre também foi observado por Abadi *et al*^[24] (Tabelas 4 e 5).

O efeito da concentração de cromo e de molibdênio na resistência à corrosão naftênica do material também foi avaliado por Moura *et al.*^[8] Amostras com Cr entre 9 e 17% e Mo entre 5 e 7%, juntamente com AISI 1020, AISI 316 e ASTM A335 P9, foram expostas ao petróleo cru com NAT = 2,5 mgKOH/g em uma autoclave a 350 °C e rotação de 1500 rpm. A Figura 18 representa a taxa de corrosão, calculada por perda de massa, dos diferentes materiais estudados. Para as ligas com 9% de Cr, o aumento de Mo de 1 para 5% resultou na diminuição da taxa de corrosão, não havendo diferença entre as ligas com 5 e 9% de Mo. O aumento da concentração de Cr influenciou positivamente a resistência à corrosão.

Para 13% de Cr, o aumento de molibdênio de 5 para 9% não apresentou influencia significativa. Estes resultados contradisseram o conhecimento geral que diz que a adição de cromo aumenta a resistência à sulfidação, com pouca contribuição para o aumento da resistência à corrosão naftênica.^[8]

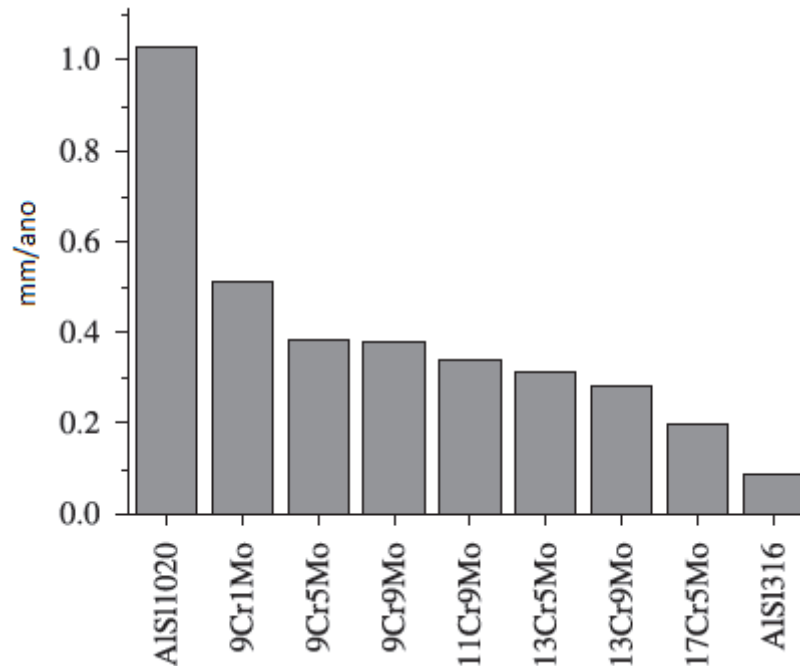


Figura 18: Perda de massa de materiais testados em autoclave em fase líquida.^[8]

Fonte: Moura *et al.*, 2012

2.2.3 A aplicação prática

Na prática^[22], as medidas de taxa de corrosão naftênica estão sendo realizadas com sonda de resistência elétrica e cupons de perda de massa. Como exemplo, na refinaria de Huizhou (China) foram instaladas 17 sondas de monitoramento contínuo de corrosão nas unidades de destilação atmosférica e a vácuo, além de cupons de perda de massa. Os materiais utilizados nas sondas foram aço carbono, ASTM 335 P5, AISI 316 e AISI 321.^[1;25]

A sonda de resistência elétrica possui a vantagem de ser instalada diretamente na corrente a ser analisada, além de poder apresentar resposta em operação. O grande impedimento para a sua aplicação é o risco do seu manuseio,

inserção e extração, nas temperaturas e pressões elevadas, além da dificuldade em detectar ocorrência de corrosão localizada. O uso de cupons de perda de massa tem o inconveniente da necessidade de retirada dos cupons para se obter as informações e também não representa superfícies de troca térmica.^[22]

A técnica de Resistência à Polarização Linear (RPL) tem sido utilizada em meios aquosos, pois é necessário que o meio seja condutivo para sua aplicação^[22]. Medidas realizadas por Francis e Turbull^[4] mostraram que uma solução 1 M de ácido naftênico comercial em óleo mineral, a temperatura ambiente, apresentou condutividade inferior a $0,01 \mu\text{S}/\text{cm}$. Como comparativo, a condutividade teórica da água pura é de $0,05 \mu\text{S}/\text{cm}$ ^[4].

Hass^[31] tentou aplicar as técnicas de Extrapolação de Tafel e de RPL em laboratório para avaliação da corrosão naftênica no aço AISI 316 em óleo mineral utilizando uma célula eletroquímica de eletrodos idênticos. Para isso, realizou voltametrias no intervalo de $-1,2 \text{ V}$ a $1,8 \text{ V}$ com velocidade de varredura de $1 \text{ mV}/\text{s}$. Porém, não foi possível realizar a linearização das curvas, uma vez que estas se mostraram bastante ruidosas (Figura 19) devido à elevada resistência da solução. Dessa forma, não foi possível calcular os coeficientes de Tafel para este sistema.

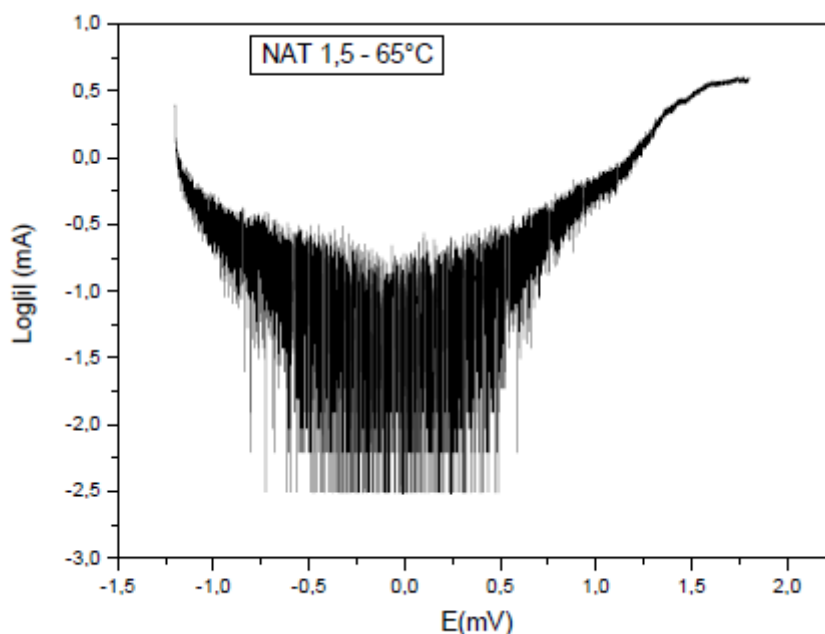


Figura 19: Voltametria (NAT 1,5 mgKOH/g, 65 °C) Log |i| vs. E.

Fonte: Hass, 2013.

Buscando minimizar o impacto da baixa condutividade do óleo em seus estudos eletroquímicos, Francis e Turbull^[4] reduziram o espaço entre as regiões anódica e catódica inserindo uma haste de aço carbono dentro de um tubo de aço inoxidável, isolados com teflon. A distância entre os dois eletrodos ficou em torno de 1 mm e a área exposta nominal do aço carbono era de aproximadamente 2 cm². Ao se aplicar 50 V no eletrodo de aço carbono, medidas de corrente foram factíveis de serem adquiridas em virtude da proximidade dos eletrodos.

Técnicas eletroquímicas, como voltametria cíclica também foram utilizadas por Deyab *et al.*^[32] para avaliação do comportamento eletroquímico da corrosão naftênica, porém em meio aquoso para facilitar as medidas eletroquímicas. Essa consideração modificou completamente o produto do processo corrosivo, obtendo-se oxidação da superfície metálica com conseqüente passivação.

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos em busca de informações sobre os parâmetros operacionais críticos^[4;15;20] e de metodologias de monitoramento, porém poucas são as opções que propiciam controle *online* da atividade do processo corrosivo de forma preditiva e proativa^[20].

Frente à necessidade de diversificar os métodos de controle *online* e torná-los mais adequados à realidade industrial, este estudo propõe o uso da técnica eletroquímica conhecida como Ruído Eletroquímico como ferramenta de reavaliação de parâmetros de controle e de monitoramento da corrosão por ácidos naftênicos.

2.3 O RUÍDO ELETROQUÍMICO

2.3.1 Conceito e aplicação

Os processos corrosivos envolvem reações de transferência de carga que geram flutuações espontâneas na corrente e no potencial. Estas flutuações podem ser detectadas e registradas em sistemas submetidos ao processo natural de corrosão através de uma técnica eletroquímica conhecida como Ruído Eletroquímico. Quando em circuito aberto, fornecem informações sobre a cinética das reações que ocorrem na interface eletroquímica. A aplicação desta técnica tem

sido promissora para a identificação de diversos tipos de corrosão, sendo desenvolvida particularmente para monitoramento de corrosão localizada, como *pitting*, corrosão em frestas e corrosão sob tensão.^[26;33;34]

O método convencional da técnica de Ruído Eletroquímico utiliza três eletrodos expostos em um mesmo meio corrosivo. Dois dos eletrodos são os eletrodos de trabalho, idênticos, os quais permanecem em um mesmo potencial de circuito aberto. Destes obtém-se o ruído da corrente eletroquímica através de um amperímetro de resistência zero que permite que uma medição seja realizada sem perturbações externas, simulando as condições de um ambiente real. É possível também impor um potencial entre dois eletrodos idênticos deslocando os processos de corrosão anódica para o eletrodo positivamente polarizado. Isso garante a medição da maior parte da corrente relevante no processo corrosivo. Também oferece um modo de induzir eletroquimicamente um material para medir sua resistência à corrosão localizada.^[26;35;36;37]

O ruído do potencial eletroquímico é medido como a flutuação do potencial do par de eletrodos de trabalho em relação a um terceiro eletrodo, o de referência, o qual apresenta baixo ruído, porém podendo ser idêntico aos dois primeiros em aplicações práticas. Uma vantagem desta técnica é que os dados de ruído de potencial e de corrente podem ser coletados simultaneamente, fornecendo mais informação sobre o processo analisado.^[26;35;36]

As medições do ruído de potencial não necessitam de uma polarização externa, como a resistência à polarização linear e a impedância, evitando assim os problemas com a queda de potencial ôhmico e a distribuição irregular da corrente de polarização.^[26] Porém, alguns pesquisadores consideram vantajoso estudar o sistema sob controle potencioestático ou galvanostático para acelerar um processo específico, como a passivação, por exemplo. Nesse caso, a corrente e o potencial, respectivamente, são monitorados em função do tempo.^[37]

Estas flutuações de corrente e potencial são diretamente influenciadas pela agitação do eletrólito onde os eletrodos estão imersos. As amplitudes são aumentadas com o incremento da taxa de fluxo devido à sua influência nos estágios de transporte de massa: chegada dos reagentes às regiões anódica e catódica, remoção dos produtos destas regiões e quebra ou reconstituição de filmes anódicos. Com a agitação, há um aumento das flutuações de alta frequência devido ao fluxo

turbulento, enquanto que as medidas em baixa frequência são predominantes em soluções estagnadas.^[33]

Segundo Legat^[33], as características do Ruído Eletroquímico mudam de forma significativa com a agitação vigorosa do eletrólito, com exceção de sistemas passivados. Estas mudanças são atribuídas principalmente às transformações nos processos corrosivos, que tendem a ser localizados com eletrólitos estagnados e generalizados para eletrólitos se movendo em regime turbulento e em soluções estagnadas de elevada corrosividade. Os sinais gerados em baixa frequência são consequência da corrosão localizada devido ao desequilíbrio temporal entre os eletrodos, enquanto que a frequente detecção de picos durante a corrosão generalizada é resultado da mudança contínua entre as regiões microanódicas e microcatódicas entre si.

O Ruído Eletroquímico oferece a possibilidade da detecção precoce da corrosão localizada através dos parâmetros de ruído tanto no domínio do tempo como no domínio da frequência. Esta técnica tem sido proposta para identificar proativamente os períodos em que o processo corrosivo se torna instável e reconhecer o aumento da probabilidade de corrosão localizada em todas as suas etapas: a quebra localizada do filme passivante, a incubação, a iniciação e a propagação, além da repassivação.^[26]

2.3.2 A avaliação dos sinais

Após a obtenção dos dados de ruído de corrente e de potencial, muitos métodos de análise podem ser aplicados, tanto no domínio do tempo, como no domínio da frequência e de Laplace.^[37]

O domínio do tempo considera as flutuações instantâneas do potencial ou da corrente como função do tempo, na forma que os sinais são gravados. Flutuações nos sinais de ruído com formatos específicos e durações finitas são conhecidas como transientes e quando ocorrem simultaneamente nos registros de corrente e de potencial, indicam a ocorrência de corrosão localizada.^[34;37]

Visando entender as flutuações, é importante definir qual o parâmetro de controle, se a corrente ou o potencial. Em muitos casos a corrente é o parâmetro de

controle e o potencial é a resposta da amostra no meio corrosivo. Como exemplo, no caso de *pitting* em aços, a corrente apresenta um aumento rápido seguido por um decaimento devido à repassivação do pite. A corrente se comporta em função da capacitância do filme passivante e, como consequência, o potencial sofre uma queda durante a variação de corrente, retornando lentamente em função do recarregamento do filme passivante.^[34;37]

Considerando este método, Cheng *et al.*^[38] avaliaram a formação de *pitting* em aço carbono em meio com Na_2CrO_4 e NaCl observando que com o sistema passivado, a variação de corrente em função do tempo possui amplitude baixa, a qual é aumentada com a elevação da concentração de NaCl , formando picos agudos e aleatórios. Em concentrações mais elevadas de passivante e NaCl , verificou-se formação repetitiva de picos seguidos de vales, o que pode representar inicialmente o ataque localizado do Cl^- e a posterior repassivação das áreas anódicas e/ou inibição das áreas catódicas devido ao depósito de Cr_2O_3 .

A avaliação dos registros de corrente e de potencial com o tempo fornece uma quantidade limitada de informações sobre o sistema em estudo. Portanto, faz-se necessário o tratamento destes dados para obtenção de relações indiretas que fornecerão melhor compreensão dos processos físicos e químicos.

O domínio da frequência examina os sinais em termos de energia presente em várias frequências. O potencial no domínio da frequência varia em função da frequência, tendo inclusive fase e amplitude de cada frequência. A princípio, os dados podem ser transformados do domínio do tempo para o de frequência através da Transformada de Fourier. Estimativa Espectral e Densidade Espectral de Energia são métodos baseados neste tipo de análise.^[37]

Os métodos de análise podem também ser divididos em função da dependência da sequência de aquisição e gravação dos sinais. Entre os métodos que independem da sequência de leitura dos dados estão os cálculos dos momentos estatísticos, como a média (primeiro momento), a variância (segundo momento central) e o desvio padrão. O desvio padrão (raiz quadrada da variância) é o parâmetro mais utilizado para descrever a amplitude do sinal de ruído.^[39]

Baseando-se no método de desvio padrão, é possível obter a Resistência de Ruído (R_n) a partir das flutuações de potencial e corrente, sendo definida como a razão dos desvios padrões das flutuações de potencial (σ_E) e de corrente (σ_I).^[35;39]

$$R_n = \sigma_E / \sigma_I \quad (1)$$

Esta variável é considerada similar, ou equivalente, à Resistência de Polarização (R_p)^[26;35] a tal ponto que é possível calcular a taxa de corrosão a partir da relação de Stern-Geary^[35], como descrito a seguir.

Al-Mazeedi e Cottis^[36] consideraram que a corrente tem o formato de uma série de pacotes de carga estatisticamente independentes, onde cada pacote tem uma curta duração. A carga total passando durante um intervalo amostral é a amostra de uma distribuição binomial, a qual se aproxima de uma distribuição normal se a média do número de pulsos for grande. Nestas condições, três parâmetros podem ser obtidos:

- a corrente de corrosão média, I_{corr} ;
- a carga média de cada evento, $Q_{méd}$, e
- a Frequência de Eventos, f .

Somente dois destes parâmetros são independentes, uma vez que $I_{corr} = Q_{méd} * f$. Estes parâmetros não podem ser medidos diretamente, mas estimados a partir dos ruídos de corrente e potencial eletroquímicos através das equações que seguem^[36].

$$I_{corr} = B/R_n = B\sigma_I/\sigma_E \quad (2)$$

$$Q_{méd} = \sigma_I \sigma_E / Bb \quad (3)$$

$$f = I_{corr} / Q_{méd} = B^2 b / \sigma_E^2 \quad (4)$$

Onde B é o coeficiente de Stern-Geary, em V/dec, e b a frequência de operação do equipamento em Hz.

A equação (2) pode ser reescrita conforme abaixo para fornecer densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , em $\mu A/cm^2$, considerando a Resistência de Ruído equivalente à Resistência a Polarização Linear em $\Omega.cm^2$.^[40]

$$i_{corr} = 10^6 B/R_n \quad (5)$$

A partir desta equação, a taxa de corrosão, TC (mm/ano), pode ser determinada pela equação (6) onde EW é a massa equivalente das espécies em gramas e ρ é a densidade do material em g/cm^3 .^[40]

$$TC = 0,00327 * i_{\text{corr}} * EW / \rho \quad (6)$$

O método do cálculo da Resistência de Ruído pode também resultar em um gráfico (Figura 20), onde:

- elevada frequência e alta resistência indicam corrosão generalizada com formação de filme protetor, resultando em passivação e proteção;
- elevada frequência e baixa resistência indicam corrosão generalizada sem formação de filme protetor;
- baixa frequência indica corrosão localizada.

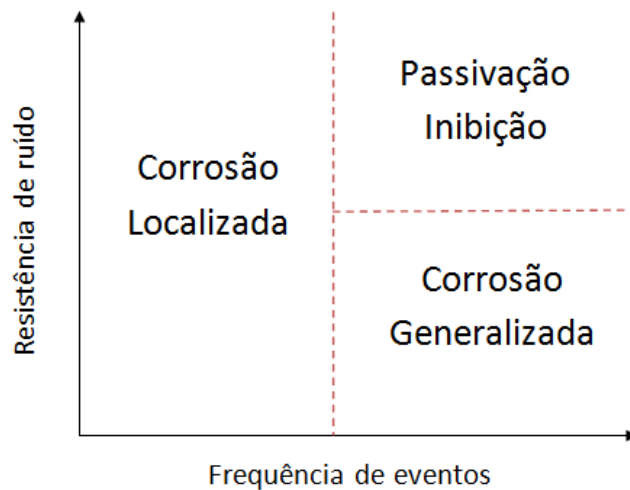


Figura 20: Representação gráfica da metodologia de Al-Mazeedi e Cottis^[36].

Fonte: Autoria própria.

A assimetria e a curtose também são métodos de interpretação dos sinais de ruído independentes da ordem de aquisição. A assimetria é um parâmetro de terceira ordem, adimensional, que descreve o quanto a distribuição de valores está assimétrica em relação à média. A curtose, de quarta ordem, trata do achatamento da curva de distribuição, sendo de valor 3 para a curva normal.^[39]

Entre os métodos de análise que dependem da ordem de aquisição dos dados podem ser citados: Função de Autocorrelação, Densidade Espectral de Energia, *Wavelet*, Caos e *Drift*.^[39]

2.3.3 O Ruído Eletroquímico e a corrosão naftênica

Aplicando a metodologia proposta por Al-Mazeedi e Cottis^[36], Silva^[41] iniciou as atividades de avaliação da corrosão naftênica com Ruído Eletroquímico dentro do Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA), Universidade Federal do Paraná (UFPR). Para isso, comparou esta técnica eletroquímica com a Resistência à Polarização Linear objetivando avaliar a aplicabilidade da técnica de Ruído Eletroquímico neste processo.

Os meios de análise de Silva^[41] foram constituídos de óleo mineral e ácidos carboxílicos alquil-ciclopentanos em concentrações de 0,5, 2, 10 e 25% em massa. As temperaturas de análise foram 25 °C e 60 °C.

Nas voltametrias cíclicas, os experimentos foram realizados com varredura do potencial de -1 V a 2,5 V, com velocidade de 1 mV/s. Na técnica de Ruído Eletroquímico, a duração de cada experimento foi de 3 horas e as frequências de operação e de aquisição foram de 500 Hz e 100 Hz, respectivamente.

Como resultado, Silva obteve taxas de corrosão muito pequenas para a técnica de Resistência à Polarização Linear devido aos elevados valores de resistência encontrados (na ordem da resistência ôhmica da solução). Isso sugere que a técnica não é sensível o suficiente para as condições avaliadas. Em contrapartida, o Ruído Eletroquímico gerou taxas de corrosão mais factíveis, indicando a possibilidade do uso desta técnica no monitoramento da corrosão naftênica.

Hass *et al.*^[31:42] deram continuidade ao trabalho de Silva, dentro do mesmo grupo de pesquisa, aplicando o Ruído Eletroquímico para a avaliação do efeito do ácido naftênico em meio com óleo mineral sobre o aço inoxidável AISI 316. Foram estudados NATs de 0,5, 1,5 e 2,5 mgKOH/g e temperaturas de 25 °C, 65 °C e 120 °C. A aquisição de dados foi realizada nas primeiras 5 horas de exposição com frequência de 10 Hz. Utilizando a técnica de análise de Cottis^[36], verificou-se que o

aumento da temperatura acarretou o aumento da susceptibilidade da corrosão generalizada (Figura 21) e da incidência de ataque localizado no contorno de grãos (Figura 22).

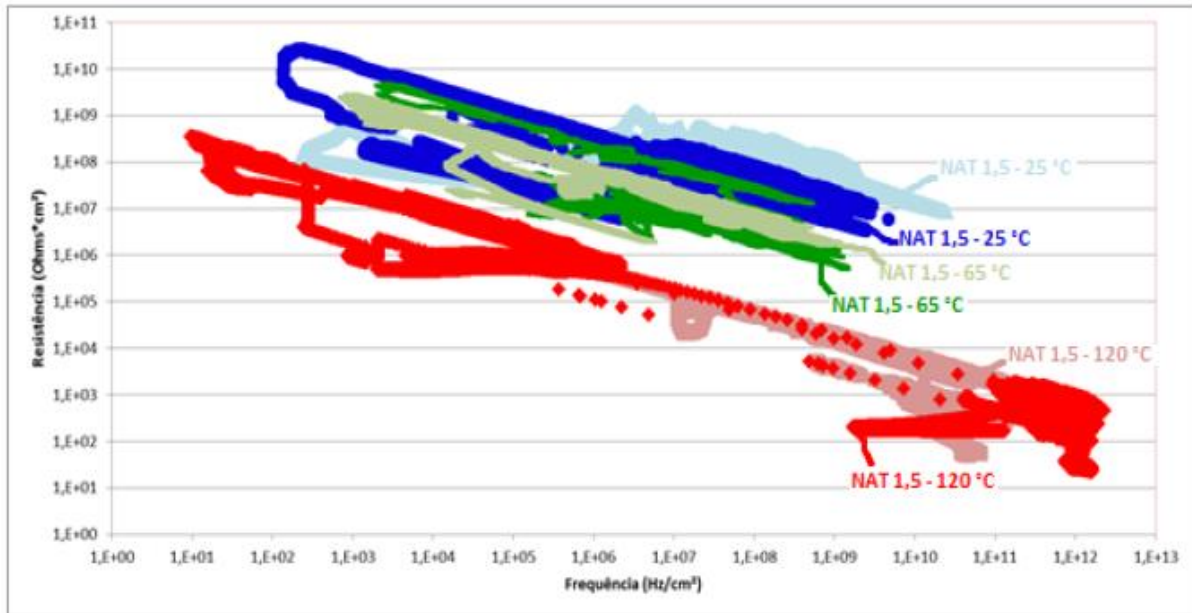


Figura 21: Comparação do efeito da variação da Temperatura para NAT 1,5 mgKOH/g.

Fonte: HASS, 2013.

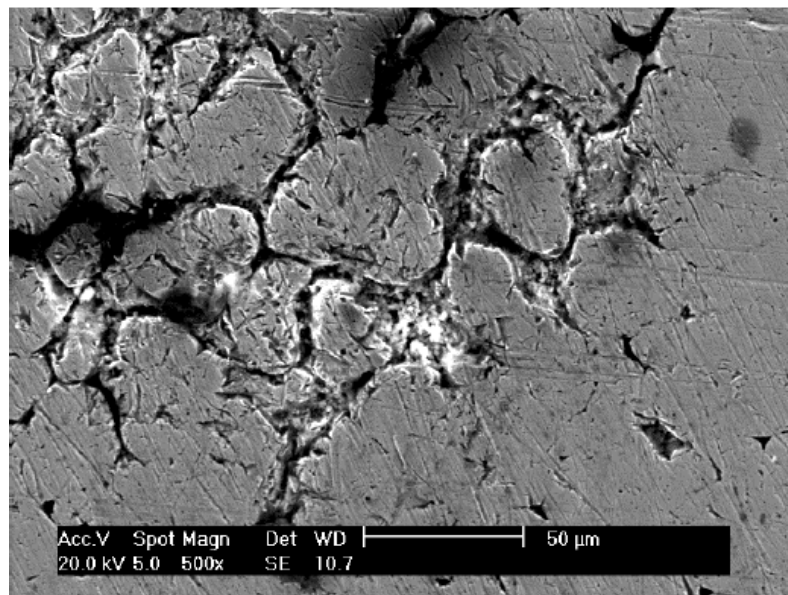


Figura 22: Micrografia obtida de amostra exposta a solução de óleo mineral e ácido naftênico a 120 °C – 1,5 mgKOH/g.

Fonte: HASS, 2013.

Neste estudo, não foi possível verificar diferenças significativas no mecanismo de corrosão com a variação da acidez (Figura 23).

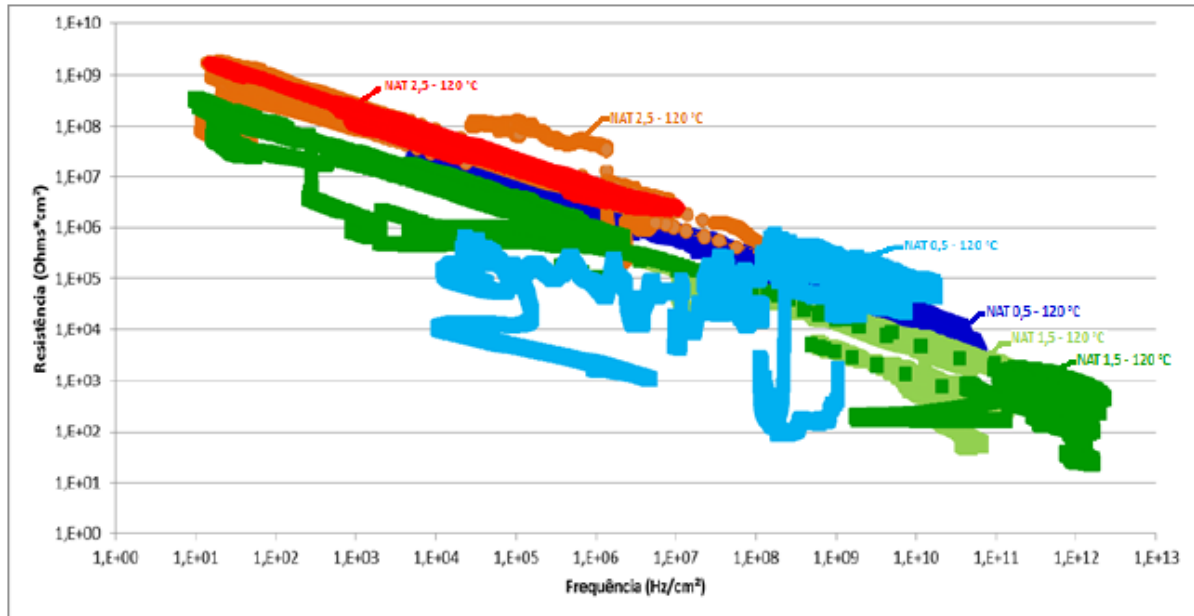


Figura 23: Comparação do efeito da variação do NAT sob temperatura constante (120 °C).

Fonte: HASS, 2013.

Rios *et al.*^[43] utilizaram as técnicas de Transformada de *Wavelet* e de Distribuição de Energia para interpretação do Ruído Eletroquímico no estudo do processo corrosivo do petróleo cru no aço AISI 1020. As variáveis avaliadas foram a quantidade de água do mar presente no óleo (0,5 a 4,0 % v/v) e as concentrações de ácidos naftênicos (500 a 3000 ppm) e de H₂S (50 a 1000 ppm). As amostras metálicas foram expostas ao meio corrosivo por 55 dias a 40 °C e os dados de ruído foram coletados com 2, 15, 31 e 55 dias de exposição. Cada aquisição durou cerca de 12 minutos em uma frequência de 6 Hz, resultando no registro de 4096 pontos. Como resultado, foi observado a formação de *pits* nas soluções com 50 ppm de H₂S e 4,0% de água do mar e predominância de corrosão generalizada para concentrações de ácidos naftênicos de 3000 ppm. Para tempos curtos de exposição, as concentrações de água do mar e de sulfeto foram as variáveis que mais influenciaram a corrosão localizada. Em conjunto, as presenças de sulfeto e de ácidos naftênicos levaram a predominância de processo generalizado de corrosão,

principalmente para períodos longos de exposição. A quantidade de água do mar contribuiu inicialmente para a corrosão localizada.

Após pesquisas extensivas sobre a aplicação do Ruído Eletroquímico na avaliação da corrosão naftênica do tipo seca, não foram encontrados resultados publicados com este enfoque além dos trabalhos desenvolvidos pelo GEA. Este estudo, visando a aplicação desta técnica como alternativa ao monitoramento em tempo real da corrosão por ácidos naftênicos nas refinarias, em temperaturas reais de operação, demonstra ser, portanto, inédito no meio acadêmico e industrial. Acredita-se a utilização do Ruído Eletroquímico em meios de elevada resistência ôhmica, como o petróleo e seus derivados, é uma alternativa viável e confiável para o monitoramento em tempo real de processos corrosivos, indicando não somente a taxa de corrosão, como também o tipo de mecanismo existente.

Após intensa pesquisa bibliográfica, não foram evidenciados trabalhos descrevendo a aplicação da técnica de Ruído Eletroquímico para avaliação e monitoramento da corrosão naftênica seca em temperaturas, concentrações de ácidos naftênicos e materiais semelhantes aos utilizados pela indústria, o que torna este trabalho inédito. Trabalhos até então desenvolvidos pelo grupo^[41;42] têm sido inovadores para esta aplicação da técnica de Ruído Eletroquímico.

CAPITULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 AS VARIÁVEIS ESTUDADAS

Para o desenvolvimento deste trabalho foram escolhidas três variáveis de estudo (concentração de ácidos naftênicos e enxofre, temperatura e material dos eletrodos) em função do conhecimento prévio desenvolvido pelo grupo de pesquisa e pelos relatos realizados pela indústria de petróleo em congressos, seminários e reuniões. Avaliou-se também a influência da concentração de enxofre no processo corrosivo.

3.1.1 As concentrações de ácidos naftênicos e de enxofre

Em relação à concentração de ácidos naftênicos e enxofre, avaliou-se o processo corrosivo de quatro soluções de óleo mineral com ácidos naftênicos, com ou sem enxofre reativo, semelhantes ao petróleo processado e aos seus derivados de maior potencial corrosivo, conforme abaixo:

- NAT \approx 2,5 mgKOH/g, simulando petróleo estabilizado;
- NAT \approx 8,0 mgKOH/g, simulando derivados de petróleo nas saídas inferiores das colunas de destilação, onde há aumento da concentração de ácidos naftênicos;
- NAT \approx 8,0 mgKOH/g e 0,45% de enxofre reativo (butanotiol), simulando derivados de petróleo nas saídas inferiores das colunas de destilação, onde há aumento da concentração de ácidos naftênicos;
- NAT \approx 28,0 mgKOH/g, simulando regiões de condensação de vapores ricos em ácidos naftênicos na parte interna de torres de destilação.

3.1.2 A temperatura

As aquisições de dados foram realizadas em temperaturas de 100 °C, 150 °C, 200 °C e 250 °C, com o objetivo de dar continuidade aos trabalhos já realizados pelo grupo e abranger o início da faixa crítica para a corrosão naftênica e de operação dos equipamentos que apresentam a corrosão naftênica (fornos de aquecimento, zona de *flash* e fundos das destiladoras atmosférica e a vácuo, linhas de transferência entre fornos e colunas^[7;12;22]). Em um mesmo experimento, as quatro temperaturas foram analisadas em ordem crescente, mantendo-se a temperatura constante por 30 minutos para cada aquisição. O óleo mineral puro também foi analisado nestas temperaturas com o intuito de obter a referência de corrosão nula por ácidos naftênicos nas condições estudadas.

3.1.3 Os materiais

O principal material avaliado como eletrodo de trabalho foi o aço de baixa liga ASTM A335 P5 (Tabela 9), o qual está presente na maioria das refinarias, apresentando taxas de corrosão por ácidos naftênicos significativas. Além disso, este material apresenta redução da taxa de corrosão naftênica na presença de compostos com enxofre reativo, sendo possível verificar a sensibilidade da técnica de Ruído Eletroquímico nesta condição. Como comparativo, analisou-se também o aço AISI 316 (

Tabela 10) como eletrodo de trabalho em meio com NAT = 8,0 mgKOH/g, o qual é um possível material de substituição ao ASTM A335 P5. Como referência utilizou-se o AISI 316 por possuir maior resistência à corrosão naftênica.

Tabela 9: Composição da liga ASTM A335 P5, em %.^[44]

C	Cr	Mn	Mo	P	S	Si
≤ 0,15	4,00–6,00	0,30–0,60	0,45–0,65	≤ 0,025	≤ 0,025	≤ 0,50

Fonte: Cverna *et al.*, 2006.

Tabela 10: Composição da liga AISI 316, em %.^[44]

C	Cr	Mn	Mo	Ni	P	S	Si
≤0,08	16,0–18,0	≤2,00	2,00–3,00	11,0–14,0	≤0,045	≤0,030	≤1,00

Fonte: Cverna *et al.*, 2006.

3.2 OS REAGENTES E O MEIO REACIONAL

Os meios reacionais foram obtidos adicionando-se ácidos naftênicos (mistura comercial de ácidos carboxílicos alquil-ciclopentanos) ao óleo mineral (vaselina líquida), resultando em soluções com número de acidez total (NAT) de 2,5, 8,0 e 28,0 mgKOH/g. O óleo mineral foi avaliado em trabalhos anteriores do grupo^[41], demonstrando ser o meio mais indicado para o estudo da corrosão naftênica. O NAT dos meios reacionais foram confirmados utilizando-se a técnica ASTM D 974^[45] com variação inferior a 0,5 mgKOH/g. Para avaliação da influência do enxofre no processo corrosivo utilizou-se o Butanotiol (butilmercaptana). Os principais parâmetros físico-químicos dos reagentes utilizados encontram-se nas Tabelas Tabela 11, Tabela 12 e Tabela 13.

Tabela 11: Propriedades físico-químicas da mistura de ácidos naftênicos.

Reagente	Ácidos Naftênicos
Marca	Aldrich
Grau	Técnico
Forma	Líquida
Cor	Amarelo escuro
Acidez	≈ 230 mgKOH/g
Densidade	0,92 g/ml a 20 °C
Ponto de fulgor	101 °C

Fonte: Aldrich.^[46]

Tabela 12: Propriedades físico-químicas do óleo mineral.

Reagente	Vaselina líquida
Marca	Neon
Grau	PA
Forma	Líquida
Cor	Incolor
Densidade	0,84 g/ml a 20 °C
Viscosidade	12,7 cSt
Ponto de fulgor	120 °C
Ponto de ebulição	220 °C
Ponto de combustão	188 °C

Fonte: Neon.^[47] Labsynth.^[48]

Tabela 13: Propriedades físico-químicas do butanotiol.

Reagente	1-Butanotiol
Marca	Merck
Grau	Para síntese
Forma	Líquida
Cor	Incolor
Densidade	0,84 g/ml a 20 °C
Ponto de fulgor	12 °C
Ponto de ebulição	97 - 99 °C

Fonte: Merck.^[49]

As soluções foram previamente desaeradas com nitrogênio por 1 hora e aquecidas em uma taxa aproximada de 75 °C/hora em um reator eletroquímico até alcançarem 250 °C. O reator foi mantido inertizado com N₂ durante todo o experimento.

3.3 O REATOR ELETROQUÍMICO

O reator eletroquímico foi usinado em alumínio 6351 com dimensões internas de 31,1 cm de altura e 12,0 cm de diâmetro, totalizando volume interno de 3,52 litros (Figura 24). O aquecimento foi realizado por uma camisa de resistência elétrica instalada do lado externo do reator e o controle de temperatura realizado através de um microcontrolador acoplado a um termopar tipo J. A interferência do sistema de aquecimento nas medidas de Ruído Eletroquímico é praticamente nula, uma vez que o próprio reator funciona como uma Gaiola de Faraday para a célula eletroquímica (sonda e eletrodos), sendo a carcaça, inclusive, conectada ao fio de terra flutuante do equipamento de aquisição. Este reator está equipado com medidor de pressão, medidor de temperatura, válvula de segurança e analisador de oxigênio e explosividade.



(a)



(b)

Figura 24: Reator eletroquímico. (a) instalação do sistema de aquecimento. (b) com isolamento, instrumentação e sistema de exaustão.

Fonte: Autoria própria.

3.4 OS ELETRODOS

Para a aquisição dos dados de Ruído Eletroquímico foram empregados três eletrodos cilíndricos e maciços, sendo dois eletrodos de trabalho (ASTM A335 P5 ou AISI 316) e um de referência (AISI 316). As dimensões dos eletrodos, de acordo com o material confeccionado, encontram-se na tabela abaixo.

Tabela 14: Dimensão dos eletrodos utilizados.

Material	Diâmetro (mm)	Comprimento (mm)	Área exposta (cm ²)
ASTM A335 P5	6,2	31,2	6,07
AISI 316	5,2	43,0	7,02

Fonte: Autoria própria

Os eletrodos de trabalho, exceto os de AISI 316, foram lixados com lixa de grão 600 MESH e desengraxados com solução alcoólica de Hidróxido de Potássio (KOH). Após estes procedimentos, os eletrodos foram lavados com água destilada, secos e conectados à sonda de corrosão (Figura 25). Os eletrodos de AISI 316 não sofreram lixamento, sendo mantidos como usinados, porém foram desengraxados e lavados de acordo com os demais.



Figura 25: Sonda de corrosão: eletrodos na extremidade direita e rosco para fixação ao reator na extremidade esquerda.

Fonte: Autoria própria.

A superfície dos cupons após cada experimento foi analisada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

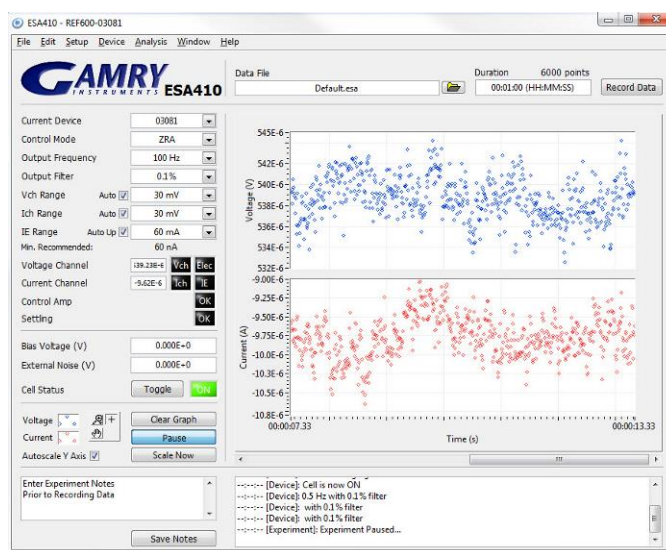
3.5 A AQUISIÇÃO DE DADOS

A duração de cada experimento foi de aproximadamente 5 horas, sendo constituído pelo aquecimento da solução até as temperaturas de estudo, pela estabilização nestas temperaturas para a aquisição dos dados por 30 minutos e pelo posterior resfriamento da solução. Primeiramente o sistema foi aquecido da temperatura ambiente até 100 °C sendo a temperatura mantida neste valor para a aquisição dos dados. Em seguida, novo aquecimento foi realizado até 150 °C, com nova estabilização para aquisição, e assim por diante até a temperatura de 250 °C. Após a última aquisição, o sistema foi resfriado naturalmente mantendo a inertização com N₂.

O registro dos dados de ruídos eletroquímico foi realizado através do potenciostato/galvanostato ZRA Reference 600 da Gamry Instruments (Figura 26). A frequência de operação utilizada foi de 500 Hz e a de aquisição dos dados foi de 10 Hz, conforme já definido em trabalhos anteriores^[41;42].



(a)



(b)

Figura 26: (a) Equipamento de análise eletroquímica – Gamry Reference 600. (b) Tela do software de aquisição de dados – ESA410.

Fonte: Autoria própria.

3.6 O TRATAMENTO DOS DADOS

Os dados de ruído de corrente e de potencial foram trabalhados utilizando as equações 2, 3 e 4 e avaliados conforme metodologia proposta por Cottis^[36] considerando:

- Divisão dos pontos em blocos de dados de 1024 pontos.
- Coeficiente de Stern-Geary (B) de 26 mV/dec.^[50]
- Áreas dos eletrodos de trabalho descritas na Tabela 14.
- Frequência de operação do equipamento (b) de 500Hz.

Paralelamente, o ruído de corrente também foi analisado através da Carga de Reação (Q em C) envolvida no processo corrosivo. A Carga de Reação foi obtida através da integração da curva do módulo do ruído de corrente (I) pelo tempo (t), representando a Carga de Reação referente à flutuação de corrente entre os dois eletrodos de trabalho. Esta metodologia está representada pela equação (7) e pela Figura 27.

$$Q = \int |I| dt \quad (7)$$

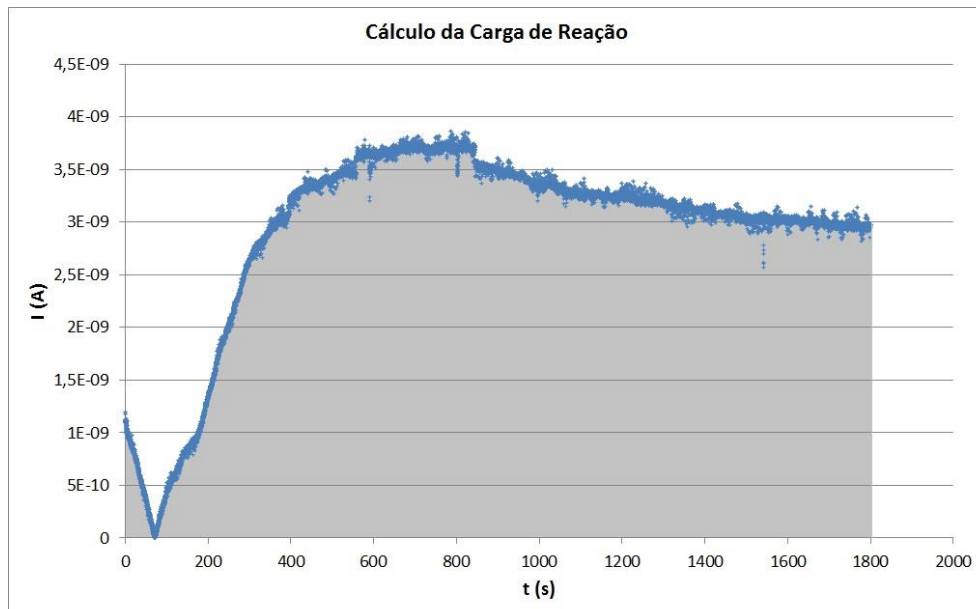


Figura 27: Representação da integração do módulo de ruído de corrente.

Fonte: Autoria própria.

3.7 CÁLCULO DA TAXA DE CORROSÃO

As taxas de corrosão foram calculadas por duas metodologias. A primeira está baseada na obtenção da densidade de corrente a partir da Resistência de Ruído (equação 5) e posterior cálculo da taxa de corrosão utilizando a equação 6.

A segunda metodologia está baseada na Lei de Faraday.^[51] A massa de metal uniformemente corroída em um determinado período pode ser obtida utilizando a equação de Faraday:

$$m = iStM/nF \quad (8)$$

Onde m é a massa do metal, em gramas (g), corroído no tempo t , em segundos (s), i é a densidade de corrente em A/cm^2 , S é a área de reação, em cm^2 , M é a massa atômica do metal, em g/mol , n é o número de elétrons produzidos e F a constante de Faraday (96500 C/mol). Sabendo-se que a densidade de Carga de Reação (q , em C/cm^2) é resultado da multiplicação da densidade de corrente pelo tempo, a equação 8 pode ser reescrita como:

$$m = qSM/nF \quad (9)$$

A densidade de Carga de Reação pode ser obtida calculando-se a carga pela equação 7 e dividindo-a pela área de reação. Conhecendo-se a densidade (ρ em g/cm^3) do material como a razão da massa, em g, pelo volume V , em cm^3 , e considerando o volume como a multiplicação da área exposta S , em cm^2 , pela espessura d , em cm, pode-se calcular a perda de espessura do material devido ao processo corrosivo como:

$$d = qM/nF\rho \quad (10)$$

Esta perda de espessura refere-se a um determinado tempo de avaliação (θ , em s) e necessita ser extrapolada para um ano, de forma representar a taxa de

corrosão em mm/ano. Considerando que um ano tem 31.536.000 s e a conversão da espessura de cm para mm, a taxa de corrosão pode ser obtida por:

$$TC = d \cdot 10 \cdot 31536000 / \theta \quad (11)$$

3.8 RESUMO DOS PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO

Na Tabela 15 encontram-se as variáveis estudadas nos experimentos.

Tabela 15: Resumo das condições operacionais estabelecidas aos experimentos.

Material	NAT (mgKOH/g)	Enxofre	Temperatura (°C)
ASTM A335 P5	0,0	Não	100 a 250
ASTM A335 P5	2,5	Não	100 a 250
ASTM A335 P5	8,0	Não	100 a 250
ASTM A335 P5	8,0	Sim	100 a 250
ASTM A335 P5	28,0	Não	100 a 250
AISI 316	8,0	Não	100 a 250

Fonte: Autoria própria.

A partir da aquisição dos Ruídos de Corrente e de Potencial foram calculados:

- Resistência de Ruído
- Frequência de Eventos
- Carga de Reação
- Taxa de corrosão com base na Resistência de Ruído
- Taxa de corrosão com base na Carga de Reação

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ASTM A335 P5 EM ÓLEO MINERAL PURO

Inicialmente, foi avaliado o comportamento do material ASTM A335 P5 em óleo mineral puro com o objetivo de obter um parâmetro de comparação sem acidez naftênica, sendo chamado de “branco” (NAT = 0,0 mgKOH/g). Para esta condição, foram realizados dois experimentos. Um exemplo dos gráficos de aquisição está representado na Figura 28. Devido às dificuldades de interpretação direta das flutuações instantâneas de potencial e de corrente, optou-se em não realizá-la neste trabalho.

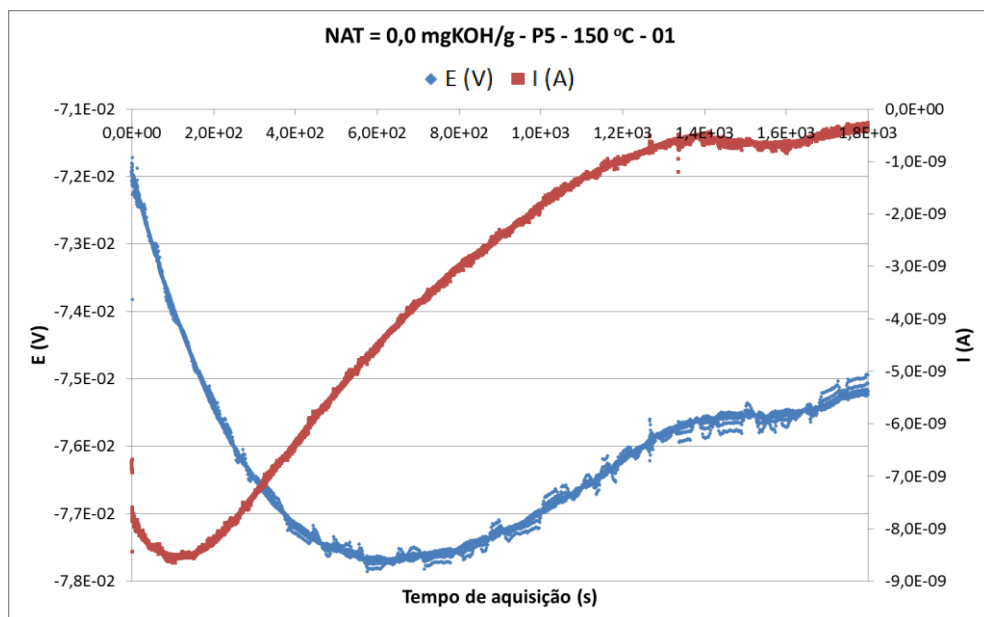


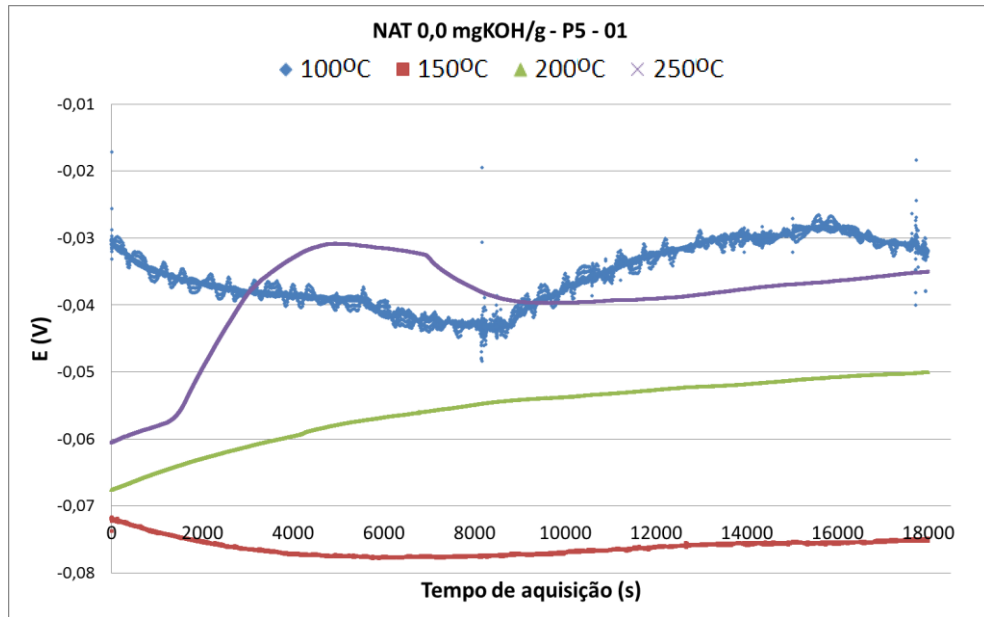
Figura 28: Exemplo de aquisição de Ruído Eletroquímico: ASTM A335 P5 em óleo mineral a 150 °C – 1º experimento.

Fonte: Autoria própria.

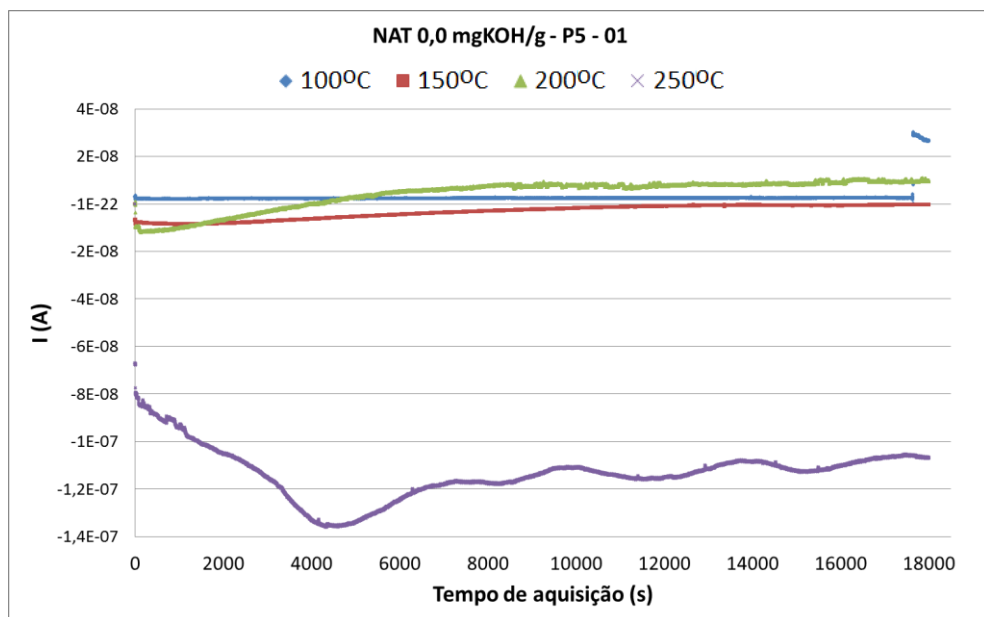
Para uma primeira avaliação dos resultados, as curvas de ruído de potencial e de corrente nas diferentes temperaturas, para os dois experimentos, foram reunidas nas Figura 29 e Figura 30.

Comparando-se as curvas de ruído de corrente (Figura 29b e Figura 30b), verifica-se que estas estão próximas para temperaturas entre 100 °C e 200 °C, demonstrando que não há variação significativa na intensidade do processo corrosivo dentro deste intervalo. Em contrapartida, para 250 °C houve um deslocamento da curva com o aumento do módulo dos valores em uma ordem de grandeza, indicando maior intensidade na troca de elétrons entre os eletrodos de trabalho e, portanto, de possíveis reações de corrosão. Este comportamento não era esperado, a princípio, por se considerar o óleo mineral um eletrólito inerte no sistema. Porém, os óleos minerais sofrem degradação quando expostos ao calor pelo mecanismo de peroxidação, formando, entre outros compostos, ácidos que colaboram com o processo corrosivo.^[52] Este processo pode justificar o aumento da corrente nas aquisições de 250 °C.

Um padrão curioso observado em todas as aquisições de corrente é o deslocamento desta variável sempre para valores mais negativos com o aumento da temperatura. Uma vez que o objetivo da técnica de Ruído Eletroquímico é a medição das variações espontâneas de corrente e de potencial e que os eletrodos de trabalho são praticamente idênticos, esperava-se que os deslocamentos nos valores de corrente fossem aleatórios entre os experimentos, ocorrendo tanto para valores positivos quanto para negativos. O comportamento observado, portanto, indica que algo no sistema operacional está induzindo o eletrodo instalado na posição reconhecida pelo equipamento como contra-eletrodo a se comportar como ânodo na célula eletroquímica em todas as condições estudadas. Como não há emissão de sinal, somente medição, é provável que esteja ocorrendo uma diferença de resistência entre as conexões dos eletrodos de trabalho ao aparelho induzindo a uma leve diferenciação nos potenciais destes. Com isso, o eletrodo instalado no ponto do contra-eletrodo tem se mostrado mais anódico do que o outro. Como já abordado no item 2.3, a modificação sutil do potencial entre dois eletrodos de trabalho idênticos pode facilitar a interpretação dos dados adquiridos, principalmente na identificação de processos localizados. Dessa forma, não se considera que este fato seja prejudicial às discussões deste trabalho.



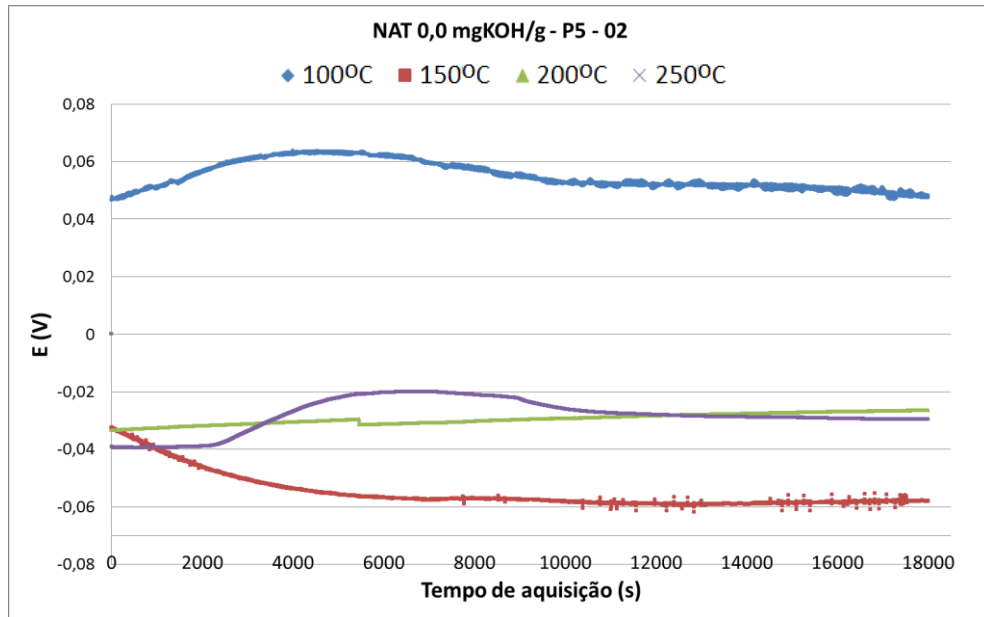
(a)



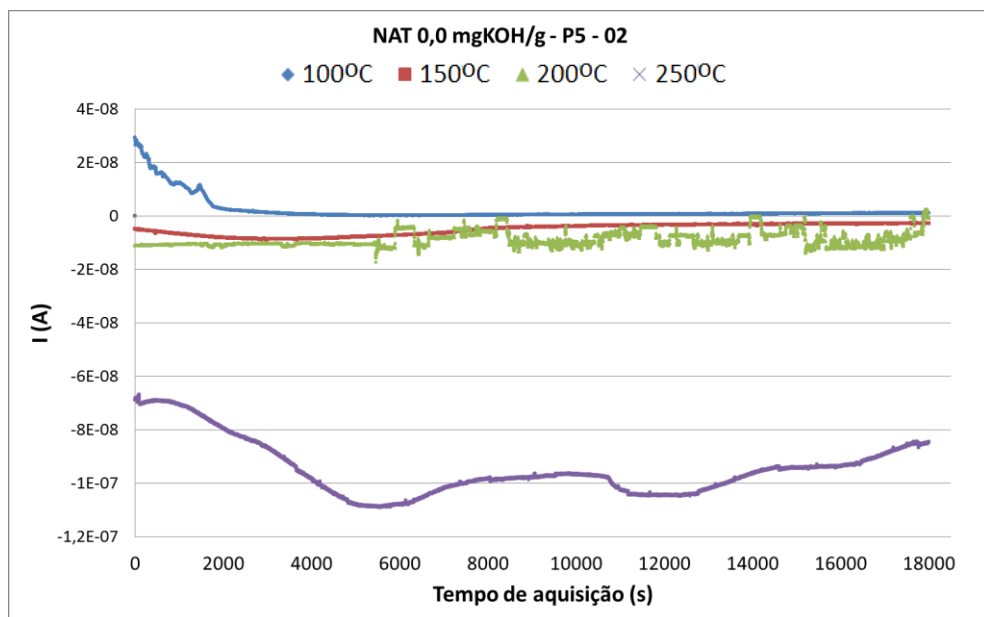
(b)

Figura 29: Resultados de aquisição de Ruído Eletroquímico para ASTM A335 P5 em óleo mineral – 1º experimento. (a) Ruído de potencial. (b) Ruído de corrente.

Fonte: Autoria própria.



(a)



(b)

Figura 30: Resultados de aquisição de Ruído Eletroquímico para ASTM A335 P5 em óleo mineral – 2º experimento. (a) Ruído de potencial. (b) Ruído de corrente.

Fonte: Autoria própria.

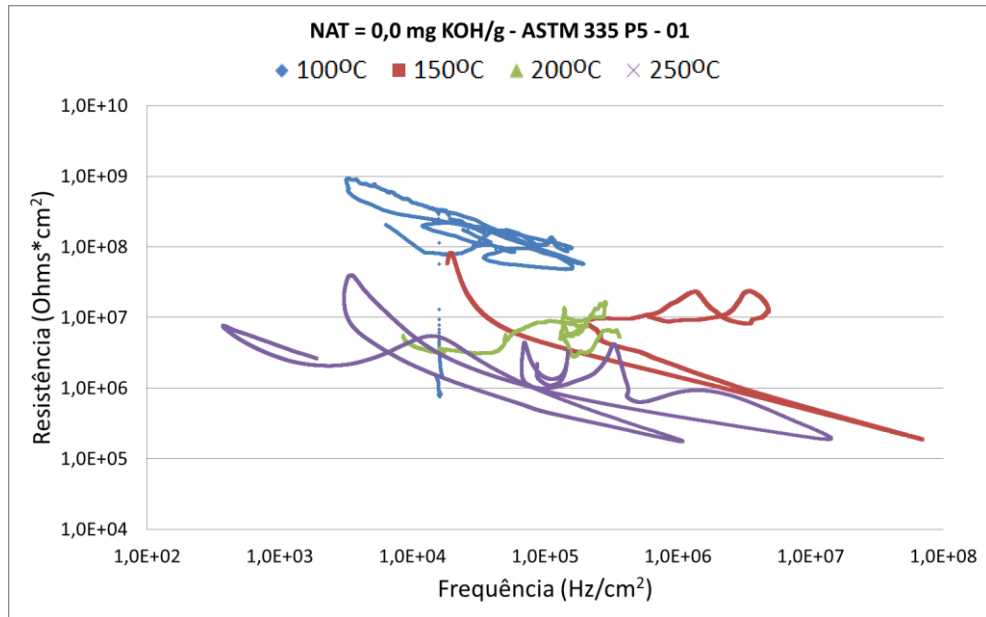
Em relação ao ruído de potencial, ao se observar os valores no final do tempo de aquisição verifica-se que o aumento de temperatura de 100 °C para 150 °C deslocou o potencial dos eletrodos de trabalho para valores mais negativos, enquanto que temperaturas mais elevadas deslocam este parâmetro para valores

mais positivos. Este comportamento foi mais evidente no primeiro experimento do que no segundo.

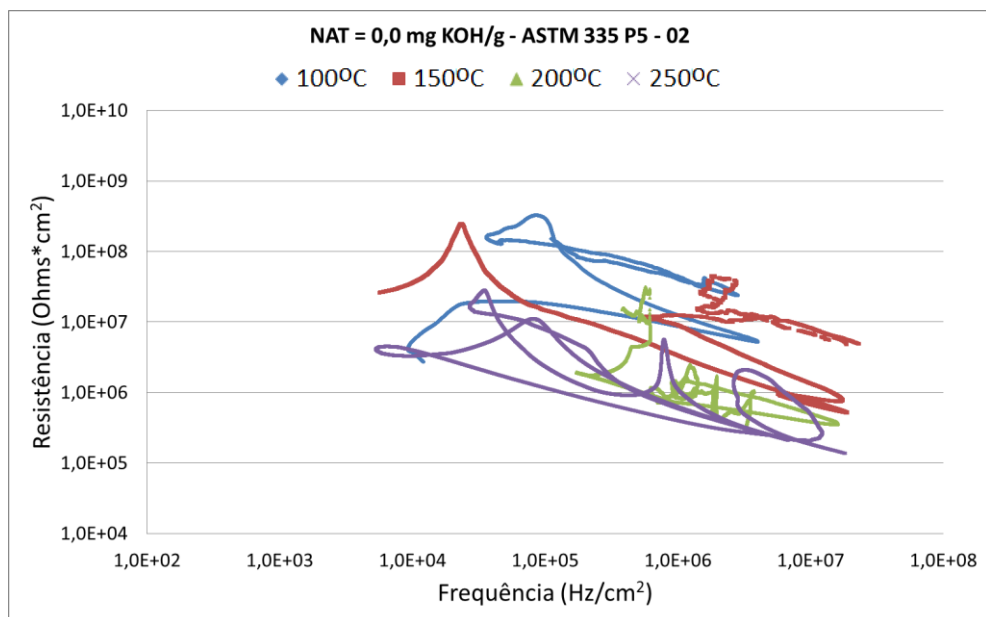
Ao se avaliar este comportamento é necessário lembrar que o eletrodo de referência é constituído de aço inoxidável AISI 316 e que este, embora seja mais resistente ao meio, não é imune ao ataque corrosivo, como já avaliado por trabalhos anteriores do grupo de pesquisa^[42]. Para a aquisição obtida a 100 °C, supõe-se que tanto os eletrodos de trabalho quanto o de referência ainda estão sob efeito de uma camada de óxido protetor sobre a superfície, formado durante o manuseio destes eletrodos. Este fato justifica o valor de potencial mais positivo, indicando menor susceptibilidade à corrosão. Ao se elevar a temperatura para 150 °C, acredita-se que o óxido formado sobre os eletrodos de trabalho confeccionados em ASTM A335 P5 tenha sido destruído, expondo o material ao meio corrosivo. Nesta etapa, sugere-se que o eletrodo de referência, de AISI 316, ainda apresente óxido protetor sobre sua superfície. O aço AISI 316 possui maior concentração de cromo mantendo esta película estável por mais tempo sob as mesmas condições operacionais que o ASTM A335 P5.

Neste raciocínio, o deslocamento do potencial dos eletrodos de trabalho para valores mais positivos nas temperaturas de 200 °C e 250 °C pode indicar uma possível destruição da película de óxido do eletrodo de referência e a consequente mudança de seu potencial. Os ácidos formados durante a degradação do óleo mineral podem, inclusive, estar influenciando neste processo. Este comportamento mascara a interpretação da tendência de deslocamento do potencial de circuito aberto a ser observada nos eletrodos de trabalho, podendo-se considerar inviável a comparação dos potenciais medidos para o sistema estudado.

Para melhor interpretação dos dados adquiridos, dois tratamentos distintos foram aplicados a eles. Primeiramente calculou-se a Resistência de Ruído e a Frequência de Eventos de acordo com as equações 2, 3, e 4 obtendo-se os gráficos representados na Figura 31.



(a)



(b)

Figura 31: Resistência de Ruído *versus* Frequência de Eventos para ASTM A335 P5 em óleo mineral. (a) 1º experimento. (b) 2º experimento.

Fonte: Autoria própria.

Conforme interpretação proposta por Al-Mazeedi e Cottis^[36], verifica-se que as nuvens de pontos apresentaram um deslocamento discreto para valores de maior Frequência de Eventos ao se aumentar a temperatura do meio corrosivo de 100 °C para 150 °C, indicando maior tendência à corrosão generalizada. Para temperaturas superiores, o deslocamento, ainda discreto, ocorreu para a região de menor

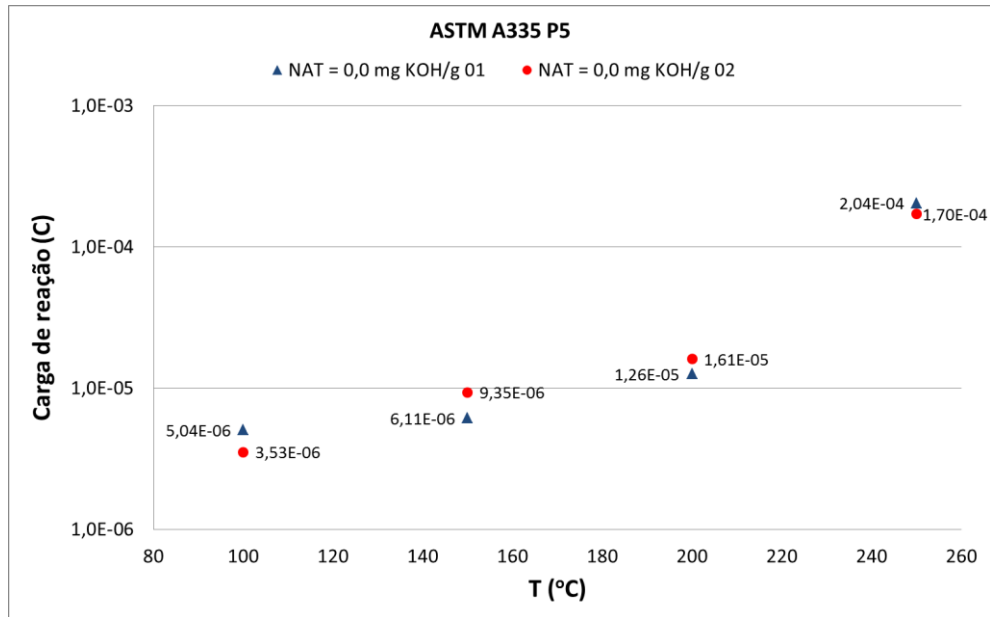
frequência, indicando maior possibilidade de ocorrência de corrosão localizada. Porém, como há a sobreposição das nuvens de pontos em todas as condições de temperatura em relação à Frequência de Eventos, pode-se afirmar que o tipo de corrosão é praticamente o mesmo para todas elas, podendo-se considerar como sendo generalizada para este caso.

Ao se avaliar a Resistência de Ruído, os dois experimentos indicaram redução da resistência com o aumento da temperatura, demonstrando transição de uma região de passivação para a de corrosão generalizada. Durante o processo de tratamento da superfície dos eletrodos de trabalho e inserção no meio corrosivo, uma camada de óxido pode ter se formado na superfície dos eletrodos devido à exposição ao oxigênio do ar. Esta película foi então sendo destruída durante o experimento, dando início ao processo de corrosão generalizada sem formação de película protetora, por se tratar de um meio com baixa concentração de oxigênio.

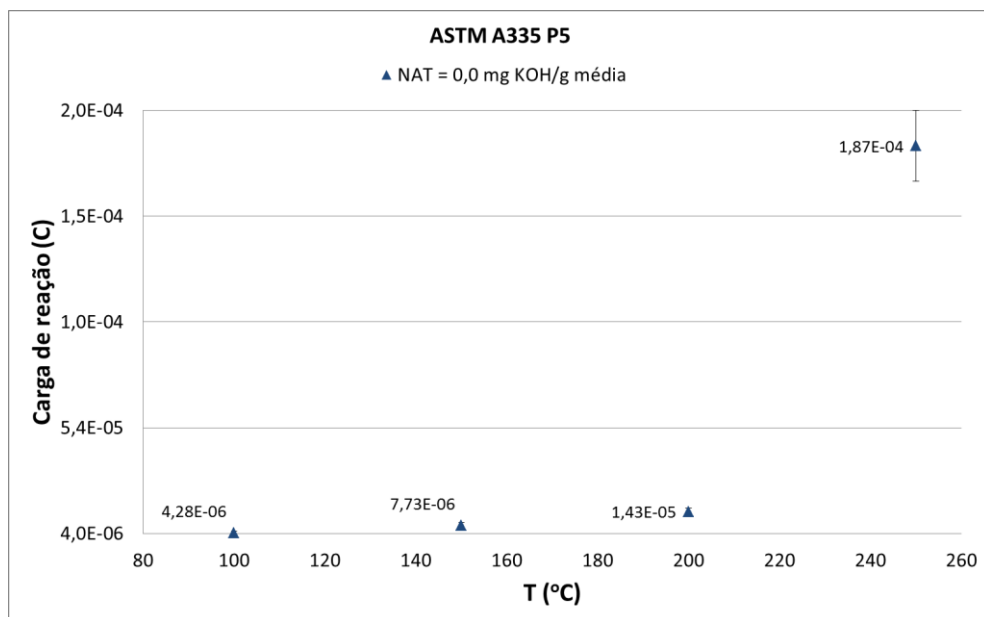
Após a aplicação da técnica de tratamento dos dados baseada na Resistência de Ruído e na Frequência de Eventos, observam-se informações sobre o tipo de corrosão predominante, porém não é possível quantificar a intensidade do processo corrosivo nas condições estudadas. Com este objetivo, aplicou-se uma segunda técnica de tratamento baseada no cálculo da Carga de Reação, relacionada ao ruído de corrente.

Na Figura 32 (a) estão representadas as Cargas de Reação para o aço ASTM A335 P5 em óleo mineral obtidas nos dois experimentos. É possível observar que há um aumento gradual da Carga de Reação com a elevação da temperatura, sendo mais expressiva para a temperatura de 250 °C. Este comportamento está de acordo com a interpretação realizada para a degradação do óleo mineral com o calor gerando ácidos corrosivos ao sistema.

Para avaliação da corrosão naftênica no sistema estudado é importante desconsiderar esta possível influência dos compostos resultantes da degradação do óleo mineral. Para tanto, as médias das condições analisadas para o óleo mineral puro e seus respectivos desvios padrões foram calculados e estes valores subtraídos das Cargas de Reação obtidas nas condições que consideram a adição de ácidos naftênicos no meio corrosivo. Os valores médios das Cargas de Reação obtidas em óleo mineral puro encontram-se na Figura 32 (b).



(a)



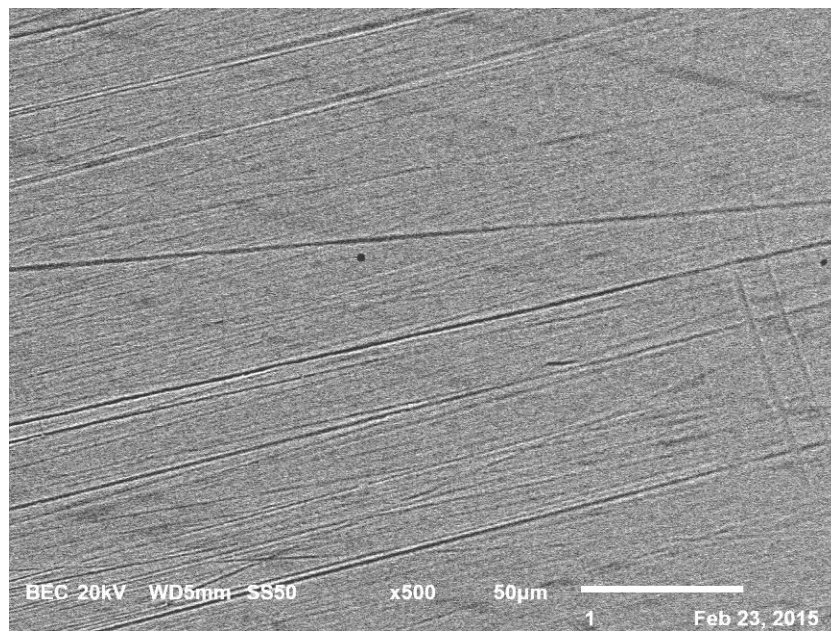
(b)

Figura 32: Carga de Reação para ASTM A335 P5 em óleo mineral. (a) Para os dois experimentos separadamente. (b) Para a média dos dois experimentos.

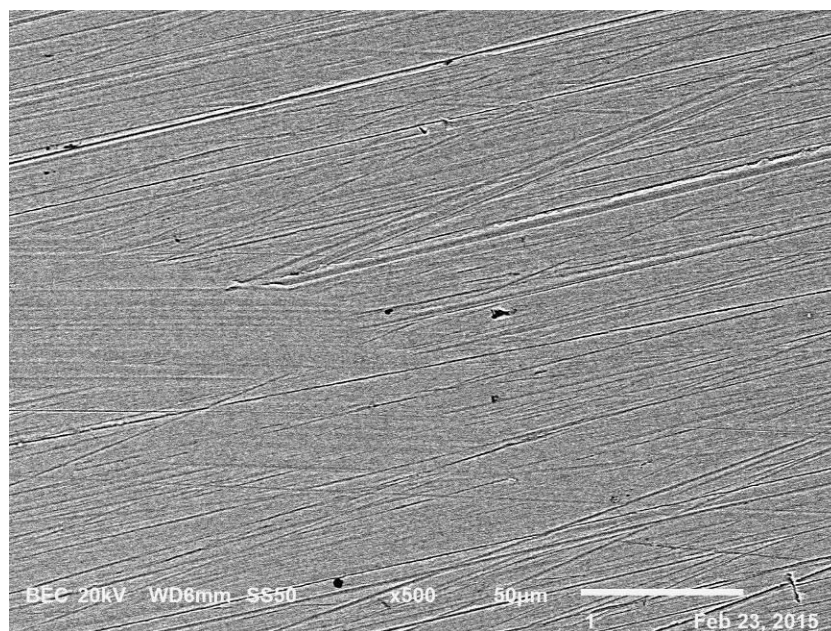
Fonte: Autoria própria.

Na Figura 33 estão representados os eletrodos de ASTM A335 P5 (a) antes e (b) depois do experimento utilizando óleo mineral puro como meio corrosivo. Nestas imagens é possível observar que o próprio material apresenta defeitos, com orifícios de dimensões semelhantes ao grão da lixa utilizada. Não se evidencia,

entretanto, diferença superficial entre as duas imagens que indique um processo corrosivo significativo devido aos possíveis compostos gerados pela degradação do óleo mineral, mesmo que a Carga de Reação obtida tenha sido significativa para a temperatura de 250 °C. É provável que o tempo de exposição do eletrodo de trabalho ao meio corrosivo não tenha sido suficiente para tornar este processo mais evidente.



(a)



(b)

Figura 33: Micrografia Eletrônica de Varredura para ASTM A335 P5 com aproximação de 500x. (a) Após tratamento superficial, sem exposição ao meio corrosivo. (b) Após experimento com óleo mineral puro.

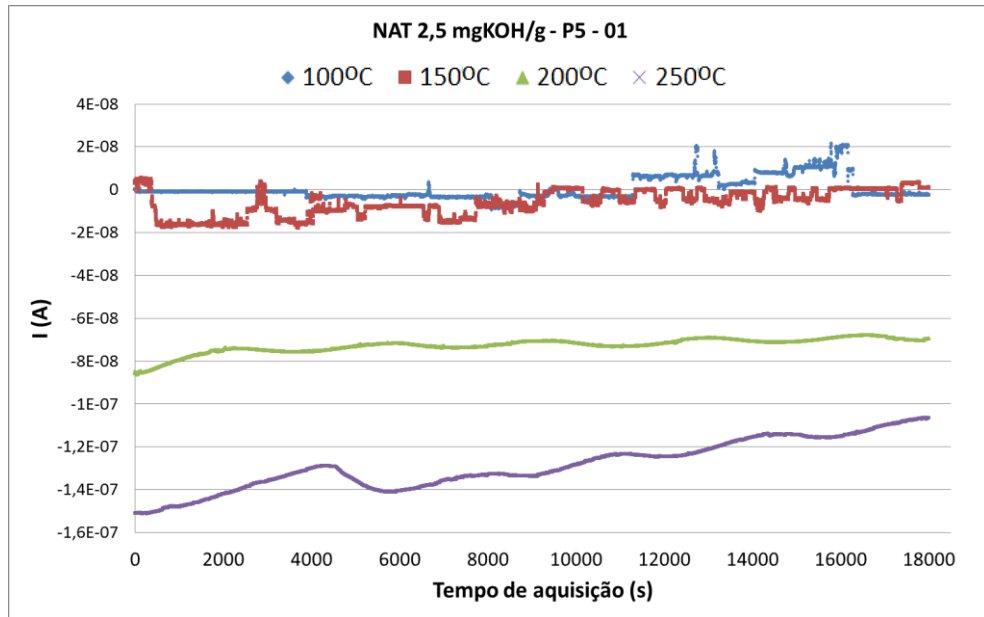
Fonte: Autoria própria.

4.2 ASTM A335 P5 EM SOLUÇÃO COM NAT = 2,5 mgKOH/g

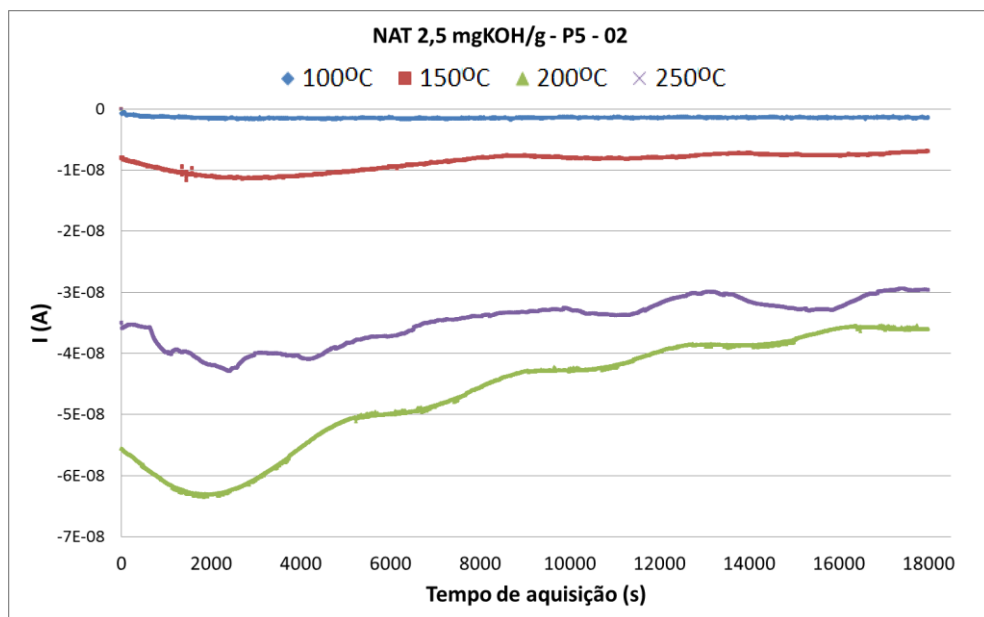
Esta condição foi escolhida visando simular o material utilizado originalmente nas refinarias em contato com o petróleo cru.

As curvas de ruído de corrente obtidas nos dois experimentos com o material ASTM A335 P5 em solução com NAT 2,5 mgKOH/g estão representadas na Figura 34. A maioria das curvas apresentou flutuações discretas, com exceção das obtidas para 100 °C e 150 °C no primeiro experimento. Nestes casos, algum defeito na superfície no metal pode ter levado ao início do processo corrosivo em algumas áreas preferenciais, sendo posteriormente uniformizado com o aumento da temperatura.

Para ambos os experimentos, observa-se que a 100 °C a corrente envolvida no processo corrosivo é muito baixa, oscilando próximo ao valor zero. Isso indica que nesta temperatura o processo corrosivo no sistema estudado não é relevante. A partir de 150 °C verifica-se que há um deslocamento da corrente para valores negativos, demonstrando que um dos eletrodos de trabalho apresentou processo corrosivo mais intenso do que o seu par correspondente, assumindo o papel de ânodo na pilha eletroquímica. O módulo do valor da corrente também aumentou com a elevação da temperatura, indicando o aumento da intensidade da corrosão.



(a)



(b)

Figura 34: Resultados de aquisição de ruído de corrente para ASTM A335 P5 em solução com NAT = 2,5 mgKOH/g. (a) 1º experimento. (b) 2º experimento.

Fonte: Autoria própria.

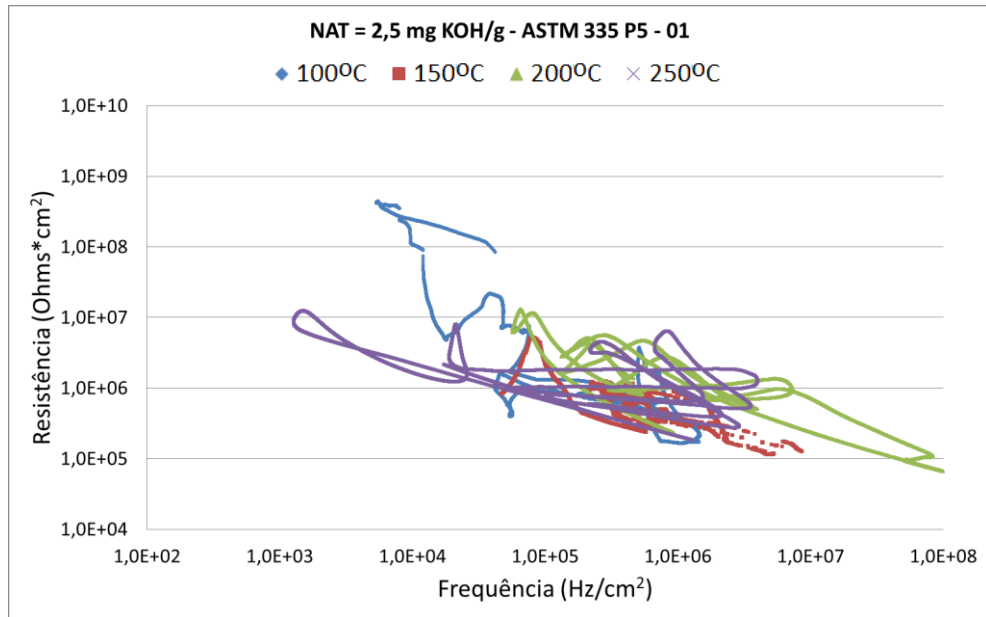
Particularmente no 2º experimento, a corrente registrada a 250 °C foi menor do que a 200 °C possivelmente devido à formação de uma camada de coque sobre a superfície dos eletrodos de trabalho, a qual foi observada após o experimento. O coque pode ter sido resultado da degradação térmica do óleo mineral e dos ácidos naftênicos, reduzindo o processo corrosivo. Uma evidência desta degradação foi a

detecção de CO pelo analisador de gases durante o experimento para temperaturas acima de 200 °C.

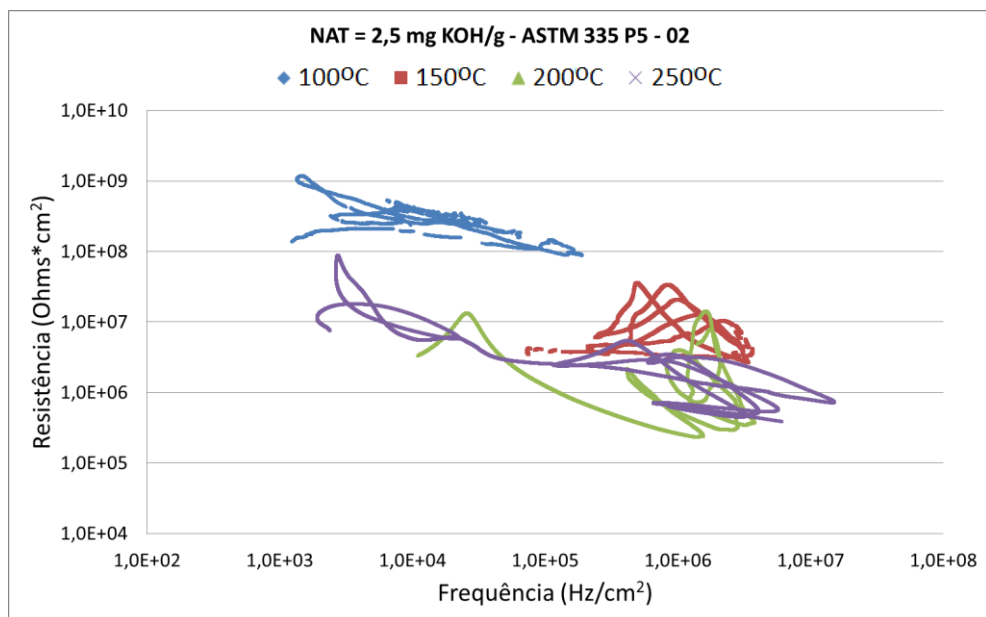
Ao se avaliar os resultados a partir do tratamento proposto por Al-Mazeedi e Cottis^[36], observou-se que o aumento da temperatura deslocou as nuvens de pontos, nos gráficos representados na Figura 35, de uma região de maior Resistência de Ruído e menor Frequência de Eventos para outra de menor resistência e maior frequência. Este comportamento demonstra que a 100 °C o material ainda se encontra com baixa atividade corrosiva em sua superfície, possivelmente protegido por uma película protetora de óxido formada durante a preparação do eletrodo. Além disso, os ácidos naftênicos não são tão agressivos nesta temperatura.

Com o aumento da temperatura até 200 °C, o processo corrosivo se torna mais evidente e de forma generalizada, caracterizado pelo aumento da Frequência de Eventos e pela sutil diminuição da Resistência de Ruído. Este desempenho está de acordo com a literatura e com as observações práticas para o material estudado em meio sem fluxo, as quais descrevem o aumento da taxa de corrosão com a elevação da temperatura e aspecto uniforme.

A 250 °C, os pontos passaram a abranger tanto a região de corrosão generalizada quanto a de corrosão localizada, deslocando-se para a zona de menor frequência. Isso indica uma possível tendência à formação de pites e alvéolos nesta condição, possivelmente pela presença dos ácidos. Esta possibilidade foi comprovada ao se avaliar a superfície dos eletrodos de trabalho através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (Figura 36), observando-se a existência de orifícios menores do que os defeitos originais do material, os quais não foram observados na amostra sem ataque corrosivo. Estes pontos estão acentuados nas linhas marcadas pelo lixamento e indicam início de corrosão localizada. No centro da figura encontra-se a imagem de um corpo estranho sobre a superfície do material, não devendo ser considerado na análise.



(a)



(b)

Figura 35: Resistência de Ruído *versus* Frequência de Eventos para ASTM A335 P5 em solução com NAT = 2,5 mgKOH/g. (a) 1^o experimento. (b) 2^o experimento.

Fonte: Autoria própria.

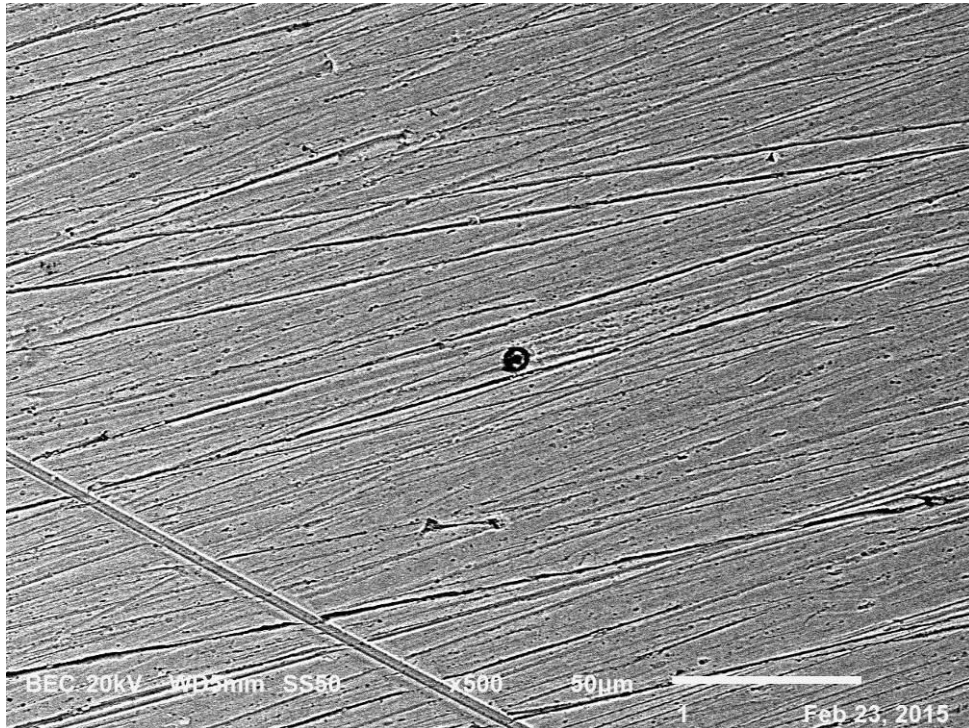
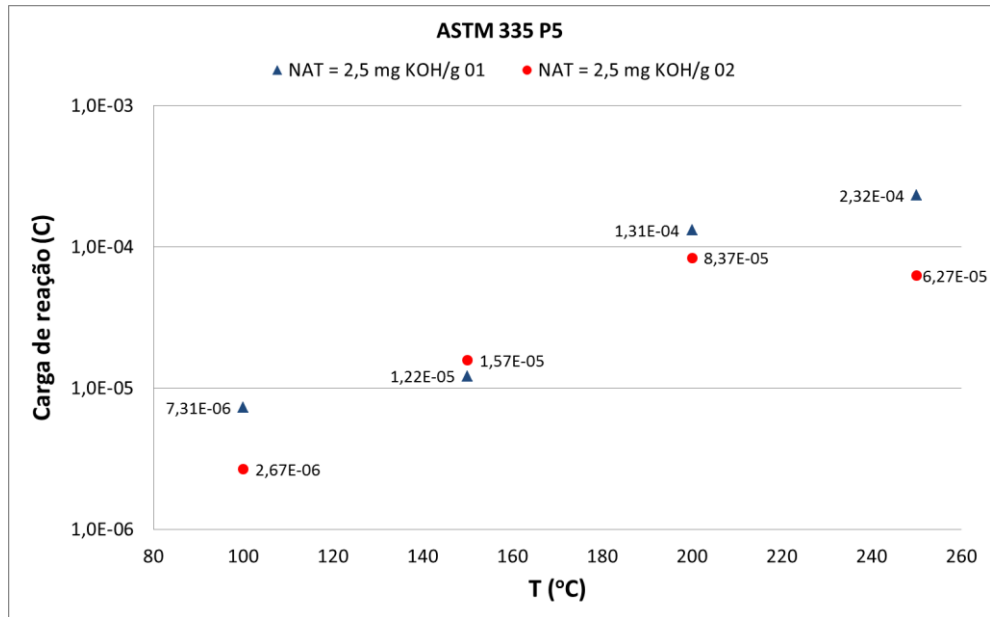


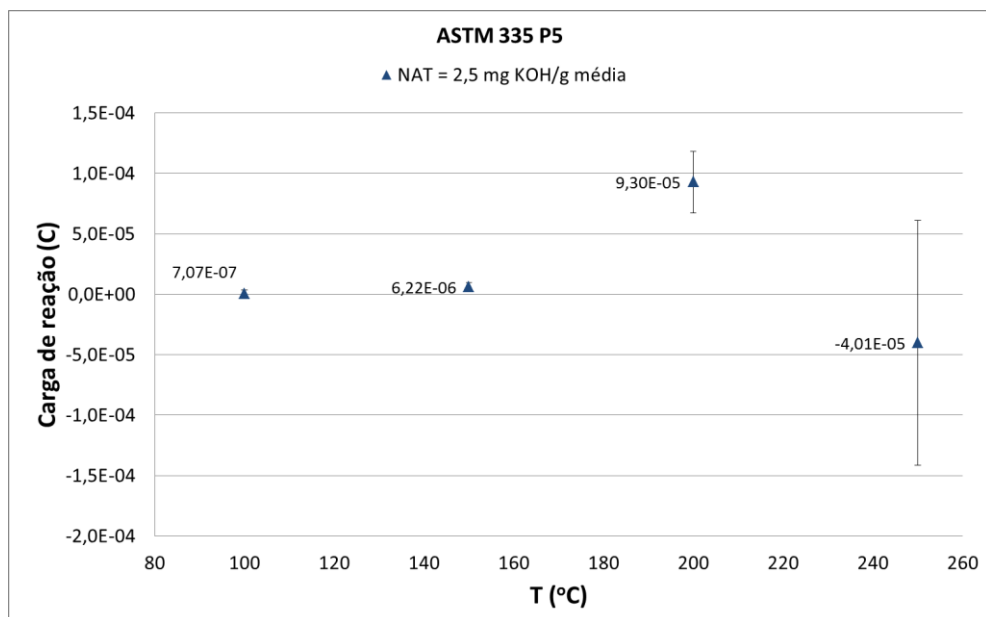
Figura 36: Micrografia Eletrônica de Varredura para ASTM A335 P5 após experimento em meio corrosivo com NAT = 2,5 mgKOH/g com aproximação de 500x.

Fonte: Autoria própria.

A avaliação pela Resistência de Ruído *versus* Frequência de Eventos apresentou resultados úteis para avaliação do tipo de corrosão desenvolvido no sistema estudado, porém não foi possível avaliar a intensidade deste processo corrosivo. Para isto, calculou-se a Carga de Reação envolvida em cada temperatura analisada a partir das curvas de ruído de corrente e os valores obtidos estão representados na Figura 37. Para as temperaturas de 100 °C e 150 °C, as Cargas de Reação obtidas ficaram com valores na ordem de 10^{-5} C ou menores, próximos aos valores obtidos para os experimentos realizados com óleo mineral puro. Subtraindo-se a parcela da Carga de Reação estimada para o efeito do óleo mineral no processo corrosivo, valores obtidos no experimento com óleo mineral puro, verifica-se na Figura 37 (b) que a atividade corrosiva devido à presença de ácidos naftênicos não é significativa nestas condições.



(a)



(b)

Figura 37: Carga de Reação para ASTM A335 P5 em solução com NAT = 2,5 mgKOH/g. (a) Para os dois experimentos separadamente. (b) Para a média dos dois experimentos subtraindo-se os valores para o óleo mineral puro.

Fonte: Autoria própria.

Em contrapartida, observa-se que a 200 °C há um incremento de aproximadamente uma ordem de grandeza na Carga de Reação, indicando maior atividade de troca de elétrons entre os eletrodos de trabalho e, portanto, intensificação do processo corrosivo. Neste ponto, a possível interferência dos

compostos de degradação do óleo mineral ainda não é evidente, destacando-se os efeitos da corrosão naftênica. Os relatos práticos indicam que a partir desta temperatura os danos causados pela corrosão naftênica se tornam mais evidentes. Este comportamento pode ser explicado pelo aumento da dissociação do ácido naftênico em íons naftanato e H^+ em temperaturas elevadas, acelerando as reações eletroquímicas.

Considerando a temperatura de 250 °C, as Cargas de Reação médias obtidas para o óleo mineral puro e o eletrólito com NAT = 2,5 mgKOH/g ficaram próximas, demonstrando que o processo corrosivo predominante nesta temperatura foi provavelmente ocasionado por compostos ácidos gerados pela decomposição térmica do óleo mineral.

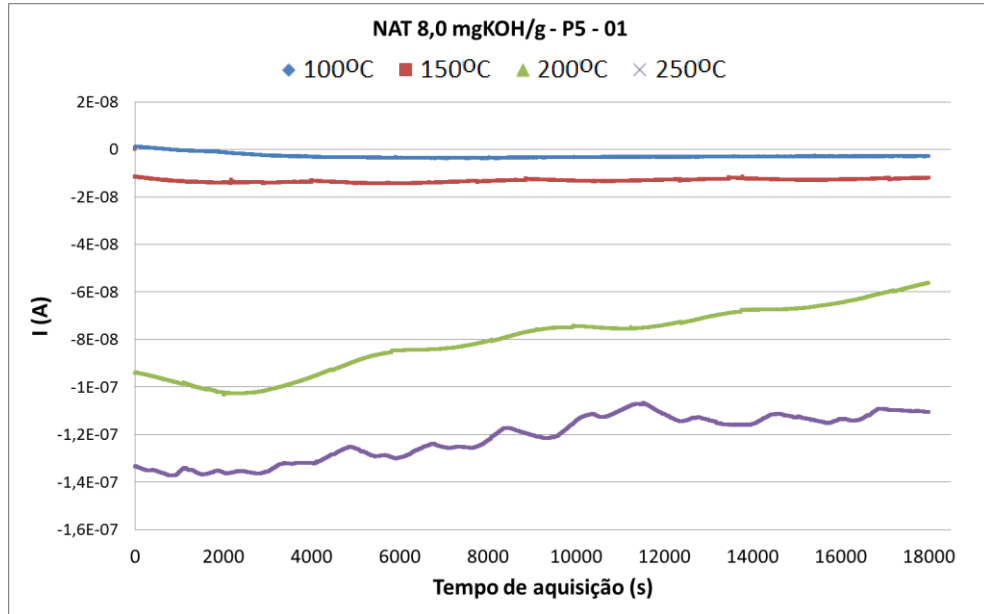
Um fato observado ao se comparar os resultados de Carga de Reação para os dois experimentos é que há um aumento da discrepância entre seus valores com o aumento da temperatura, ou seja, com o aumento da intensidade da corrosão. Esta diferença resulta em um desvio padrão considerável ao se calcular a média destes pontos. Acredita-se que as irregularidades encontradas na superfície dos eletrodos de trabalho, tanto em função dos defeitos do material quanto em relação ao lixamento, podem ocasionar esta diferenciação nas situações em que o processo corrosivo é mais evidente.

4.3 ASTM A335 P5 EM SOLUÇÃO COM NAT = 8,0 mgKOH/g

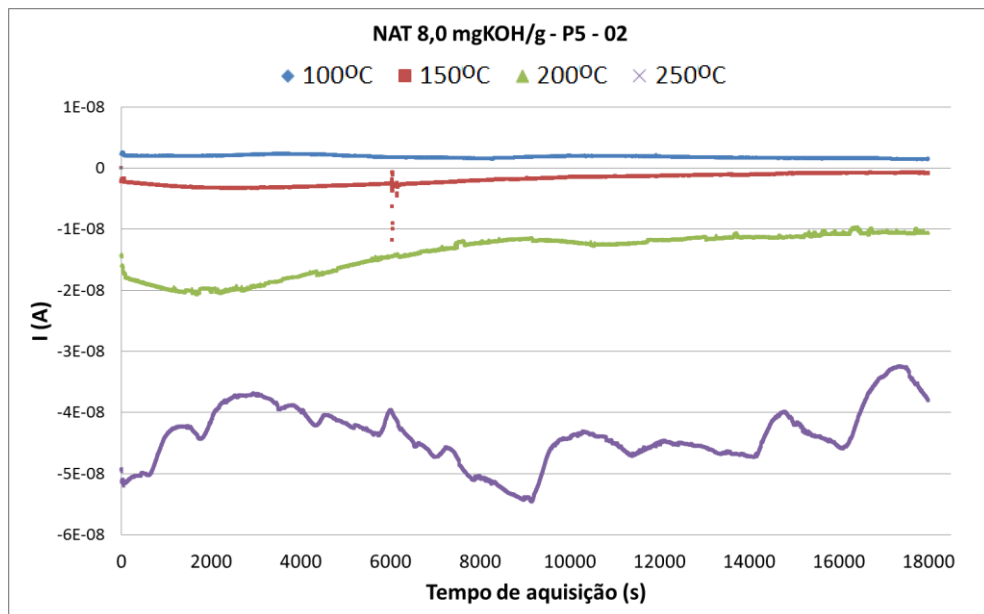
Esta condição foi escolhida visando simular o material utilizado originalmente nas refinarias em contato com os produtos destilados do petróleo.

As curvas de ruído de corrente obtidas nos dois experimentos com o material ASTM A335 P5 em solução com NAT 8,0 mgKOH/g estão representadas na Figura 38. Assim como verificado nos experimentos com eletrólito de NAT 2,5 mgKOH/g, observa-se que a 100 °C a corrente envolvida no processo corrosivo é muito baixa, mostrando que o processo corrosivo nesta condição não é relevante. A partir de 150 °C verifica-se que há um deslocamento da corrente para valores negativos e com módulos crescentes em função da elevação da temperatura, indicando predominância do processo corrosivo em um dos eletrodos de trabalho,

além do aumento da intensidade da corrosão. Observa-se o aumento das flutuações de corrente nas aquisições obtidas a 250 °C, o que sugere desenvolvimento de processo localizado de corrosão.



(a)



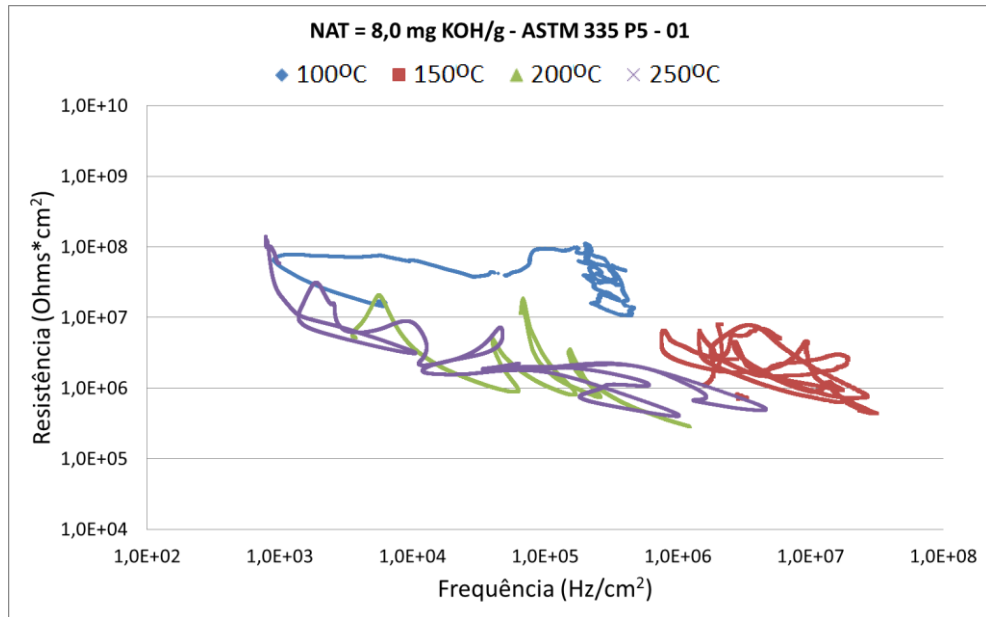
(b)

Figura 38: Resultados de aquisição de ruído de corrente para ASTM A335 P5 em solução com NAT = 8,0 mgKOH/g. (a) 1º experimento. (b) 2º experimento.

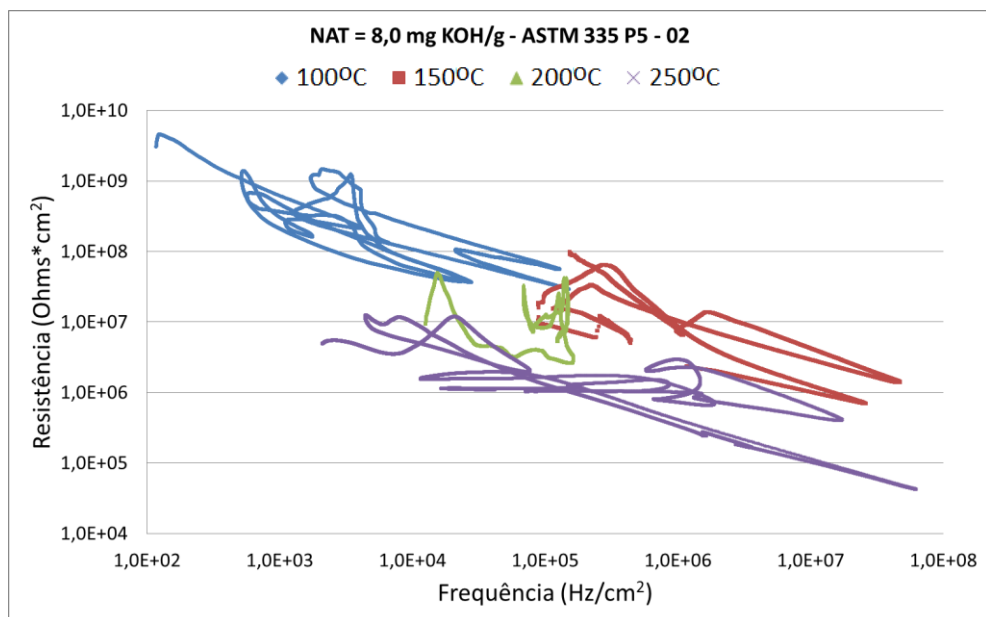
Fonte: Autoria própria.

As aquisições realizadas a 200 °C e 250 °C demonstraram possibilidade de corrosão localizada, com os seus pontos localizando-se em frequências inferiores aos relacionados a temperatura de 150 °C. Este efeito foi mais evidente no primeiro experimento do que no segundo. Ao se visualizar a superfície do material após os experimentos (Figura 40), observa-se uma região de polimento e outra de maior rugosidade, principalmente nos sulcos deixados pelo lixamento, com morfologia semelhante à Figura 4. Esta rugosidade é aparentemente formada pela aproximação de diversos alvéolos, confirmando o resultado obtido com a Resistência de Ruído e a Frequência de Eventos.

Ao se tratar os dados de ruído obtendo-se a Frequência de Eventos e a Resistência de Ruído (Figura 39), fica evidente o deslocamento da nuvem de pontos da região de baixa atividade corrosiva / passivação (alta resistência e baixa frequência) para a de corrosão generalizada (baixa resistência e alta frequência) nas aquisições realizadas em 100 °C e 150 °C. Este comportamento pode ser justificado pela provável formação de um óxido protetor na superfície dos eletrodos de trabalho durante o seu manuseio quando em contato com o ar atmosférico, o qual forneceu proteção inicial. Com o aumento da temperatura e da reatividade dos ácidos naftênicos, na quase ausência de O₂ no meio, supõe-se que este óxido é então degradado, deixando a superfície limpa para o ataque naftênico.



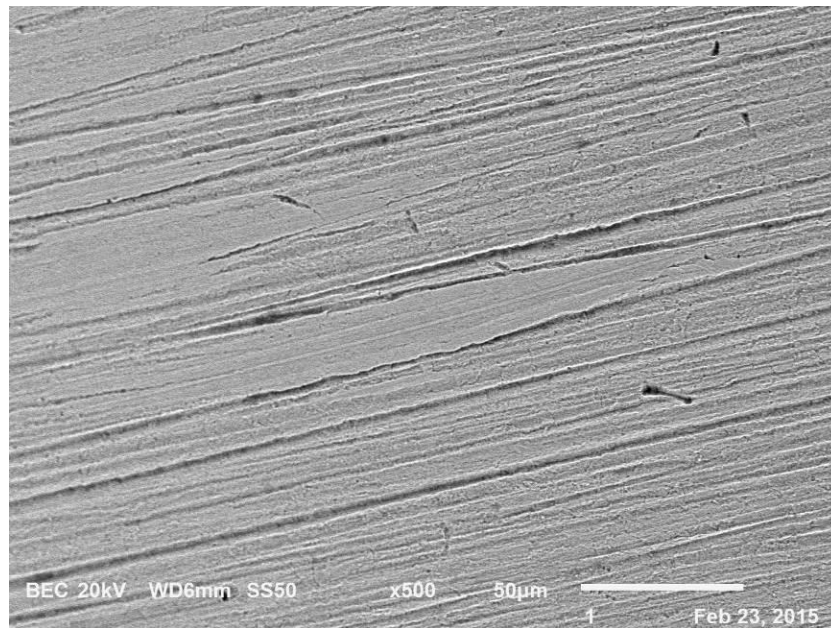
(a)



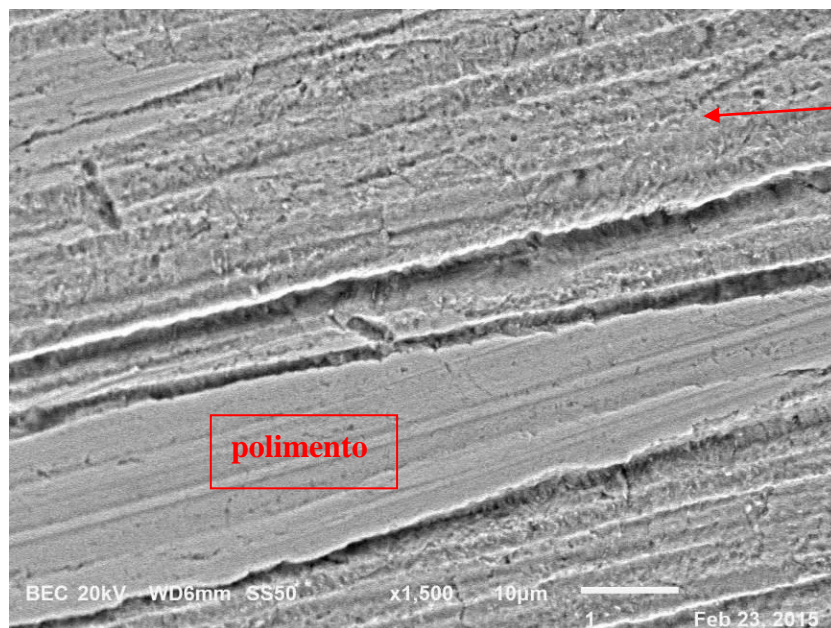
(b)

Figura 39: Resistência de Ruído *versus* Frequência de Eventos para ASTM A335 P5 em solução com NAT = 8,0 mgKOH/g. (a) 1º experimento. (b) 2º experimento.

Fonte: Autoria própria.



(a)

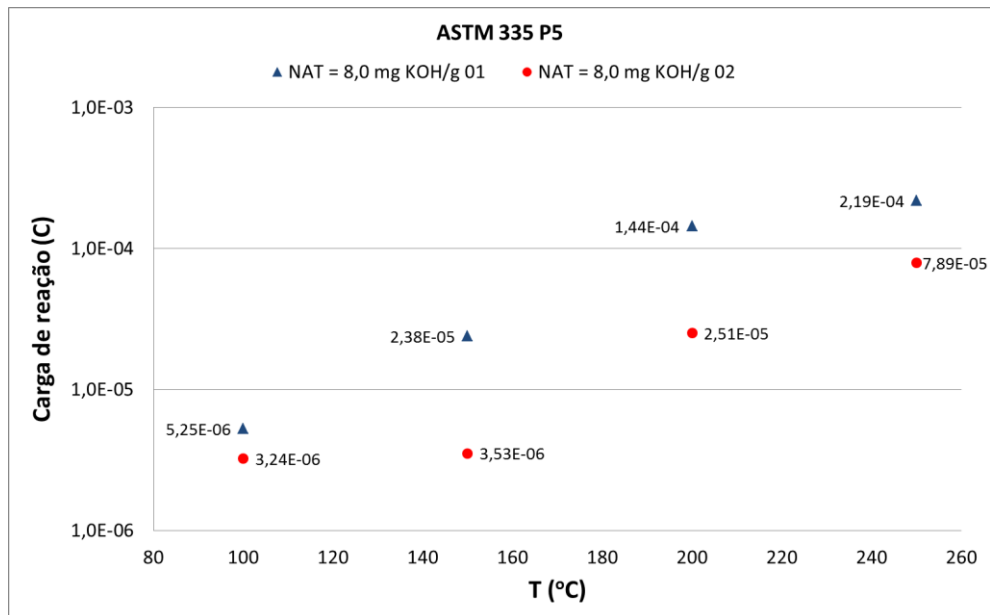


(b)

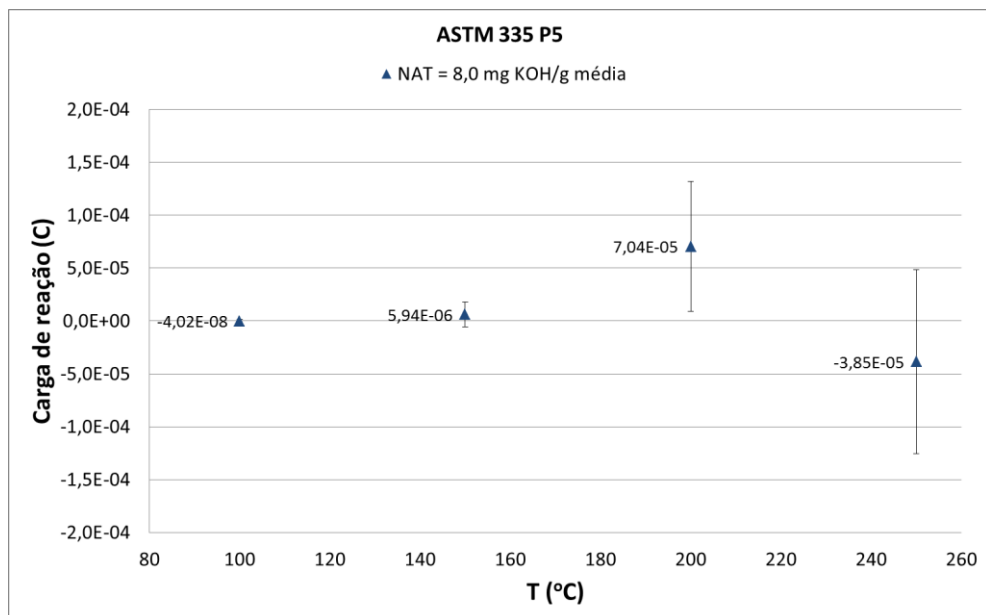
Figura 40: Micrografia Eletrônica de Varredura para ASTM A335 P5 após experimento em meio corrosivo com $NAT = 8,0 \text{ mgKOH/g}$. (a) Aproximação de 500x. (b) Aproximação de 1500x.

Fonte: Autoria própria.

Buscando quantificar a variação da intensidade do processo corrosivo em função da temperatura, as Cargas de Reação foram calculadas e representadas nos gráficos da Figura 41.



(a)



(b)

Figura 41: Carga de Reação para ASTM A335 P5 em solução com NAT = 8,0 mgKOH/g. (a) Para os dois experimentos separadamente. (b) Para a média dos dois experimentos subtraindo-se os valores para o óleo mineral puro.

Fonte: Autoria própria.

Assim como observado na condição discutida no item anterior, as medidas obtidas em temperaturas de 100 °C e 150 °C apresentaram Cargas de Reação muito baixas, demonstrando que a corrosão nestas temperaturas não é relevante. Da

mesma forma, a 200 °C há um incremento de aproximadamente uma ordem de grandeza na Carga de Reação, indicando intensificação do processo corrosivo. Uma vez que, nesta temperatura, a Carga de Reação obtida em óleo mineral puro ainda apresenta-se baixa, considera-se que a diferença de carga demonstrada no gráfico da Figura 41 (b) seja devido ao ataque corrosivo dos ácidos naftênicos. Este comportamento está de acordo com o esperado pela literatura e pelos relatos práticos, os quais indicam intensificação dos danos a partir desta condição.

Considerando a temperatura de 250 °C, as Cargas de Reação médias obtidas para o óleo mineral puro e o eletrólito com NAT = 8,0 mgKOH/g ficaram próximas, demonstrando que o processo corrosivo predominante nesta temperatura foi provavelmente ocasionado por compostos ácidos gerados pela decomposição térmica do óleo mineral.

Nesta condição de análise também se obteve discrepância entre os valores dos dois experimentos em temperaturas mais elevadas, resultando em um desvio padrão considerável ao se calcular a média destes pontos. Acredita-se que as irregularidades encontradas na superfície dos eletrodos de trabalho, tanto em função dos defeitos do material quanto em relação ao lixamento, podem ocasionar esta diferenciação nas situações em que o processo corrosivo é mais evidente.

4.4 ASTM A335 P5 EM SOLUÇÃO COM NAT = 28,0 mgKOH/g

Para a avaliação da corrosão naftênica em aço ASTM A335 P5 em meio com NAT = 28,0 mgKOH/g foi realizado somente um experimento válido, devido ao elevado consumo de reagentes. Esta condição foi escolhida visando simular o material utilizado originalmente nas refinarias em contato com o condensado formado dentro das colunas de destilação.

As curvas de ruído de corrente obtidas com o material ASTM A335 P5 em solução com NAT 28,0 mgKOH/g estão representadas na Figura 42. A tendência de aumento do módulo do valor da corrente em função da temperatura manteve-se como para os demais meios já discutidos, demonstrando maior intensidade nas reações eletroquímicas. Porém, esta condição apresentou flutuações de corrente mais evidentes, possivelmente devido à maior severidade do processo corrosivo e à

elevada concentração de ácidos naftênicos. A literatura indica que picos na corrente podem estar correlacionados com processos localizados de corrosão^[37].

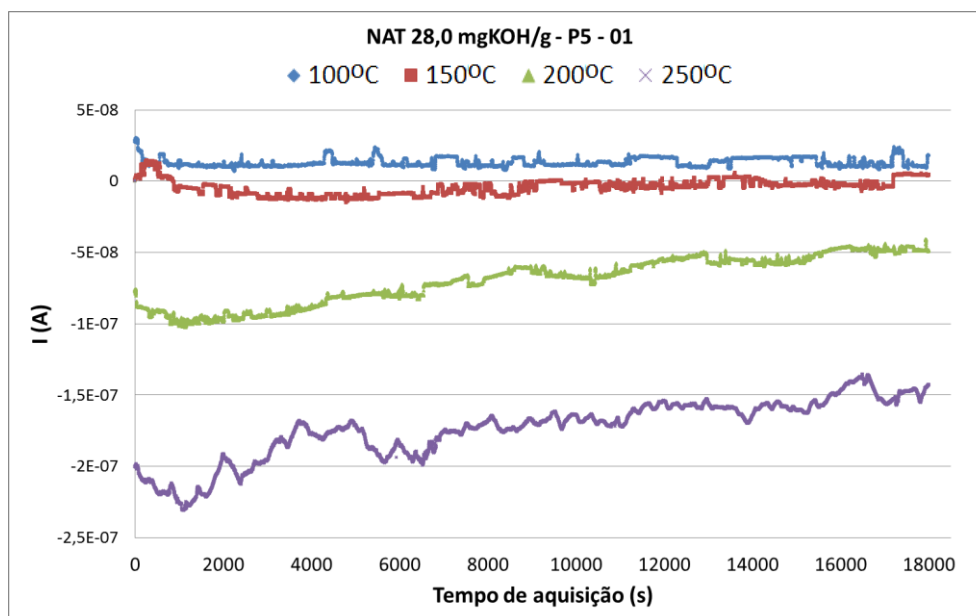


Figura 42: Resultados de aquisição de ruído de corrente para ASTM A335 P5 em solução com NAT = 28,0 mgKOH/g.

Fonte: Autoria própria.

As se avaliar os ruídos de potencial e de corrente a partir do cálculo de Resistência de Ruído e da Frequência de Eventos (Figura 43), verifica-se que as nuvens de pontos ficaram sobrepostas para todas as temperaturas analisadas, demonstrando que o processo corrosivo não é modificado nesta situação. Comparando este resultado com os obtidos para eletrólitos menos ácidos, observa-se que os pontos estão localizados em uma região de menor frequência, ou seja, de corrosão localizada. Este diagnóstico está de acordo com o aumento das flutuações nas curvas de corrente e pode ser comprovada através da imagem realizada da superfície dos eletrodos de trabalho por MEV. Na Figura 44, visualiza-se um ataque bastante severo na superfície do aço, com corrosão localizada em contorno de grão e nos defeitos pré-existentes do material.

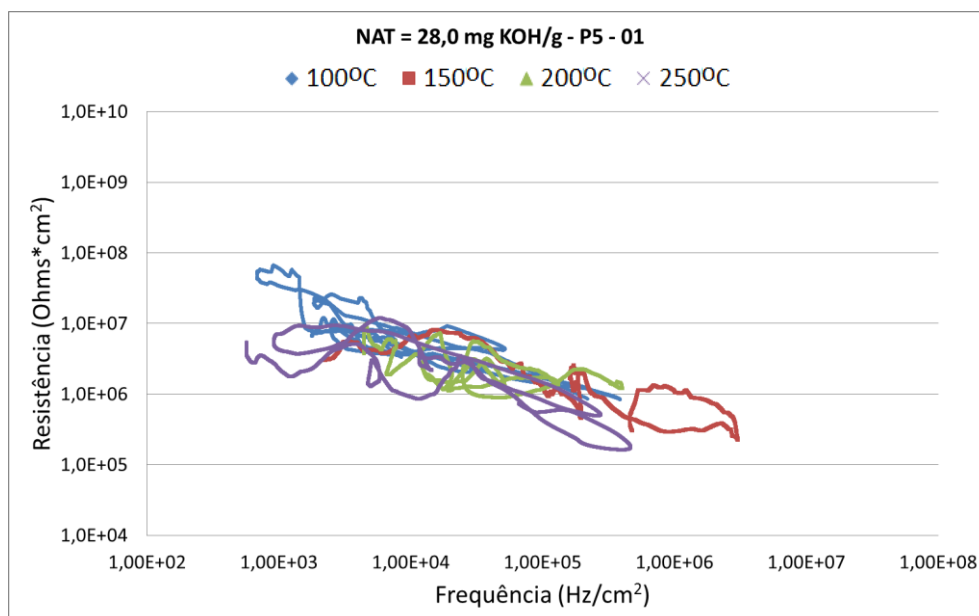


Figura 43: Resistência de Ruído *versus* Frequência de Eventos para ASTM A335 P5 em solução com NAT = 28,0 mgKOH/g.

Fonte: Autoria própria.

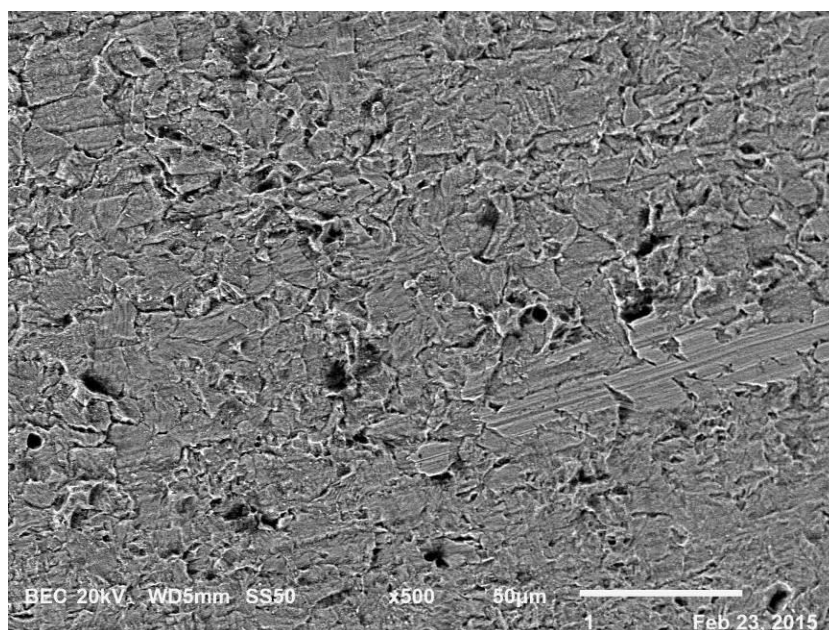
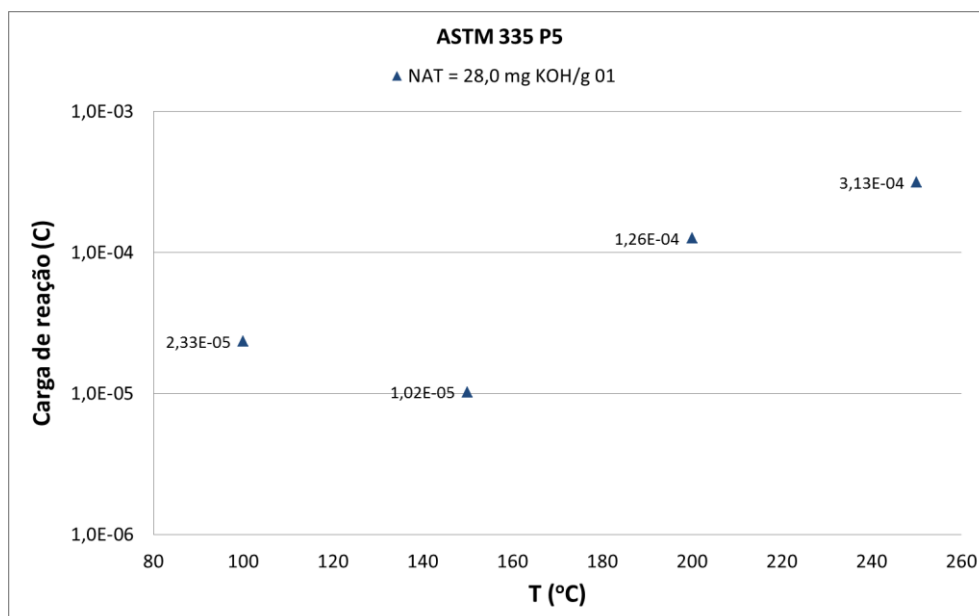


Figura 44: Micrografia Eletrônica de Varredura para ASTM A335 P5 após experimento em meio corrosivo com NAT = 28,0 mgKOH/g com aproximação de 500x.

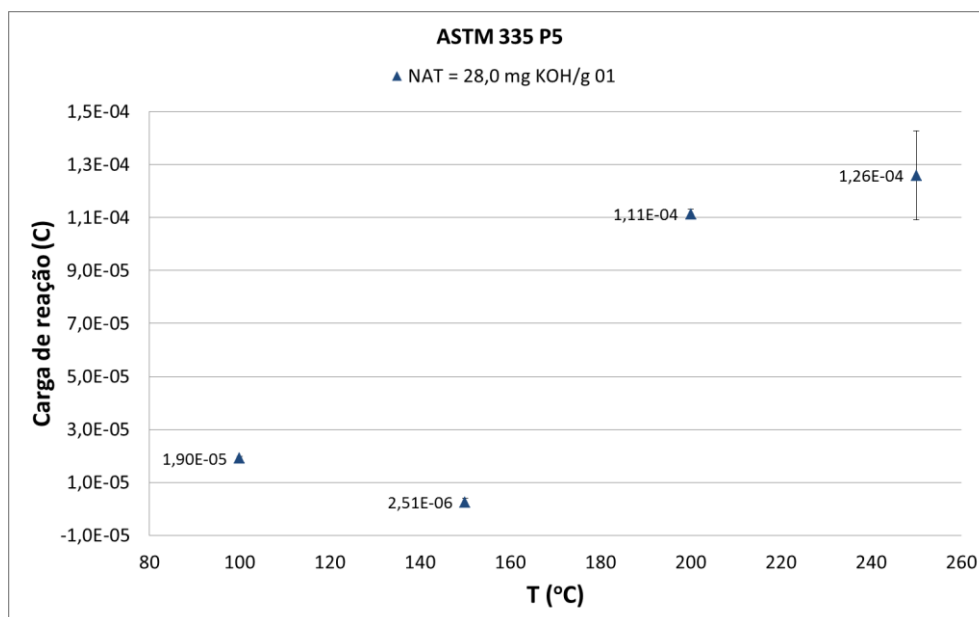
Fonte: Autoria própria.

Tendo em vista que não foi possível distinguir a intensidade do processo corrosivo em função da temperatura utilizando a técnica de análise de dados

anterior, calculou-se a Carga de Reação envolvida a partir das curvas de ruído de corrente, obtendo-se os gráficos da Figura 45.



(a)



(b)

Figura 45: Carga de Reação para ASTM A335 P5 em solução com NAT = 28,0 mgKOH/g. (a) Para o experimento. (b) Para o experimento subtraindo-se os valores para o óleo mineral puro.

Fonte: Autoria própria.

Assim como nos casos discutidos nos itens anteriores, as Cargas de Reação continuaram em valores baixos para as aquisições realizadas em 100 °C e 150°C, podendo-se considerar que nestas temperaturas o processo corrosivo não é significativo, mesmo com alta concentração de ácidos naftênicos. Da mesma forma, há um incremento de aproximadamente uma ordem de grandeza na Carga de Reação a 200 °C, indicando intensificação do processo corrosivo. Uma vez que a Carga de Reação obtida em óleo mineral puro nesta temperatura ainda apresenta-se baixa, considera-se que a diferença de carga demonstrada no gráfico (b) seja devido ao ataque corrosivo dos ácidos naftênicos.

Esta condição, entretanto, diferencia-se das condições menos ácidas pela Carga de Reação obtida a 250 °C. Embora a possível geração de compostos ácidos a partir da degradação do óleo mineral, nos eletrólitos com menor concentração de ácidos naftênicos, pode ser responsável por toda a Carga de Reação envolvida na corrosão nesta temperatura, o resultado de Carga de Reação para o sistema com NAT = 28,0 mgKOH/g demonstrou que há uma parcela significativa vinculada a presença de ácidos naftênicos no meio.

4.5 COMPARANDO ASTM A335 P5 EM TEMPERATURAS CONSTANTES

Nos itens anteriores foi possível verificar a influência da temperatura na corrosão naftênica em cada condição de acidez especificada. Porém, faz-se necessário observar também o comportamento do processo corrosivo previsto pelas técnicas de análise utilizadas em função da variação da concentração de ácidos naftênicos em cada temperatura estudada.

Nas Figura 46 a Figura 49 estão apresentados os resultados obtidos para Resistência de Ruído em função da Frequência de Eventos para os diferentes NATs estudados, em uma mesma temperatura de aquisição. A partir destes gráficos observa-se que não há evidência de mudança no processo corrosivo devido ao aumento da concentração de ácidos naftênicos, uma vez que as nuvens de pontos abrangem a mesma faixa de Frequência de Eventos em todas as temperaturas estudadas.

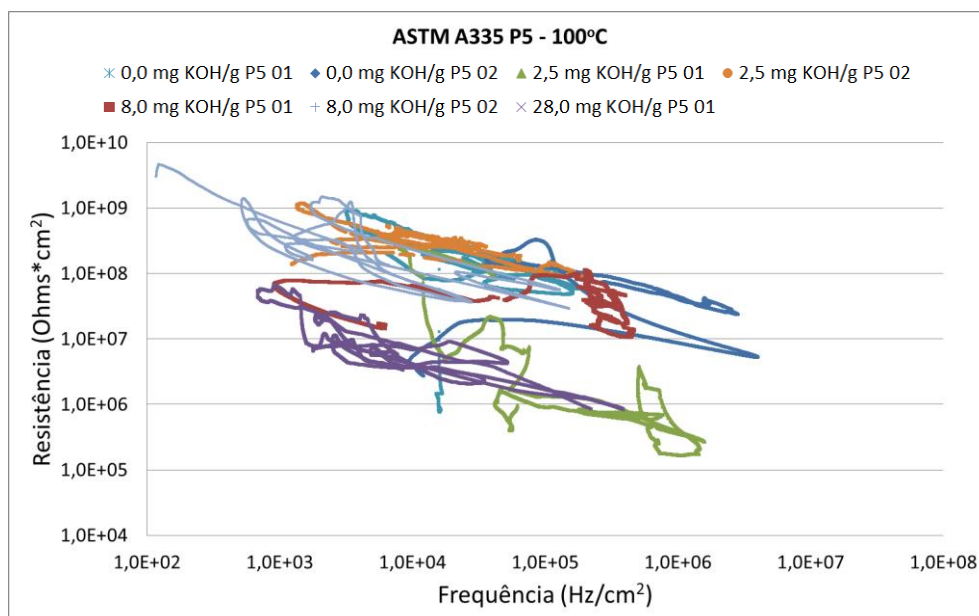


Figura 46: Resistência de Ruído *versus* Frequência de Eventos para ASTM A335 P5 a 100 °C.

Fonte: Autoria própria.

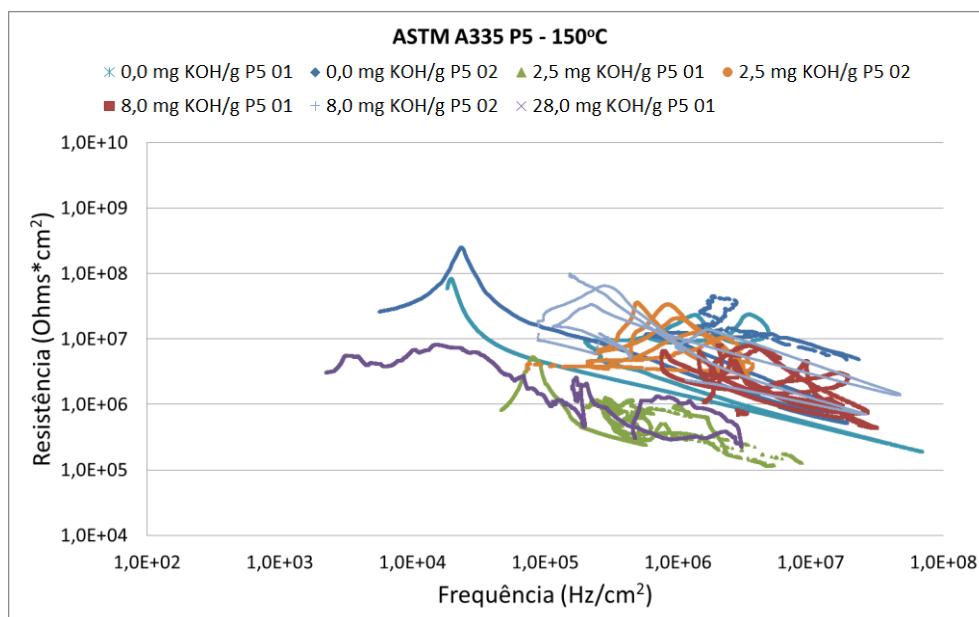


Figura 47: Resistência de Ruído *versus* Frequência de Eventos para ASTM A335 P5 a 150 °C.

Fonte: Autoria própria.

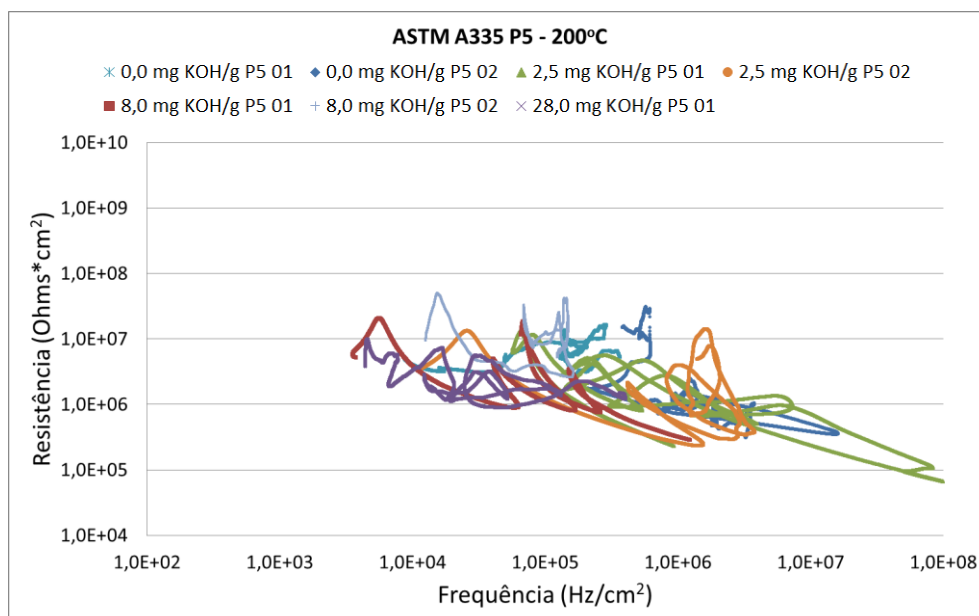


Figura 48: Resistência de Ruído *versus* Frequência de Eventos para ASTM A335 P5 a 200 °C.

Fonte: Autoria própria.

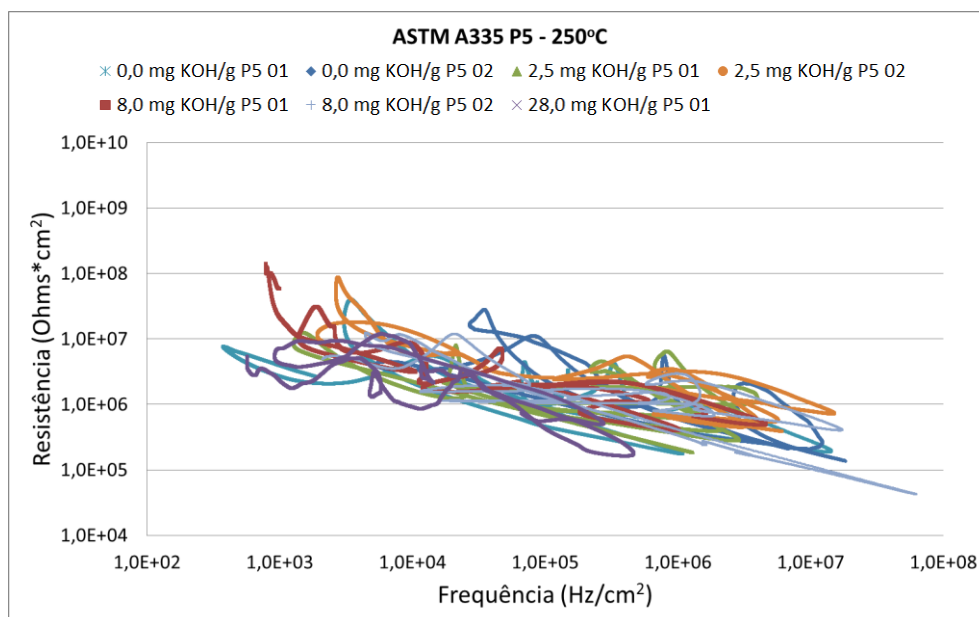


Figura 49: Resistência de Ruído *versus* Frequência de Eventos para ASTM A335 P5 a 250 °C.

Fonte: Autoria própria.

Há uma diferenciação na resistência em alguns experimentos a 100 °C, provavelmente devido à película de óxido formada na superfície dos eletrodos de trabalho durante a preparação destes e inserção ao meio corrosivo. Resultados de

maior resistência indicam que a superfície dos respectivos eletrodos tende a estar mais protegida por uma película passivante do que os de menor resistência.

A representação dos dados obtidos a partir da Resistência de Ruído e da Frequência de Eventos não fornece informação clara que possibilite uma diferenciação no comportamento da corrosão naftênica em função do número de acidez total do meio corrosivo. As micrografias obtidas por MEV e apresentadas anteriormente demonstram que há um aumento na severidade da corrosão com o aumento da concentração dos agentes corrosivos. Buscando visualizar esta tendência através dos dados obtidos por Ruído Eletroquímico, as Cargas de Reação médias para todas as condições avaliadas para o ASTM A335 P5 foram agrupadas em um único gráfico para comparação (Figura 50).

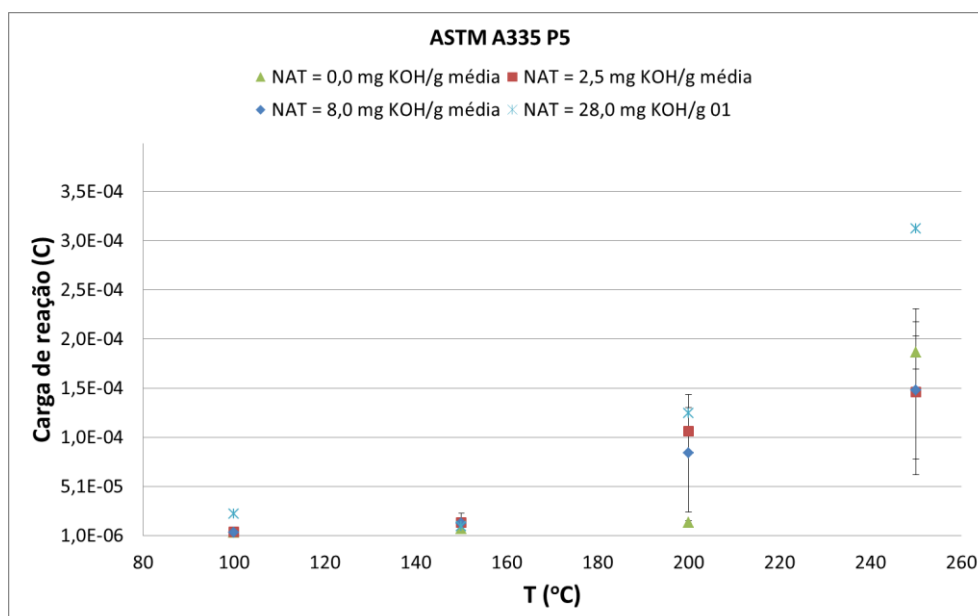


Figura 50: Carga de Reação para ASTM A335 P5 para as temperaturas e os NATs estudados.

Fonte: Autoria própria.

Tanto a 100 °C quanto a 150 °C, as Cargas de Reação obtidas para os meios ácidos foram praticamente as mesmas obtidas para o óleo mineral puro, demonstrando que não há processo corrosivo significativo devido a presença de ácidos naftênicos em nenhuma concentração estudada. Para as aquisições realizadas em 200 °C, é possível verificar que o valor obtido para o mineral puro é praticamente duas ordens de grandeza inferior aos valores de carga para os meios

ácidos, o que demonstra a detecção da atividade corrosiva dos ácidos naftênicos. Porém, não é possível diferenciar a intensidade de corrosão entre as diferentes concentrações de ácido devido ao desvio padrão encontrado entre os experimentos, principalmente nas temperaturas mais elevadas. Este resultado não era o esperado inicialmente, uma vez que a literatura relata a detecção do aumento da atividade corrosiva com o aumento do NAT para a mesma qualidade de ácidos naftênicos. Após avaliar as condições de realização do experimento, acredita-se que as variações sejam impostas pelas imperfeições existentes na superfície dos eletrodos de trabalho, assim como pelo seu preparo para os experimentos, podendo apresentar desvios nos resultados superiores às diferenças que seriam observadas pela modificação das variáveis (temperatura e NAT). O mesmo comportamento é observado para 250 °C, onde os eletrólitos de acidez igual ou inferior a 8,0 mgKOH/g apresentaram Cargas de Reação semelhantes. Nestes casos, acredita-se que os agentes corrosivos predominantes são os possíveis compostos ácidos formados pela degradação térmica do óleo mineral. Diferencia-se somente o eletrólito com NAT = 28,0 mgKOH/g, o qual apresentou maior Carga de Reação nesta temperatura, evidenciando o efeito corrosivo dos ácidos naftênicos.

4.6 ASTM A335 P5 EM SOLUÇÃO COM NAT = 8,0 mgKOH/g E 0,45% DE BUTANOTIOL

Visando avaliar a influência do enxofre ativo na corrosão naftênica, realizou-se um experimento expondo os eletrodos de trabalho a um meio com ácidos naftênicos (NAT = 8,0 mgKOH/g) e 0,45% de butanotiol. Este composto é encontrado no petróleo como uma das fontes de enxofre reativo, podendo reduzir a taxa da corrosão naftênica ou agravá-la, dependendo da sua concentração.

Infelizmente, o equipamento utilizado na ocasião do experimento para a aquisição dos dados de Ruído Eletroquímico apresentou problema, tornando estes dados sem efeito. Por isso, não serão reportados os dados adquiridos para esta condição. Não foi realizado um novo experimento devido à fragilidade que o sistema de análise apresentou em relação à segurança operacional. O reagente butanotiol possui odor bastante forte, sendo necessário manuseio com máscara contra gases e

ausência de outros pesquisadores no laboratório por 24 horas, uma vez que a capela não foi suficiente para eliminar os gases gerados durante o manuseio. Uma opção seria substituir o reagente por outro menos agressivo, porém foi encontrado problema também durante a limpeza do reator e do sistema de tratamento de gases após o experimento. Durante o aquecimento do sistema ocorre a geração de H_2S , o qual é o agente ativo no processo de corrosão. O sistema possui tubulação de drenagem e lavagem dos gases para a sua neutralização, porém parte deste gás permanece nos dutos após o experimento mesmo depois da purga com N_2 , expondo os pesquisadores do laboratório a riscos durante a limpeza do sistema. Portanto, considera-se que o laboratório não está adequado para manipular compostos sulfurosos.

Mesmo sem resultados de Ruído Eletroquímico, a superfície dos eletrodos de trabalho foi visualizada por MEV após o experimento e uma micrografia está representada na Figura 51. Diferente das micrografias mostradas anteriormente, observa-se a existência de uma película sobre a superfície do material, provavelmente composta por sulfeto de ferro.

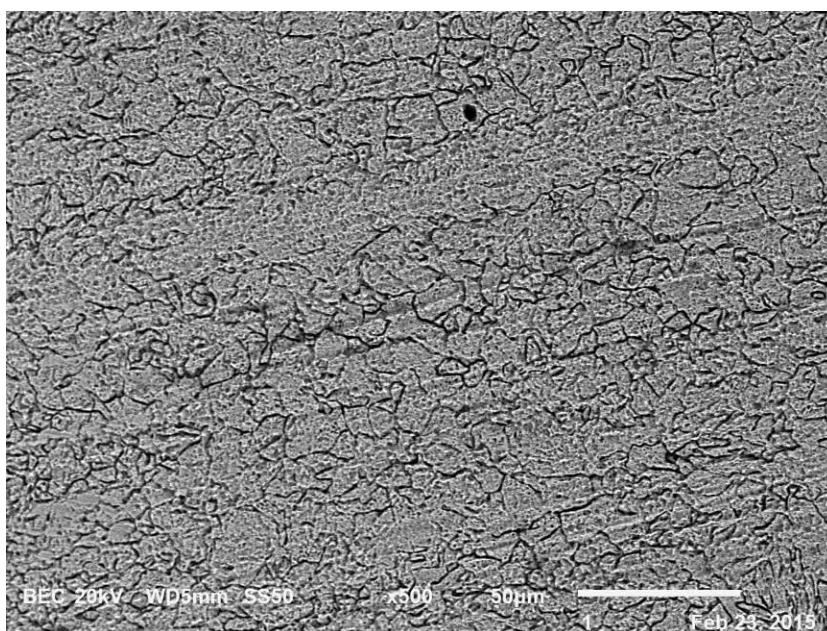


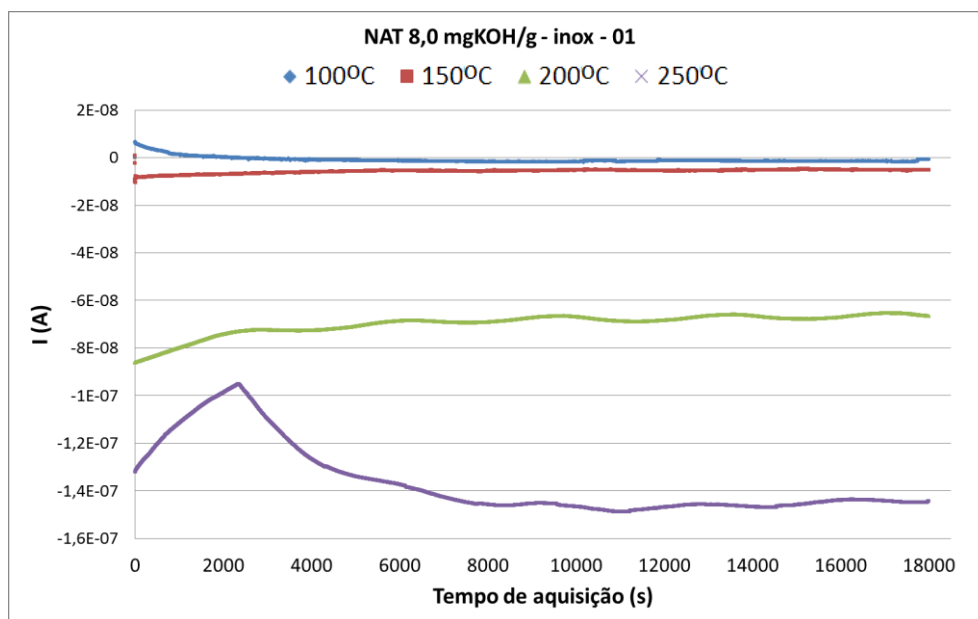
Figura 51: Micrografia Eletrônica de Varredura para ASTM A335 P5 em meio corrosivo com NAT = 8,0 mgKOH/g e 0,45% de butanotiol com aproximação de 500x.

Fonte: Autoria própria.

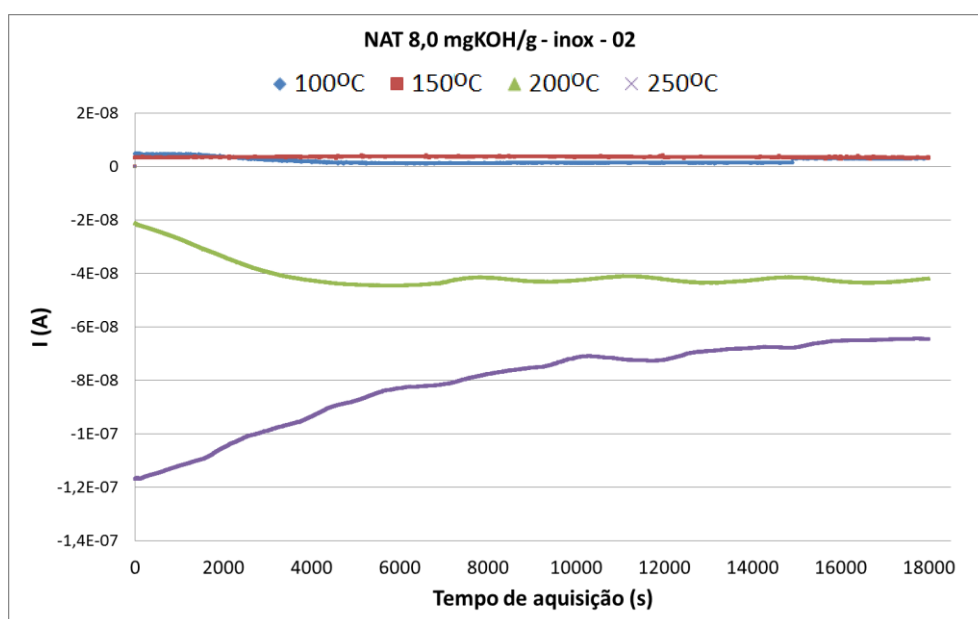
4.7 AISI 316 EM SOLUÇÃO COM NAT = 8,0 mgKOH/g

Um dos materiais utilizados pela indústria do petróleo para substituir o ASTM A335 P5 frente à corrosão naftênica é o aço inoxidável AISI 316. Trabalhos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa avaliaram este material em meios semelhantes com acidez de até 2,5 mgKOH/g e temperaturas não superiores a 120 °C. Buscando dar continuidade a estes trabalhos e correlacioná-los a este estudo, foram realizados dois experimentos com aço AISI 316 em meio oleoso com ácidos naftênicos (NAT = 8,0 mgKOH/g).

Assim como para o ASTM A335 P5, os registros de ruído de corrente (Figura 52) indicam baixa atividade eletroquímica para temperaturas de 100 °C e 150 °C, com aumento do módulo do valor da corrente ao se elevar esta variável para 200 °C e 250 °C. Este comportamento demonstra incremento da intensidade da troca de elétrons entre os eletrodos de trabalho, provavelmente devido ao aumento do processo corrosivo.



(a)



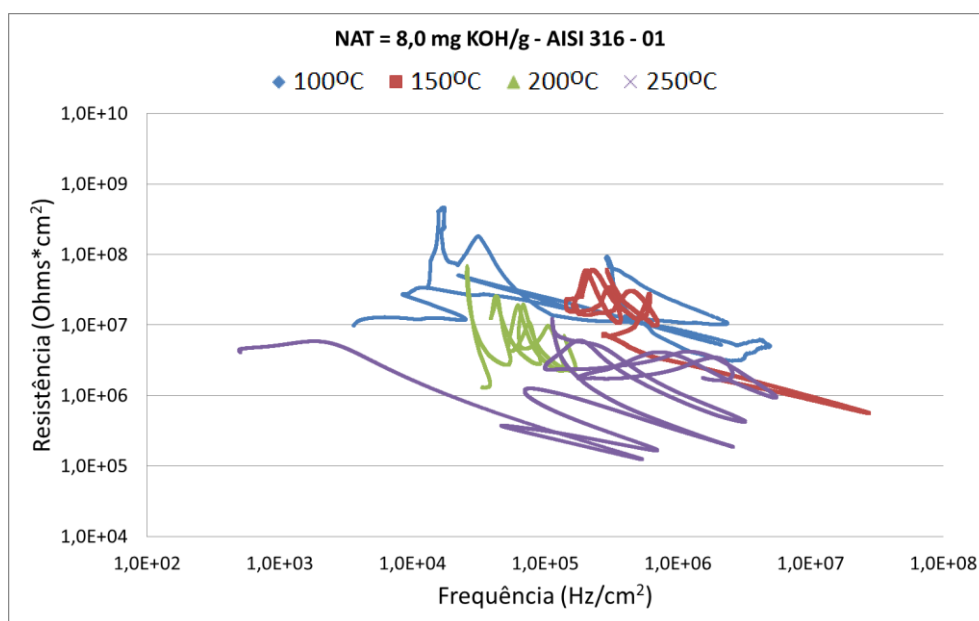
(b)

Figura 52: Resultados de aquisição de ruído de corrente para AISI 316 em solução com NAT = 8,0 mgKOH/g. (a) 1º experimento. (b) 2º experimento.

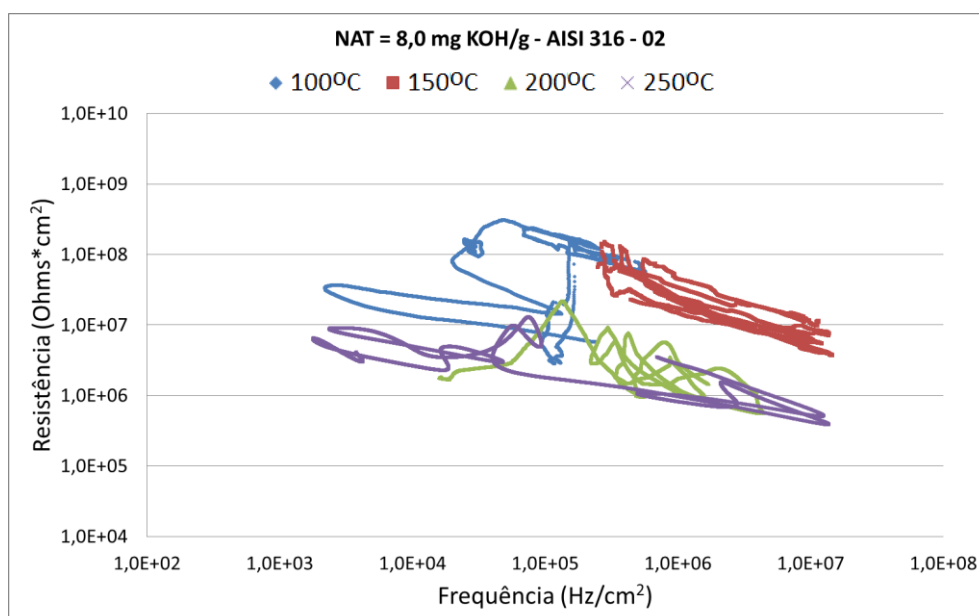
Fonte: Autoria própria.

Com o objetivo de avaliar o tipo de corrosão desenvolvido neste sistema, os dados de ruído de potencial e de corrente foram tratados e as Resistências de Ruído e as Frequências de Eventos representadas na Figura 53. Em ambos os experimentos observa-se que há um deslocamento dos pontos para região de maior Frequência de Eventos com o aumento da temperatura de 100 °C para 150 °C,

porém sem redução evidente da Resistência de Ruído. Isto indica que há tendência de corrosão generalizada, mas ainda com alguma proteção sobre a superfície do material. Esta proteção é provavelmente fornecida pelo óxido formado durante o manuseio dos eletrodos, mais resistente do que o formado nos eletrodos de ASTM A335 P5 em função da maior concentração de cromo.



(a)



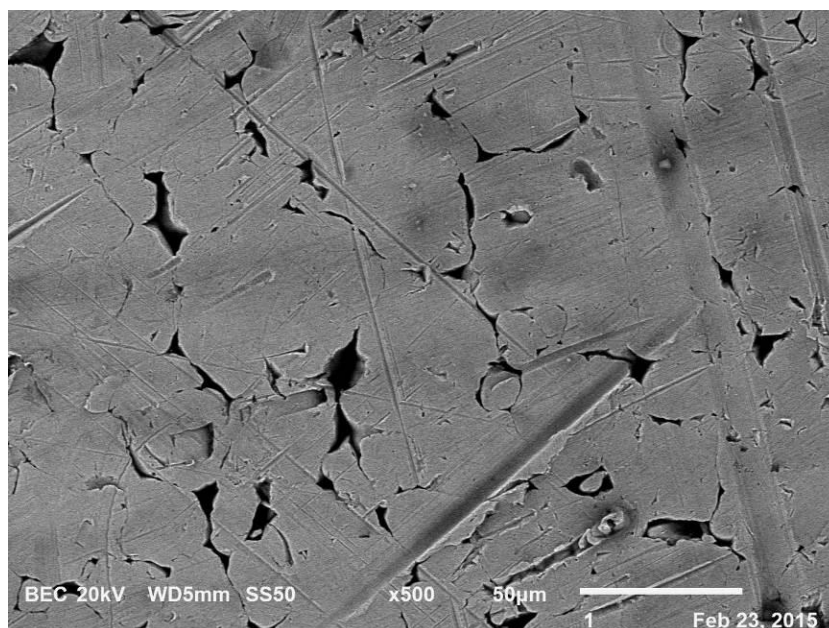
(b)

Figura 53: Resistência de Ruído *versus* Frequência de Eventos para AISI 316 em solução com NAT = 8,0 mgKOH/g. (a) 1º experimento. (b) 2º experimento.

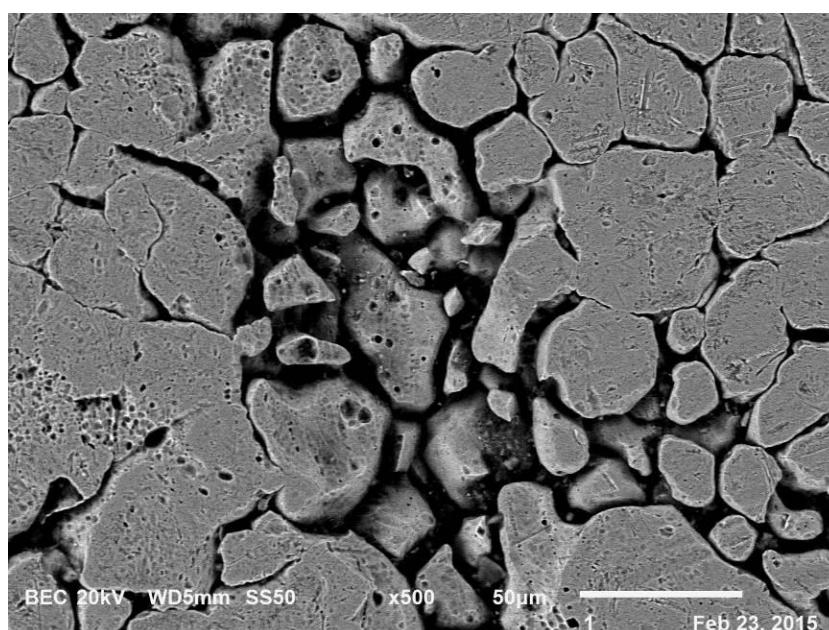
Fonte: Autoria própria.

Ao se elevar a temperatura de análise para 200 °C e 250 °C, as nuvens de pontos sofrem movimentação para valores de menor resistência, demonstrando maior exposição da superfície dos eletrodos de trabalho à corrosão. Acredita-se que o óxido originalmente presente na superfície do metal é degradado com a exposição ao meio corrosivo e praticamente ausência de oxigênio. Há também um deslocamento para a região de corrosão localizada, ou seja, com menores valores de Frequência de Eventos.

A incidência de corrosão localizada pode ser comprovada com as imagens obtidas por MEV (Figura 54). Na micrografia (a) representa a superfície do material antes do experimento, como torneado. Verificam-se espaços vazios nos contornos dos grãos, possíveis pontos de iniciação deste processo corrosivo. A micrografia (b) representa a superfície do eletrodo de trabalho após o ataque corrosivo, evidenciando a corrosão localizada. Este resultado está de acordo com os trabalhos anteriores desenvolvidos pelo grupo^[42].



(a)



(b)

Figura 54: Micrografia Eletrônica de Varredura para AISI 316 com aproximação de 500x. (a) Após tratamento superficial, sem exposição ao meio corrosivo. (b) Após experimento em meio corrosivo com $NAT = 8,0 \text{ mgKOH/g}$.

Fonte: Autoria própria.

Os valores de Carga de Reação calculados a partir do ruído de corrente estão representados na Figura 55. Não é possível comparar este resultado com o obtido para o material ASTM A335 P5 em óleo mineral puro, pois os materiais são

diferentes. É provável que o aço inoxidável AISI 316 também esteja sendo corroído pelos possíveis compostos ácidos formados pela degradação do óleo, embora em menor intensidade. Ao se avaliar o gráfico, verifica-se que o comportamento é semelhante ao obtido para o ASTM A335 P5, com valores mais baixos para as aquisições realizadas a 100 °C e a 150 °C e valores mais significativos para 200 °C e 250 °C. Dessa forma, avalia-se que até 150 °C não há um processo corrosivo relevante para este material, sendo possível detectar maior intensidade a partir de 200 °C. Mantendo o raciocínio utilizado para o ASTM A335 P5, praticamente toda a Carga de Reação obtida nesta temperatura deve ser devido a corrosão naftênica, porém o mesmo não é possível afirmar para a medida realizada a 250 °C. Nesta condição, pode estar ocorrendo um ataque corrosivo paralelo pelos ácidos formados a partir da degradação do óleo.

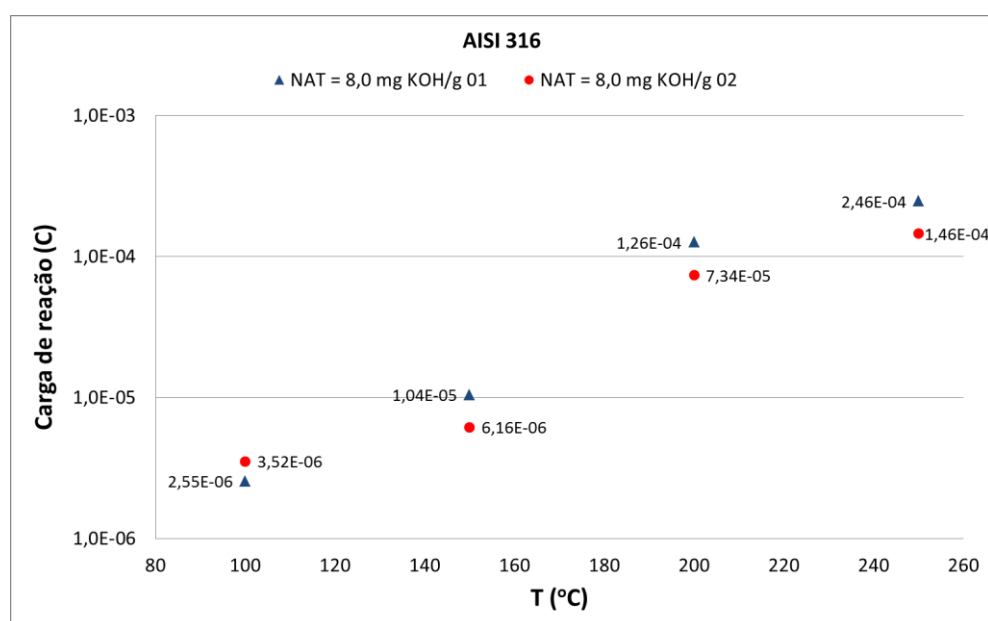


Figura 55: Carga de Reação para AISI 316 em solução com NAT = 8,0 mgKOH/g.

Fonte: Autoria própria.

4.8 COMPARANDO ASTM A335 P5 E AISI 316 EM SOLUÇÃO COM NAT = 8,0 mgKOH/g

Neste tema, um interesse da indústria é a comparação da eficiência dos materiais frente a sua resistência química em relação à corrosão naftênica. Com este objetivo, comparou-se os resultados obtidos para os materiais ASTM A335 P5, originalmente utilizado nas refinarias, e AISI 316, uma opção de substituição, em meio oleoso ácido com NAT 8,0 mgKOH/g.

Para o tratamento dos dados considerando o cálculo da Resistência de Ruído e da Frequência de Eventos, observa-se nas Figura 56 a Figura 59, que as nuvens de pontos seguem as mesmas tendências para os dois materiais, demonstrando que não há diferenciação entre os tipos de corrosão presentes em cada situação. Conforme discussão já realizada, há uma tendência à corrosão generalizada no aumento da temperatura até 150 °C com indícios de corrosão localizada para temperaturas acima de 200 °C.

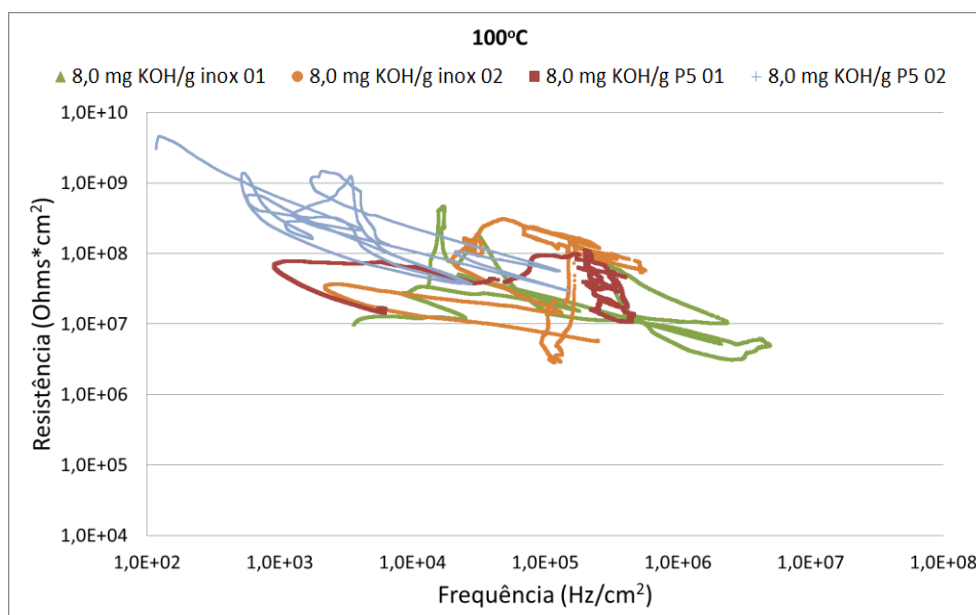


Figura 56: Resistência de Ruído *versus* Frequência de Eventos para ASTM A335 P5 e AISI 316 a 100 °C.

Fonte: Autoria própria.

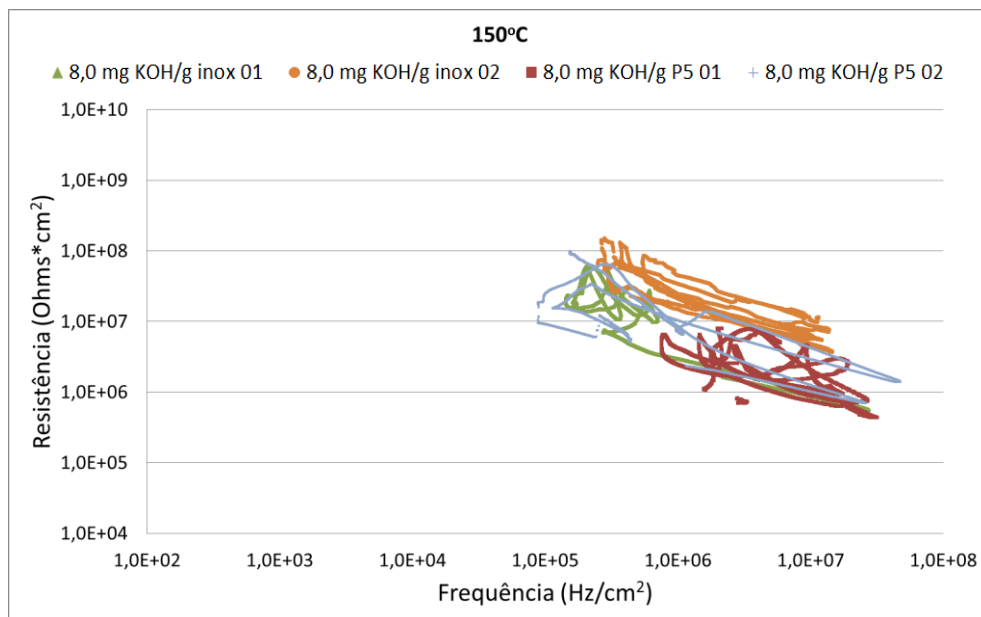


Figura 57: Resistência de Ruído *versus* Frequência de Eventos para ASTM A335 P5 e AISI 316 a 150 °C.

Fonte: Autoria própria.

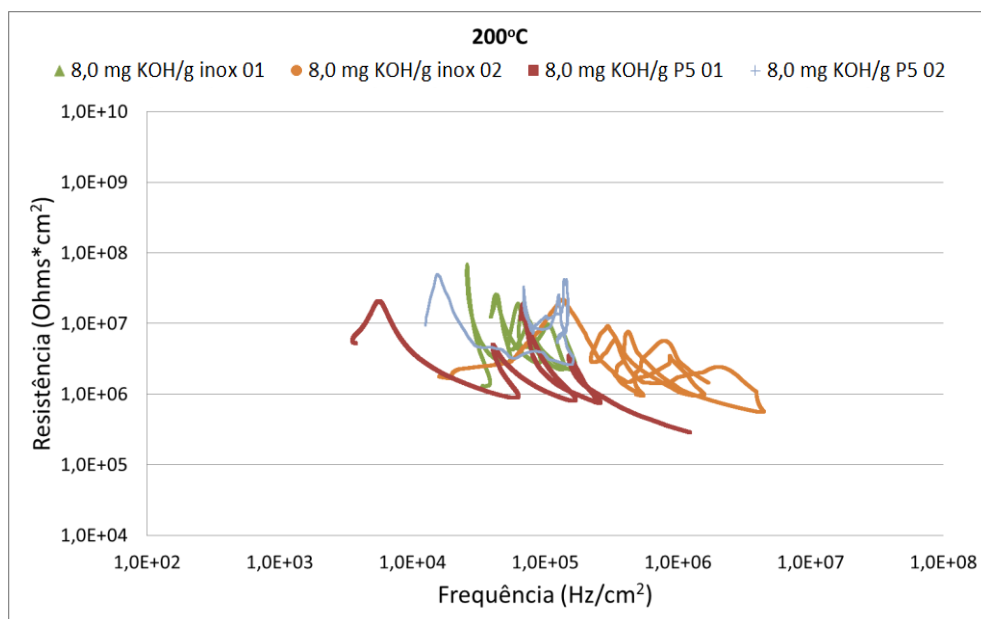


Figura 58: Resistência de Ruído *versus* Frequência de Eventos para ASTM A335 P5 e AISI 316 a 200 °C.

Fonte: Autoria própria.

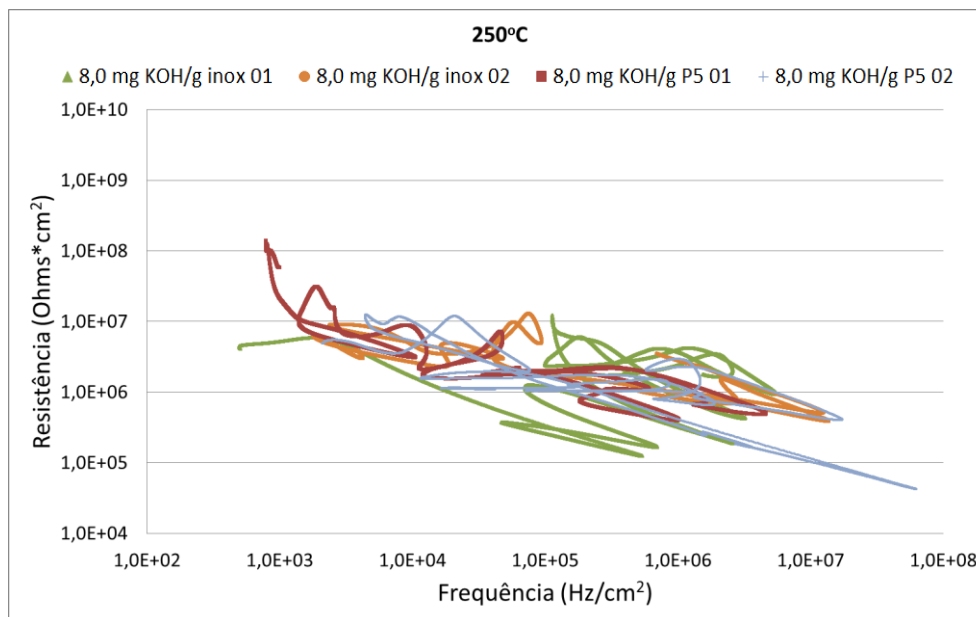


Figura 59: Resistência de Ruído *versus* Frequência de Eventos para ASTM A335 P5 e AISI 316 a 250 °C.

Fonte: Autoria própria.

Uma vez que os eletrodos de trabalho em ASTM A335 P5 e AISI 316 possuem dimensões diferentes, para melhor comparação da Carga de Reação dos dois casos dividiu-se os valores pelas respectivas áreas geométricas dos eletrodos, obtendo-se as densidades de Carga de Reação. Ao se comparar os resultados dos experimentos (Figura 60), nota-se que a intensidade das cargas é semelhante para os dois materiais em todos os patamares de temperatura, o que sugere taxas de corrosão semelhantes para ambos nas condições estudadas. Embora fosse esperada menor susceptibilidade a corrosão do aço AISI 316, a manutenção de baixos teores de O₂ no meio corrosivo (< 2%) pode ter prejudicado o desempenho deste material. A sua resistência química se deve principalmente a maior concentração de cromo na liga que, em meios com O₂, forma uma película de óxido de cromo compacto e aderente sobre a superfície metálica, protegendo-o do meio corrosivo. Não havendo oxigênio suficiente para a manutenção desta película, a superfície metálica fica exposta ao meio, estando sujeita à corrosão tanto quanto um material de baixa liga. Além disso, os experimentos realizados abrangem somente a inicialização do processo corrosivo, não havendo diferenciação significativa nas taxas de corrosão. É possível que o tempo de exposição dos eletrodos de trabalho ao meio corrosivo não tenha sido suficiente para desenvolver um processo corrosivo

na magnitude necessária para evidenciar a diferença de resistência de corrosão entre os materiais. Há também a possibilidade de as condições utilizadas não terem sido suficientemente agressivas. Para isso, provavelmente seja necessário deixar o sistema por mais tempo nas condições de estudo, além de incluir a agitação no meio corrosivo.

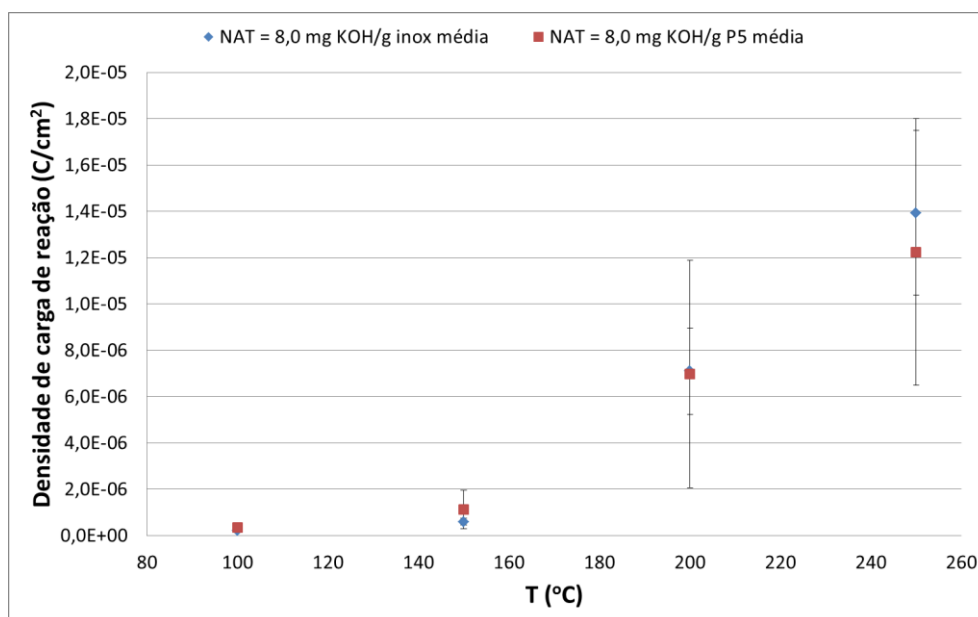


Figura 60: Densidade de Carga de Reação para ASTM A335 P5 e AISI 316 em solução com NAT = 8,0 mgKOH/g.

Fonte: Autoria própria.

4.9 CÁLCULO DA TAXA DE CORROSÃO

Neste trabalho, o cálculo da taxa de corrosão está sendo proposto por ser uma ferramenta usualmente utilizada pela indústria para a avaliação da integridade dos equipamentos, porém o processo corrosivo predominante deve ser avaliado em conjunto. A taxa de corrosão é calculada considerando-se corrosão generalizada e qualquer existência de corrosão localizada é camuflada, podendo levar a um erro de avaliação de risco. Sabendo-se da existência de corrosão localizada, sugere-se utilizar a taxa de corrosão somente como indicação qualitativa.

As duas metodologias utilizadas neste trabalho para a análise dos dados fornecem informações úteis para o cálculo da taxa de corrosão dos sistemas. Considerando a Resistência de Ruído equivalente a Resistência a Polarização Linear, a taxa de corrosão pode ser calculada utilizando-se as equações 5 e 6. Uma estimativa também pode ser obtida com a Carga de Reação calculada pela integração das curvas de corrente, utilizando as equações 9, 10 e 11.

Para o cálculo da taxa de corrosão utilizando a Resistência de Ruído, realizou-se a média dos últimos 5 minutos de aquisição, considerando que neste período o sistema já se encontrava em relativa estabilidade nas condições de processo, principalmente em relação à temperatura. Os resultados da taxa de corrosão para o aço ASTM A335 P5 obtidos com esta metodologia se encontram na Figura 61. Neste gráfico observa-se, na média, um aumento da taxa de corrosão com a temperatura, como descrito pela literatura, alcançando valores próximos a $0,10 \mu\text{m/ano}$ a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ e $0,20 \mu\text{m/ano}$ a $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Estes valores são inferiores aos registros encontrados para as condições reais de operação, possivelmente devido à baixa agressividade do meio, tanto em relação ao baixo tempo de exposição quanto à estagnação do meio corrosivo.

Não é possível identificar uma tendência de aumento da taxa de corrosão com o aumento de acidez do meio, como seria esperado. Como já discutido no item 4.5, esta metodologia tem apresentado resultados importantes na identificação do processo corrosivo predominante, porém não tem se demonstrado útil no fornecimento de informações sobre a intensidade da corrosão em condições que apresentam processos corrosivos semelhantes. A variação de temperatura ocasionou modificação no processo corrosivo, resultando em valores de Resistências de Ruído distintos e, portanto, em valores de taxas de corrosão diferentes. Em contrapartida, as Figura 46 a Figura 49 demonstram que os mecanismos de corrosão são semelhantes para todas as condições de acidez consideradas, em uma mesma temperatura, apresentando valores de Resistências de Ruído próximos. Por consequência, as taxas de corrosão também são semelhantes entre elas.

Ainda na Figura 61 observa-se que alguns pontos apresentaram taxas de corrosão bem acima da média dos demais experimentos. Altas taxas são obtidas para condições de menores Resistências de Ruído, o que sugere menor influência

(ou ausência) do óxido protetor original na superfície do eletrodo, assim como o efeito da heterogeneidade do material no processo corrosivo.

O cálculo da taxa de corrosão a partir da Carga de Reação (Figura 62) também apresentou o aumento da taxa com a elevação da temperatura, evidenciando a importância desta variável no processo corrosivo. Como complemento, foi possível verificar o efeito da acidez do meio na taxa de corrosão com maior clareza. Para o meio sem acidez, a taxa de corrosão permaneceu baixa até 200 °C, elevando-se a 250 °C, provavelmente devido a degradação do óleo mineral e a consequente geração de compostos ácidos no meio. Os meios com NAT de 2,5 mgKOH/g e 8,0 mgKOH/g apresentaram taxas de corrosão semelhantes entre si em todas as temperaturas avaliadas, o que sugere que a variação da acidez nesta faixa não é uma variável predominante no processo corrosivo considerando as condições estudadas, principalmente devido a ausência de agitação do meio. Para o meio com NAT = 28,0 mgKOH/g, a taxa de corrosão manteve-se semelhante às demais condições com temperatura inferior ou igual 150 °C, o que demonstra que a corrosão não é significativa até este patamar, independentemente da acidez do meio corrosivo. Em contrapartida, a taxa de corrosão para a solução mais ácida foi mais elevada tanto a 200 °C quanto a 250 °C, indicando que nesta condição a concentração de ácidos naftênicos se tornou uma variável significativa para o processo corrosivo, além da temperatura.

Os valores da taxa de corrosão obtidas pela Carga de Reação foram praticamente 2 a 2,5 vezes menores do que os calculados pela Resistência de Ruído. A medição de corrente é realizada entre dois eletrodos de trabalho semelhantes que estão expostos ao mesmo processo corrosivo, e, portanto, representa a flutuação, ou seja, a diferença de corrente gerada em cada eletrodo. Assim, a Carga de Reação é calculada a partir desta diferença e pode não representar todo o processo corrosivo no qual os eletrodos estão expostos. Considerando que a taxa de corrosão calculada a partir da Resistência de Ruído representa as condições reais, é factível considerar que existe um fator entre a taxa de corrosão obtida pela Carga de Reação e a corrosão real do sistema, que nas condições avaliadas varia entre 2 e 2,5. Porém, antes de aplicar esta consideração, é necessário validar as taxas de corrosão calculadas pela Resistência de Ruído com outras técnicas atualmente aplicadas na indústria e realizar mais experimentos para comparação.

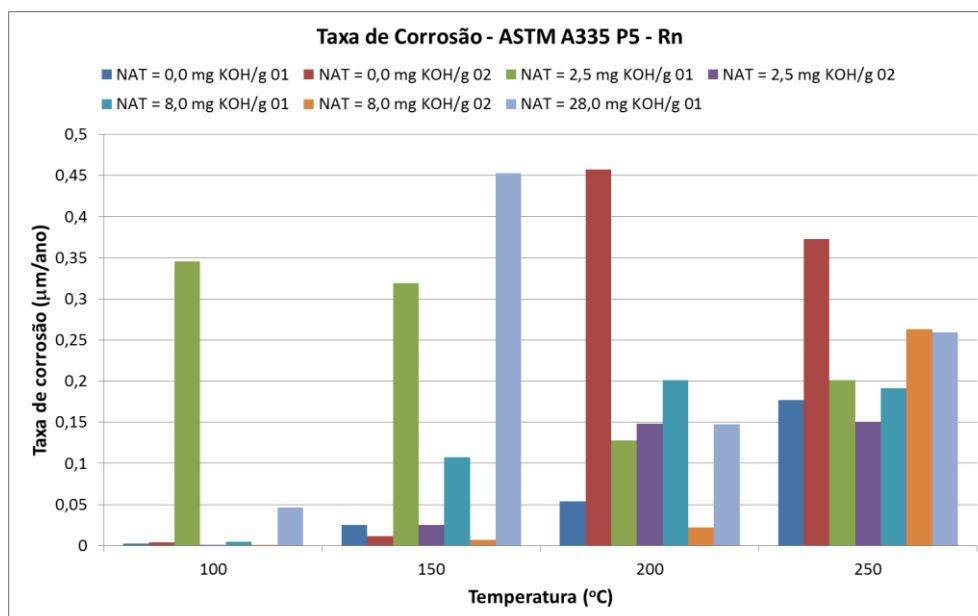


Figura 61: Taxa de corrosão do aço ASTM A335 P5 calculada a partir da Resistência de Ruído (R_n).

Fonte: Autoria própria.

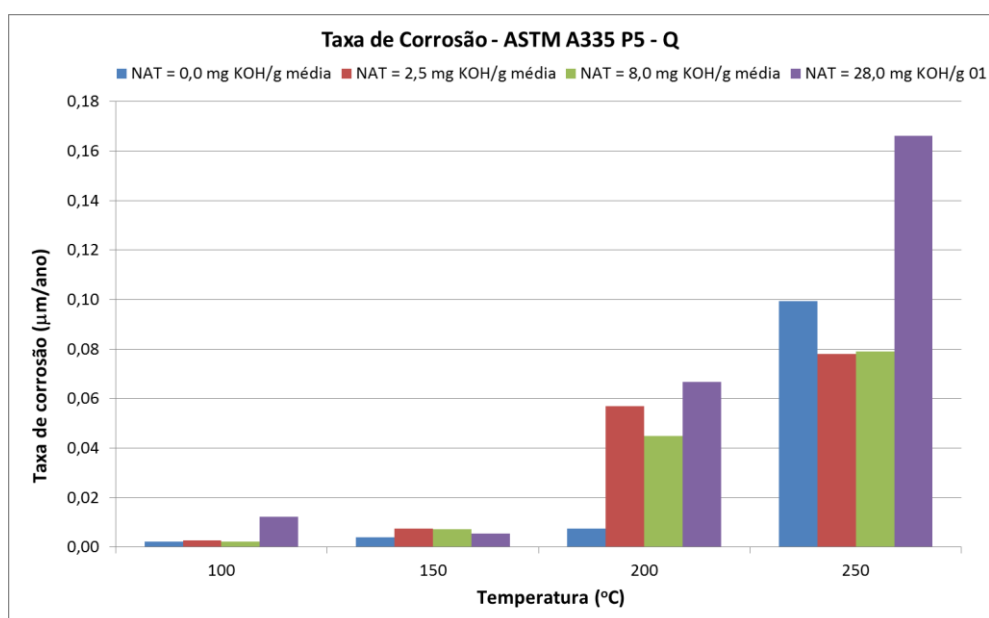


Figura 62: Taxa de corrosão do aço ASTM A335 P5 calculada a partir da Carga de Reação.

Fonte: Autoria própria.

Ao se comparar os materiais ASTM A335 P5 e AISI 316 (Figura 63 e Figura 64), as taxas de corrosão não apresentaram diferenças significativas na média, sugerindo que ambos os materiais apresentam a mesma resistência química no sistema estudado. Este fato pode ser explicado pela baixa concentração de oxigênio no meio corrosivo, o que impede a manutenção do óxido protetor e expõe ambos os materiais à corrosão. Diferenças encontradas entre experimentos semelhantes podem ser resultados de heterogeneidades do material, além da variação na condição do óxido protetor originalmente formado na superfície do material.

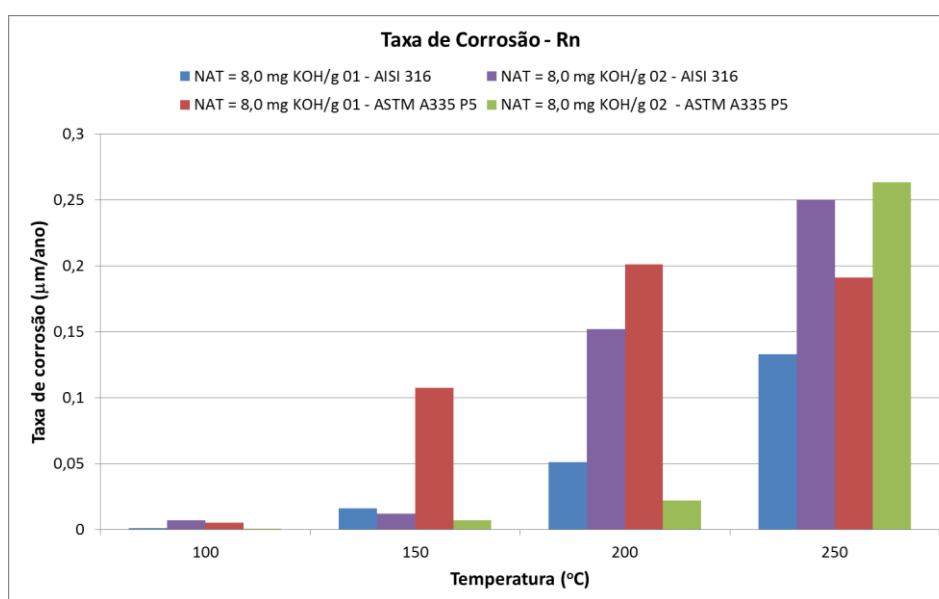


Figura 63: Taxa de corrosão do aço ASTM A335 P5 e do aço AISI 316, em meio com NAT = 8,0 mgKOH/g, calculada a partir da Resistência de Ruído (R_n).

Fonte: Autoria própria.

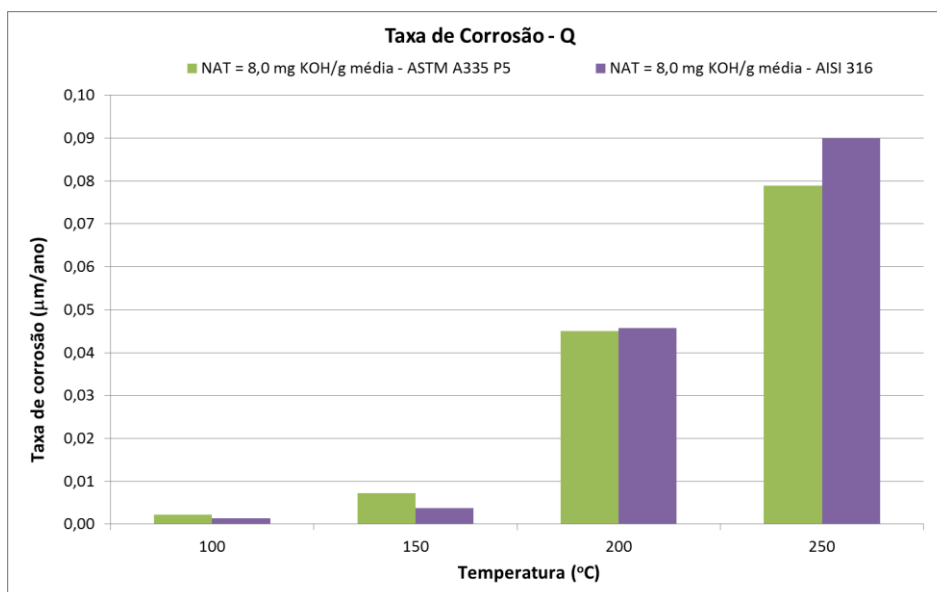


Figura 64: Taxa de corrosão do aço ASTM A335 P5 e do aço AISI 316, em meio com NAT – 8,0 mgKOH/g, calculada a partir da Carga de Reação.

Fonte: Autoria própria.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

A técnica de Ruído Eletroquímico tem se mostrado sensível na avaliação da influência de variáveis de controle na corrosão naftênica em meios oleosos, principalmente da temperatura, considerando as condições estudadas.

A metodologia proposta por Cottis^[36] para análise dos dados de Ruído Eletroquímico fornece informações sobre o tipo de corrosão (localizado ou generalizado), porém não é possível quantificar a agressividade do processo corrosivo no sistema estudado. Em praticamente todas as condições estudadas, temperaturas abaixo de 150 °C induzem uma corrosão generalizada nos eletrodos de trabalho, enquanto que acima de 200 °C o processo corrosivo localizado já se manifesta de forma significativa. Este processo foi confirmado através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura.

A metodologia proposta de cálculo da Carga de Reação demonstrou que é possível correlacionar o aumento da intensidade de corrosão, proporcional a taxa de corrosão, com a temperatura. Abaixo de 150 °C não há corrosão significativa no sistema estudados, mas identifica-se a atuação dos ácidos naftênicos em temperaturas acima de 200 °C. Porém, não se obteve o mesmo êxito ao se analisar a influência das diferentes concentrações de ácidos naftênicos na corrosão naftênica devido o desvio padrão obtido nos experimentos. Considerando-se os erros, todas as concentrações podem induzir ao mesmo valor de Carga de Reação nas condições estudadas, com exceção para o meio com NAT = 28,0 mgKOH/g, o qual apresentou Carga de Reação acima das demais condições a 250 °C.

A avaliação da taxa de corrosão demonstrou que o resultado obtido a partir da Resistência de Ruído é sensível quando a variável induz modificações no mecanismo de corrosão, como a temperatura. Valores calculados a partir da Carga de Reação demonstram maior sensibilidade às variáveis que apresentam processos corrosivos semelhantes, como o NAT. Avaliando as duas metodologias em conjunto, houve um aumento da taxa de corrosão tanto com a elevação da temperatura quanto com a da acidez. Os valores calculados com a Carga de Reação apresentaram-se 2-2,5 vezes inferiores aos obtidos com a Resistência de Ruído, indicando a possibilidade de estipular um fator de correlação entre eles.

Ao comparar os resultados obtidos para os materiais ASTM A335 P5 e AISI 316, verificou-se o mesmo comportamento corrosivo para ambos, sugerindo que não

houve manutenção do óxido de cromo sobre a superfície do aço inoxidável, provavelmente devido à baixa concentração de O_2 no meio corrosivo. Além disso, o tempo de exposição dos eletrodos ao meio corrosivo não foi suficiente para evidenciar a maior resistência à corrosão naftênica do AISI 316. É possível que as condições estudadas também não tenham sido suficientemente agressivas para esta diferenciação.

Frente a este resultado, conclui-se que a técnica de Ruído Eletroquímico, juntamente com as metodologias propostas para o tratamento de dados, é viável ao se avaliar a tendência de modificação do processo corrosivo e de sua intensidade em um material durante a sua exposição ao meio corrosivo.

Em relação à reprodutibilidade dos resultados, para se proceder a uma comparação entre sistemas independentes, em condições semelhantes, há necessidade de se controlar heterogeneidades e condições de superfície do material a ser avaliado como eletrodo.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA NOVOS TRABALHOS

6 SUGESTÕES PARA NOVOS TRABALHOS

- Utilizar um material mais resistente como eletrodo de referência, evitando mudança de seu potencial durante os experimentos.
- Buscar um diluente com maior resistência térmica para ser utilizado na solução de eletrólito, evitando a sua degradação nas temperaturas propostas.
- Adicionar fluxo na superfície dos eletrodos de trabalho, através da agitação do eletrólito, visando evidenciar o aumento da taxa de corrosão com o incremento da concentração de ácidos naftênicos. Com esta medida acredita-se que poderá ser observado também a diferença na resistência à corrosão de diferentes materiais.
- Estudar a influência da variação de área dos eletrodos de trabalho, visando observar o comportamento estocástico do processo corrosivo.
- Melhorar o tratamento de superfície dos eletrodos de trabalho, buscando diminuir as diferenças de reprodutibilidade.
- Revisar as instalações experimentais para identificar possível fonte de diferença de potencial entre os eletrodos de trabalho.
- Tornar os equipamentos mais seguros em relação ao controle de gases tóxicos para viabilizar o estudo da influência do enxofre reativo na corrosão naftênica.
- Realizar experimentos para validação das metodologias de cálculo da taxa de corrosão com métodos atualmente aplicados na indústria.
- Estudar a aplicação de tratamento térmico no aço AISI 316 para a melhoria da sua resistência à corrosão.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. QING, W. **Processing high TAN crude: part I.** Petroleum Technology Quarterly, Q4, p. 35-43, 2010.
2. LU, T. **Challenges in Opportunity Crude Processing.** Nalco. International Conference on "Refining Challenges & Way Forward", April 16-17, 2012, New Delhi.
3. GRUBER, L. D. A.; DAMASCENO, F. C.; CARAMÃO, E. B.; JACQUES, R. A.; GELLER, A. M.; CAMPOS, M. C. V. **Ácidos naftênicos no petróleo.** Química Nova, Vol. 35, No. 7, 1423-1433, 2012.
4. SLAVCHEVA, E.; SHONE, B.; TURNBULL, A. **Review of naphthenic acid corrosion in oil refining.** British Corrosion Journal, v. 34, n. 2, p. 125-131, 1999.
5. RECHTIEN, R. **Naphthenic acid corrosion control strategies.** In: AIChE – Chicago Symposium, 2006, Chicago. Resumo eletrônico. Disponível em <http://www.aiche-chicago.org/symposium06/abstract.htm>. Acesso em 23/01/2011.
6. **SMARTGUARD Naphthenic Acid Corrosion Control Program.** Downstream Chemical Services. Baker Hughes, 2010.
7. ALVISI, P. P.; LINS, V. F. C. **An overview of naphthenic acid corrosion in a vacuum distillation plant.** Engineering Failure Analysis, n. 18, p. 1403–1406, 2011.
8. MOURA, L. B.; GUIMARÃES, R. F.; ABREU, H. F. G.; MIRANDA, H. C.; TAVARES, S. S. M. **Naphthenic Corrosion Resistance, Mechanical Properties and Microstructure Evolution of Experimental Cr-Mo Steels with High Mo Content.** Materials Research, n. 15, v. 2, p. 277-284, 2012.
9. SPEIGHT, J G. **High Acid Crudes.** 1st edition, GPP, Elsevier, 2014, USA.

10. QING, W. **High TAN Crude and its processing**. Corrosion Solutions Conference (CSC11), Lake Louise, Alberta, Canada, September 25 - 30, 2011 (Platform Presentation).
11. LUCCHESI, A. L. **Estudo da corrosão naftênica em planta de destilação atmosférica de petróleo**. Trabalho de diplomação. Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia, UFRGS, 2010.
12. GUTZEIT, J. **Crude Unit Corrosion Guide: A Complete How-To Manual**. 2nd edition, Process Corrosion Consultants, 2006, USA.
13. QU, D. R.; ZHENG, Y. G.; JING, H. M.; YAO, Z. M.; KE, W. **High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media**. Corrosion Science, n. 48, p. 1960-1985, 2006.
14. DETTMAN, H. D.; LI, N.; WICKRAMASINGHE, D. **The influence of naphthenic acid and sulphur compound structure on global crude corrosivity under vacuum distillation conditions**. NACE: Northern Area Western Conference, Calgary-Alberta, 2010.
15. HAU, J. L.; YÉPEZ, O. J.; TORRES, L. H.; VERA, J.R. **Measuring naphthenic acid corrosion potential with the Fe powder test**. Revista de Metalurgia, Madrid, v. extra, p. 116-123, 2003.
16. ABADI, G. A.; BADIA, H. A.; HASSAN, R. E. **Corrosion Management Methods of High TAN Crude Case study: (Fula Crude Oil-Sudan)**. American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS), v. 11, n. 1, p. 1-7, 2015.
17. YÉPEZ, O. **Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid**. Fuel, n. 84, p. 97-104, 2005.

18. KANE, R. D.; CHAMBERS, B. **High Temperature Crude Oil Corrosivity: Where Sulfur & Naphthenic Acid Chemistry & Metallurgy Meet.** Corrosion Solutions Conference (CSC11), Lake Louise, Alberta, Canada, September 25 - 30, 2011 (Platform Presentation).
19. PATRICK, B. N.; RAJASHREE, C.; DEVINE, T. M. **Dynamic measurements of corrosion rates at high temperatures in high electrical resistivity media.** Corrosion Science, n. 94, p. 99-103, 2015.
20. BABAIAN-KIBALA, E. **Naphthenic acid corrosion literature survey.** In: Corrosion/99, 1999, Santo Antonio. Paper n. 378.
21. ALBUQUERQUE, F. C.; CINTRA, R. H.; SILVA, M. T.; BRAGA, C. M. S.; SILVA, A. P. O.; ANDRADE, G. H.; MOURA, B. R.; PEREIRA, R. C. L.; GUIMARÃES, R. C. L.; SILVA, P. N. **Estudo de metodologias para determinação de ácidos naftênicos de petróleos nacionais.** 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, 2 a 5 de Outubro de 2005.
22. BAGDASARIAN, A. **Crude unit corrosion and corrosion control.** GE Water & Process Technologies, Artigo técnico. Disponível em http://www.gewater.com/pdf/Technical%20Papers_Cust/Americas/English/tp1105.pdf. Acesso em 23/01/2011.
23. KISHORE, K. **Advances in NDT and Corrosion Monitoring.** International Conference on "Refining Challenges & Way Forward", April 16-17, 2012, New Delhi.
24. ABADI, A. G.; BADIA, H. A.; HASSAN, E. E. **Corrosion Treatment of High TAN Crude: Case of Fula crude, Sudan.** Conference 2010, Faculty of Engineering, University of Khartoum.
25. QING, W. **Processing high TAN crude: part II.** Petroleum Technology Quarterly, Q1, p. 1-7, 2011.

26. TAN, Y. **Experimental methods designed for measuring corrosion in highly resistive and inhomogeneous media**. Corrosion Science, n. 53, p. 1145-1155, 2011.
27. **Honeywell Corrosion Overview 2013**. Honeywell, 2013. Disponível em <https://www.honeywellprocess.com/library/marketing/presentations/Honeywell-Corrosion-Overview-2013.pdf>. Acesso em 16/03/2015.
28. **Predict-Crude 2.0**. Honeywell. Disponível em <https://www.honeywellprocess.com/en-US/explore/products/advanced-applications/software-operations-excellence/corrosion-prediction/Pages/predict-crude.aspx>. Acesso em 16/03/2015.
29. **Naphthenic Acid Corrosion Joint Industry Project**. Institute for Corrosion and Multiphase Technology, Ohio University. Disponível em <http://www.icmt.ohio.edu/projects/napjip.asp>. Acesso em 16/03/2015.
30. KANE, R. D.; CAYARD M. S. **A comprehensive study on naphthenic acid corrosion**. Corrosion 2002, paper 02555, USA.
31. HASS, F.. **Avaliação da influência do número da acidez naftênica e da temperatura no comportamento corrosivo em aço AISI 316 utilizando técnica de Ruído Eletroquímico**. Dissertação de Mestrado, UFPR/PIPE, Curitiba, 2013.
32. DEYAB. A. A.; DIEF, H. A. A.; EISSA, E. A.; TAMAN, A. R. **Electrochemical investigations of naphthenic acid corrosion for carbon steel and the inhibitive effect by some ethoxylated fatty acids**. Electrochimica Acta, n. 52, p. 8105–8110, 2007.
33. LEGAT, A. **Influence of Electrolyte Movement on Measured Electrochemical Noise**. Corrosion, vol. 56, n. 11, p. 1086-1092, 2000.

34. HOMBORG, A. M.; TINGA, T.; VAN WESTING, E. P. M.; ZHANG, Z.; FERRARI, G. M.; DEWIT, J. H. W. **A Critical Appraisal of the Interpretation of Electrochemical Noise for Corrosion Studies**. *Corrosion*, v. 70, n. 10, p. 971-987, 2014.
35. ABALLE, A.; BAUTISTA, A.; BERTOCCHI, U.; HUET, F. **Measurement of the Noise Resistance for Corrosion Applications**. *Corrosion*, vol. 57, n. 1, p. 35-42, 2001.
36. AL-MAZEEDI, H. A. A.; COTTIS, R. A. **A practical evaluation of electrochemical noise parameters as indicators of corrosion type**. *Electrochimica Acta*, n. 49, p. 2787–2793, 2004.
37. COTTIS, R., TURGOOSE, S. **Electrochemical Impedance and Noise**. *Corrosion Testing Made Easy*. Nace International, USA, 1999.
38. CHENG, Y. F.; RAIRDAN, B. R.; LUO, J. L. **Features of electrochemical noise generated during pitting of inhibited A516-70 carbon steel in chloride solutions**. *Journal of Applied Electrochemistry*, n. 28, p. 1371-1375, 1998.
39. COTTIS, R. A. **Interpretation of Electrochemical Noise Data**. *Corrosion*, v. 57, n. 3, p. 265-285, 2001.
40. **Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements**. ASTM G 59-97, 2008.
41. SILVA, P. S. **Estudo da corrosão naftênica pela aplicação da técnica de Ruído Eletroquímico**. Dissertação de mestrado, UFPR/PIPE, Curitiba, 2010.
42. HASS, F.; ABRANTES, A.C.T.G.; DIÓGENES, A. N.; PONTE, H. A. **Evaluation of naphthenic acidity number and temperature on the corrosion behavior of stainless steels by using Electrochemical Noise technique**. *Electrochimica Acta*, n. 124, p. 206–210, 2014.

43. RIOS, E. C.; ZIMER, A. M.; MENDES, P. C. D.; FREITAS, M. B. J.; CASTRO, E. V. R.; MARCARO, L. H.; PEREIRA, E. C. **Corrosion of AISI 1020 steel in crude oil studied by the electrochemical noise measurements**. *Fuel*, n. 150, p. 325-333, 2015.
44. CVERNA, F.; CONTI, P. **Worldwide Guide to Equivalent Irons and Steels**. 5th edition, ASTM, USA, 2006.
45. ASTM D974-08: **Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration**.
46. **Naphthenic Acid. Certificate of Analysis**. Sigma-Aldrich. Batch number: BCBK0736V, 2012.
47. **Vaselina Líquida P. A. Especificação Técnica do Produto**. Neon. 2014.
48. **Vaselina Líquida P.A. FISPQ**. Labsynth. 2013.
49. **1-Butanotiol para síntese. FISPQ**. Merck. 2011.
50. VEDALAKSHMI, R.; MANOHARAN, S. P.; SONG, H. W.; PALANISWAMY, N. **Application of harmonic analysis in measuring the corrosion rate of rebar in concrete**. *Corrosion Science*, n. 51, p. 2777–2789, 2009.
51. SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de Engenharia e Ciências dos Materiais**. McGraw Hill, Brasil, 2012.
52. OMIDO, A. R. **Monitoramento da degradação térmica de óleo mineral isolante de transformador utilizando espectroscopia de absorção e fluorescência UV-VIS**. Tese de doutorado, Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2014.

53. RAJARAMAN, J. **Techno-Commercial Aspects in Opportunity Crude Processing - A Refiner's Perspective**. International Conference on "Refining Challenges & Way Forward", April 16-17, 2012, New Delhi.
54. SRINIVASAN, V.; SUBRAMANIYAM, M.; SHAH, P. **Processing strategies for metallic and high-acid crudes**. Petroleum Technology Quarterly, Q4, p. 1-6, 2013.
55. KANE, R. D.; EDEN, D. C.; AMIDI, S.; DELVE, D. **Implementation of real-time corrosion monitoring with industrial process control & automation**. Paper n. 07268, Nace International Corrosion Conference & Expo, Nashville, 2007.
56. HUET, F.; BAUTISTA, A.; BERTOCCHI, U. **Listening to corrosion**. The Electrochemical Society Interface, p. 40-43, Winter 2001.
57. ESAKLUL, K. E. **Perspective on the needs of online, real-time monitoring to meet future asset integrity management requirements**. Paper n. 07264, Nace International Corrosion Conference & Expo, Nashville, 2007.
58. NÓBREGA, A. C. V.; SILVA, D. R.; BARBOSA, A. F. F.; PIMENTA, G. S. **Proposta de um plano de monitoramento e controle de corrosão para dutos de transporte**. 6ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos (COTEQ), Salvador, 2002.
59. OHTSU, T; MIYAZAWA, M. **Application of corrosion analysis and corrosion control by using corrosion monitoring at chemical plants**. Paper n. 07266, Nace International Corrosion Conference & Expo, Nashville, 2007.
60. GARCIA, L. A. C. J.; JOIA, C. J. B. M.; CARDOSO, E. M.; MATTOS, O. R. **Electrochemical methods in corrosion on petroleum industry: laboratory and field results**. Electrochimica Acta, n. 46, p. 3879-3886, 2001.
61. **High temperature corrosion inhibitor**. Patent number US0055000107A. 1996.

62. WU, X. Q.; JING, H. M.; ZHENG, Y. G.; YAO, Z. M.; KE, W. **Resistance of Mo-bearing stainless steels and Mo-bearing stainless steel coating to naphthenic acid corrosion and erosion-corrosion.** Corrosion Science, n. 46. P. 1013-1032, 2004.
63. YÉPEZ, O. **On the chemical reaction between carboxylic acids and iron, including the special case of naphthenic acid.** Fuel, n. 86, p. 1162-1168, 2007.
64. LAREDO, G. C.; LOPEZ, C. R.; ALVAREZ, R. E.; CANO, J. L. **Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in Isthmus and Maya crude oils.** Fuel, n. 83, p. 1689-1695, 2004.
65. PAIVA, G. J. M.; COBUCCI, J. C. S. **Monitoring naphthenic acid corrosion on-line.** NACE Corrosion Conference & Expo 2007, paper n. 07269, USA.
66. GROYSMAN, A.; BRODSKY, N.; PENER, J.; SHMULEVICH, D. **Low temperature naphthenic acid corrosion study.** NACE Corrosion Conference & Expo 2007, paper n. 07569, USA.
67. WU, X. Q.; JING, H. M.; ZHENG, Y. G.; YAO, Z. M.; KE, W. **Study on high-temperature naphthenic acid corrosion and erosion-corrosion of aluminized carbon steel.** Journal of Materials Science, n. 39, p. 975-985, 2004.
68. SILVA, P. S.; PONTE, H. A.; SANCHES, L. S.; KAMINARI, N. M. S.; MATTIUSI, E. M. **Estudo eletroquímico da corrosão por ácidos naftênicos em aço inoxidável 316.** XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Foz de Iguaçu, 2010.
69. Wu, X.; JING, H.; ZHENG, Y.; YAO, Z.; KE, W. **Erosion-corrosion of various oil-refining materials in naphthenic acid.** Wear, n. 256, p. 133-144, 2004.
70. HUANG, B. S.; YIN, W. F.; SANG, D. H.; JIANG, Z. Y. **Synergy effect of naphthenic acid corrosion and sulfur corrosion in crude oil distillation unit.** Applied Surface Science, n. 259, p. 664-670, 2012.

71. BATZINGER, T.; MAY, A.; LESTER, C.; KUTTY, K.; ALLISON, P. **A novel electrical potential drop method for the detection of naphthenic acid corrosion in oil refining processing.** 16th WCNDT 2004, Montreal, Canada.

ANEXO

Anexo A: MEMORIAL DE CÁLCULO

Exemplo: Primeiros 1024 pontos adquiridos a 100 °C para material ASTM A335 P5 em solução pura de vaselina.

Inicialmente calculam-se os desvios padrões dos ruídos de potencial e de corrente adquiridos durante o experimento, obtendo-se os valores:

$$\sigma_E = 1,49 \cdot 10^{-3} \text{ V}; \sigma_I = 1,17 \cdot 10^{-10} \text{ A}$$

Utilizando-se a equação 1, tem-se que a resistência de ruído (R_n) é igual a $1,26 \cdot 10^7 \Omega$.

A corrente de corrosão (I_{corr}) é calculada a partir da equação 2, considerando o coeficiente de Stern-Geary (B) igual 0,026 V/dec. O resultado para o exemplo é $2,06 \cdot 10^{-9} \text{ A}$.

O próximo passo é o cálculo da carga média por evento, $Q_{méd}$, a partir da equação 3, considerando a frequência de operação do equipamento, b, igual a 500 Hz. Este cálculo resulta em $1,34 \cdot 10^{-14} \text{ C}$.

Com a carga de reação se obtém, então, a frequência de eventos, f , utilizando-se a equação 4, resultando em $1,53 \cdot 10^5 \text{ Hz}$.

Parametrizando os valores encontrados de resistência de ruído e frequência de eventos em relação à área do eletrodo de trabalho ($6,07 \text{ cm}^2$), tem-se $7,68 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $2,52 \cdot 10^4 \text{ Hz/cm}^2$ respectivamente. Este cálculo é realizado multiplicando-se a resistência de ruído com a área e dividindo-se a frequência de eventos com a área.

Este valor é então colocado no gráfico representado pela Figura 20 para análise.

A carga de reação é obtida integrando-se os valores de ruído de corrente com o tempo, que resulta $2,11 \cdot 10^{-7} \text{ C}$. Para isso, os valores de ruído de corrente devem estar todos em módulo. Comparando-se este valor com os demais obtidos em outras condições de estudo, verifica-se a maior ou menor tendência de corrosão do sistema.

A taxa de corrosão pode ser calculada utilizando as equações 5 e 6, a partir da resistência de ruído, considerando-se o coeficiente de Stern-Geary $B = 0,026$

V/dec, o equivalente eletroquímico $EW = 27,93$ g e a densidade do material $\rho = 7,86$ g/cm³. Neste exemplo a taxa de corrosão encontrada é de $0,004$ $\mu\text{m}/\text{ano}$.

Para o cálculo da taxa de corrosão a partir da carga de reação, utilizam-se as equações 10 e 11. Primeiramente se obtém a densidade de carga dividindo-se a carga pela área dos dois eletrodos de trabalho ($12,15$ cm²) e em seguida calcula-se a espessura de material corroído em cm. A massa atômica média considerada foi $55,85$ g, o número de elétrons (n) envolvidos na reação, por átomo metálico, igual a 2 e a constante de Faraday $F = 96500$ C/mol. Considerando o tempo de aquisição dos experimentos de 30 minutos, a taxa de corrosão para este exemplo, através deste método, é igual $0,0001$ $\mu\text{m}/\text{ano}$.