

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CAMILA DOS SANTOS NERY

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA AGITAÇÃO NA TAXA DE CORROSÃO NAFTÊNICA
DE AÇOS CARBONO - TÉCNICA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO.

CURITIBA
2018

CAMILA DOS SANTOS NERY

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA AGITAÇÃO NA TAXA DE CORROSÃO NAFTÊNICA
DE AÇOS CARBONO - TÉCNICA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO.

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia de Superfícies. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

Coorientação: Prof. Dra. Ana Carolina Tedeschi
Gomes Abrantes

CURITIBA
2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

N456a Nery, Camila dos Santos
Avaliação do efeito da agitação na taxa de corrosão naténcia de aços carbono: técnica de ruído eletroquímico / Camila dos Santos Nery. – Curitiba, 2018.
2018 p. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018.

Orientador: Haroldo de Araújo Ponte.
Coorientadora: Ana Carolina Tedeschi Gomes Abrantes.

1. Ácidos naténcos. 2. Ruído eletroquímico. 3. Corrosão. I. Universidade Federal do Paraná. II. Ponte, Haroldo de Araújo. III. Abrantes, Ana Carolina Tedeschi Gomes. IV. Título.

CDD: 543.4

Bibliotecária: Romilda Santos - CRB-9/1214



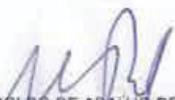
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS

TERMO DE APROVAÇÃO

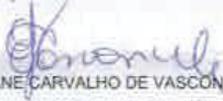
Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **CAMILA DOS SANTOS NERY** intitulada: **Avaliação do Efeito de Agitação na Taxa de Corrosão Naftênica de Aços Carbono - Técnica de Ruído Eletroquímico**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Fevereiro de 2018.


HAROLDO DE ARAÚJO PONTE

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


ELIANE CARVALHO DE VASCONCELOS

Avaliador Externo (UFPR)


SILVIO FRANCISCO BRUNATTO

Avaliador Interno (UFPR)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, em especial:

A todos os meus familiares pelo incentivo e apoio em todos os momentos;

A meu orientador Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte, pelo incentivo, apoio e orientação indispensáveis neste trabalho;

A minha coorientadora Prof. Dra. Ana Carolina Tedeschi Gomes Abrantes;

Aos integrantes do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE);

Ao colega Adalberto Baptista que esteve junto em todos os experimentos realizados;

A minha colega Marilisa Kasprzak;

A empresa Germer Porcelanas que disponibilizou minha saída quando necessário para fazer meus experimentos e ir as aulas do mestrado.

RESUMO

Os ácidos naftênicos são originários do óleo cru, por via da decomposição bacteriana, e formam uma mistura inconsistente de ácidos carboxílicos os quais se fazem presentes aos constituintes do petróleo. Estes ácidos são tidos como contaminantes, por serem os causadores da corrosão, em unidades de tratamento do petróleo e nas tubulações por onde ele percorre. A corrosão do ácido naftênico é, especificamente, identificada por possuir uma ação corrosiva bem posicionada, principalmente, em regiões com elevada velocidade e temperatura, na faixa de 220 °C a 400 °C. Este trabalho teve como finalidade, associar as ações da agitação e da temperatura, no desenvolvimento corrosivo, por ácidos naftênicos, em várias concentrações, por via do método de Ruído Eletroquímico e, após as informações obtidas, criar uma metodologia quantitativa para análise da corrosão naftênica. O recurso metodológico utilizado para a evolução e concretização deste estudo, constou em uso de um Potenciostato/ Galvanostato para o alcance dos dados de potencial e corrente elétrica e, a começar destes determinar as flutuações temporais do potencial e da corrente. Para isto, foi aplicada uma sonda de corrosão onde foram conectados os eletrodos de trabalho e de referência, inseridos numa solução de óleo mineral e ácidos naftênicos, no interior de um reator cilíndrico, em alumínio assentado num agitador magnético. Através de uma resistência elétrica e estando termicamente isolado, foi realizado o aquecimento deste reator. A temperatura é equilibrada, por via de um controlador PID (Proporcional-Integral e Derivativo), ligado ao painel elétrico. Foi analisado durante os experimentos o aço ASTM A335 P5 (5%Cr-0,5%Mo) em um meio oleoso (Vaselina Pura), de concentração $C_{NAT} = 0,0 \text{ KOH}_{mg/g}$ como também nas concentrações de $C_{NAT} = 2,5 \text{ KOH}_{mg/g}$, $C_{NAT} = 8,0 \text{ KOH}_{mg/g}$ e $C_{NAT} = 28,0 \text{ KOH}_{mg/g}$. A agitação foi variada em 0, 200 e 400 rpm. Assim, foi observada a existência de uma forte influência da temperatura, no processo corrosivo, tal como, da velocidade e das concentrações de ácidos naftênicos.

Palavras-chave: Ácidos naftênicos. Ruído eletroquímico. Corrosão.

ABSTRACT

Naphthenic acids originate from crude oil via bacterial decomposition and form an inconsistent mixture of carboxylic acids which are present in the petroleum constituents. These acids are regarded as contaminants, as they cause corrosion, in petroleum treatment plants and in the pipelines wherever they occur. The corrosion of naphthenic acid is specifically identified as having a well-positioned corrosive action, especially in regions with high velocity and temperature, in the range of 220 °C to 400 ° C. This work aimed to associate the actions of the agitation speed and the temperature, in the corrosive development, by naphthenic acids, in various concentrations, by means of the Electrochemical Noise method and, after the information obtained, to create a quantitative methodology for the analysis of the naphthenic corrosion. The methodological resource used for the evolution and accomplishment of this study consisted of the use of a Potentiostat / Galvanostat to reach the data of potential and electric current and, at the beginning of these, determine the temporal fluctuations of potential and current. For this, a corrosion probe was used to connect the working and reference electrodes inserted in a solution of mineral oil and naphthenic acids into a cylindrical aluminum reactor seated on a magnetic stirrer. By means of an electric resistance and being thermally insulated, the heating of this reactor was carried out. The temperature is balanced by a PID (Proportional-Integral and Derivative) controller, connected to the electrical panel. The material analyzed during the experiments was the ASTM A335 P5 steel (5% Cr-0,5% Mo) in an oily medium (pure Vaseline), concentration $C_{\text{NAT}} = 0,0 \text{ KOH}_{\text{mg/g}}$ and at the concentrations of $C_{\text{NAT}} = 2,5 \text{ KOH}_{\text{mg/g}}$, $C_{\text{NAT}} = 8,0 \text{ KOH}_{\text{mg/g}}$ and also $C_{\text{NAT}} = 28,0 \text{ KOH}_{\text{mg/g}}$. Stirring was varied at 0, 200 and 400 rpm. Thus, a strong influence of temperature was observed in the corrosive process, such as the rate and concentration of naphthenic acids.

Keywords: Naphthenic acids. Electrochemical noise. Corrosion.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - CURVA ESPECÍFICA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO AO LONGO DO PROCESSO DE CORROSÃO POR PITE.....	21
FIGURA 2 - UNIDADE DE DESTILAÇÃO DE UMA REFINARIA DE PETRÓLEO.....	25
FIGURA 3 - PRODUTOS GERADOS POR UMA UNIDADE DE DESTILAÇÃO DE PETRÓLEO.....	26
FIGURA 4 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO ÁCIDO NAFTÊNICO.....	27
FIGURA 5 - EXEMPLOS DE ALGUMAS ESTRUTURAS QUÍMICAS DO ÁCIDO NAFTÊNICO.....	28
FIGURA 6 - DESENHO REPRESENTATIVO DO MECANISMO DA CORROSÃO NAFTÊNICA.....	31
FIGURA 7 - EM VERMELHO AS ÁREAS MAIS PROPENSAS A OCORRER CORROSÃO NAFTÊNICA EM UMA REFINARIA DE PETRÓLEO.....	32
FIGURA 8 - TAXA DE CORROSÃO VERSUS NAT, NO CASO DO FERRO CARBONO.....	35
FIGURA 9 - TAXA DE CORROSÃO VERSUS QUANTIDADE DE CARBONOS, NA CADEIA DO ÁCIDO.....	38
FIGURA 10 - APARATO ELETROQUÍMICO INSTITUÍDO EM LABORATÓRIO.....	43
FIGURA 11 – REATOR ELETROQUÍMICO ABERTO (A), MONTADO E FECHADO (B).....	44
FIGURA 12 – RESPECTIVAS POSIÇÕES DE ENTRADAS E SAÍDAS, ASSIM COMO AS CONEXÕES DOS ELETRODOS DE REFERÊNCIA E DE TRABALHO, DE UM REATOR ELETROQUÍMICO.....	45
FIGURA 13 – CONEXÕES DOS ELETRODOS DE TRABALHO E DE REFERÊNCIA E SONDA DE CORROSÃO E OS ELETRODOS A335 P5 E AISI 316, RESPECTIVAMENTE.....	47
FIGURA 14 - GALVANOSTATO/POTENCIOSTATO/ZRA (A) E TELA DO SOFTWARE DE AQUISIÇÃO DOS DADOS (B).....	52
FIGURA 15 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA METODOLOGIA DE AL-MAZEEDI E COTTIS.....	54

FIGURA 16 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS. $C_{NAT} = 0,0$ mgKOH/g; T=50 °C (1º EXPERIMENTO)...	56
FIGURA 17 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS. $C_{NAT} = 0,0$ mgKOH/g; T=100 °C (1º EXPERIMENTO)...	56
FIGURA 18 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS. $C_{NAT} = 0,0$ mgKOH/g; T=150 °C (1º EXPERIMENTO)...	57
FIGURA 19 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS. $C_{NAT} = 0,0$ mgKOH/g; T=175 °C (1º EXPERIMENTO).	57
FIGURA 20 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS. $C_{NAT} = 0,0$ mgKOH/g; T=200 °C (1º EXPERIMENTO)....	58
FIGURA 21 - TEMPERATURA (°C) VERSUS CARGA TOTAL DE REAÇÃO (C). $C_{NAT} = 0,0$ mgKOH/g (1º EXPERIMENTO).....	59
FIGURA 22 - VELOCIDADE ROTACIONAL (rpm) VERSUS TEMPERATURA (°C). $C_{NAT}=0,0$ mgKOH/g (1º EXPERIMENTO).....	60
FIGURA 23 - TEMPERATURA (°C) VERSUS CARGA TOTAL DE REAÇÃO (C). $C_{NAT} = 0,0$ mgKOH/g (2º EXPERIMENTO).....	61
FIGURA 24 - VELOCIDADE ROTACIONAL (rpm) VERSUS TEMPERATURA (°C). $C_{NAT}=0,0$ mgKOH/g (2º EXPERIMENTO).....	61
FIGURA 25 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS. $C_{NAT} = 2,5$ mgKOH/g; T=50 °C (1º EXPERIMENTO).....	62
FIGURA 26 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS. $C_{NAT} = 2,5$ mgKOH/g; T=100 °C (1º EXPERIMENTO)....	63
FIGURA 27 -RESISTÊNCIA DE RUÍDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS. $C_{NAT} = 2,5$ mgKOH/g; T=150 °C (1º EXPERIMENTO)....	63
FIGURA 28 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS. $C_{NAT} = 2,5$ mgKOH/g; T=175 °C (1º EXPERIMENTO)....	64
FIGURA 29 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS. $C_{NAT} = 2,5$ mgKOH/g; T=200 °C (1º EXPERIMENTO)....	64
FIGURA 30 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA ASTM A335 P5 APÓS EXPERIMENTO EM MEIO CORROSIVO COM NAT = 2,5 mgKOH/g COM APROXIMAÇÃO DE 500x.....	65
FIGURA 31 - TEMPERATURA (°C) VERSUS CARGA TOTAL DE REAÇÃO (C). $C_{NAT} = 2,5$ mgKOH/g (1º EXPERIMENTO).....	66
FIGURA 32 - VELOCIDADE ROTACIONAL (rpm) VERSUS TEMPERATURA (°C). $C_{NAT} = 2,5$ mgKOH/g (1º EXPERIMENTO).....	67

FIGURA 33 - TEMPERATURA (°C) VERSUS CARGA TOTAL DE REAÇÃO (C). C _{NAT} = 2,5 mgKOH/g (2º EXPERIMENTO).....	67
FIGURA 34 - VELOCIDADE ROTACIONAL (rpm) VERSUS TEMPERATURA (°C). C _{NAT} =2,5 mgKOH/g (2º EXPERIMENTO).....	68
FIGURA 35 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS. C _{NAT} = 8,0 mgKOH/g; T=50 °C (1º EXPERIMENTO).....	69
FIGURA 36 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS. C _{NAT} = 8,0 mgKOH/g; T=100 °C (1º EXPERIMENTO)....	70
FIGURA 37 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS. C _{NAT} = 8,0 mgKOH/g; T=150 °C (1º EXPERIMENTO)....	70
FIGURA 38 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS. C _{NAT} = 8,0 mgKOH/g; T=175 °C (1º EXPERIMENTO)....	71
FIGURA 39 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS. C _{NAT} = 8,0 mgKOH/g; T=200 °C (1º EXPERIMENTO)....	71
FIGURA 40 - TEMPERATURA (°C) VERSUS CARGA TOTAL DE REAÇÃO (C). C _{NAT} = 8,0 mgKOH/g (1º EXPERIMENTO).....	72
FIGURA 41 - VELOCIDADE ROTACIONAL (rpm) VERSUS CARGA TOTAL DE REAÇÃO (C). C _{NAT} =8,0 mgKOH/g (1º EXPERIMENTO).....	72
FIGURA 42 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS. C _{NAT} = 28,0 mgKOH/g; T=50 °C (1º EXPERIMENTO)....	73
FIGURA 43 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS. C _{NAT} = 28,0 mgKOH/g; T=100 °C (1º EXPERIMENTO)..	74
FIGURA 44 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS. C _{NAT} = 28,0 mgKOH/g; T=150 °C (1º EXPERIMENTO)..	74
FIGURA 45 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS. C _{NAT} = 28,0 mgKOH/g; T=175 °C (1º EXPERIMENTO)..	75
FIGURA 46 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS. C _{NAT} = 28,0 mgKOH/g; T=200 °C (1º EXPERIMENTO)..	75
FIGURA 47 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA ASTM A335 P5 EM C _{NAT} = 28,0 mgKOH/g COM APROXIMAÇÃO DE 500x.....	76
FIGURA 48 - TEMPERATURA (°C) VERSUS CARGA TOTAL DE REAÇÃO (C). C _{NAT} = 28,0 mgKOH/g (1º EXPERIMENTO).....	77
FIGURA 49 - VELOCIDADE ROTACIONAL (rpm) vERSUS CARGA TOTAL DE REAÇÃO (C). C _{NAT} =28,0 mgKOH/g (1º EXPERIMENTO).....	78

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE UM PETRÓLEO COMUM.....	24
TABELA 2 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO INOX ASTM A335 P5 (EM %)...	39
TABELA 3 - COMPOSIÇÃO NOMINAL DA LIGA DE ALUMÍNIO 6351.....	44
TABELA 4 - DIMENSÕES DOS ELETRODOS UTILIZADOS.....	47
TABELA 5 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA MISTURA DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS.....	50
TABELA 6 - RELAÇÃO % DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS E O NÚMERO DE ACIDEZ TOTAL.....	51
TABELA 7 - RELAÇÃO ENTRE CONCENTRAÇÃO E A MASSA DE ÁCIDO NAFTÊNICO.....	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI	- American Iron and Steel Institute
°API	- Grau API
ASTM	- American Society for Testing and Materials
C _{NAT}	- Concentração de Ácidos Naftênicos
GEA	- Grupo de Eletroquímica Aplicada
KOH	- Hidróxido de Potássio
KOH _{mg/g}	- Miligramas de KOH para neutralizar um grama de amostra
mm	- Milímetro
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
MME	- Método da Máxima Entropia
NAN	- Número de Acides Naftênica
NAT	- Número de Acidez Naftênica Total
PID	- Proporcional-Integral e Derivativo
RE	- Ruído Eletroquímico
RPL	- Resistência por Polarização Linear
rpm	- Rotações por minuto
SCE	- Saturated calomel electrode (eletrodo de calomelano saturado)
TRF	- Transformada Rápida de Fourier

LISTA DE SÍMBOLOS

b	- Frequência de Operação do Equipamento em Hz
B	- Coeficiente de Stearn-Geary
$^{\circ}\text{C}$	- Graus Celsius
d	- Densidade Relativa do Petróleo
σ_E	- Desvio Padrão do Potencial
σ_I	- Desvio Padrão da Corrente
ρ	- Densidade (g/cm^3)
E	- Ruído de Potencial
f	- Frequência de Eventos
Hz	- Unidade de frequência (Hertz)
I	- Ruído de Corrente (A)
K_{UOP}	- Fator de Caracterização
nA	- Nanoampère
Q	- Carga de Reação (C/cm^2)
R_p	- Resistência à Polarização
s	- Segundos
TC	- Taxa de Corrosão
t	- Tempo
V	- Volt

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 MOTIVAÇÃO.....	16
1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO.....	17
1.2.1 Objetivo geral	17
1.2.2 Objetivos específicos	17
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1 RUÍDO ELETROQUÍMICO.....	19
2.1.1 Avaliação dos sinais	20
2.2 PETRÓLEO.....	21
2.2.1 Estrutura e classificação do petróleo	22
2.2.2 Refino do petróleo	24
2.3 ÁCIDOS NAFTÊNICOS.....	26
2.4 CORROSÃO EM REFINARIAS DE PETRÓLEO.....	28
2.4.1 Corrosão por ácidos naftênicos	29
2.4.1.1 A intervenção da temperatura.....	32
2.4.1.2 A acidez dos ácidos naftênicos (NAT).....	33
2.4.1.3 A influência da velocidade do fluido.....	36
2.4.1.4 A concentração de enxofre no óleo.....	36
2.4.1.5 Tipo do ácido naftênico.....	37
2.5 CARACTERÍSTICAS DO AÇO INOX AISI 316 E DO A335 P5.....	39
2.6 O ESTADO DA ARTE.....	39
3 MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1 SISTEMA DE REAÇÃO.....	42
3.2 REATOR ELETROQUÍMICO.....	43
3.3 GÁS NITROGÊNIO (N ₂) E GÁS OXIGÊNIO (O ₂).....	45
3.4 ELETRODOS.....	46
3.4.1 Preparação dos eletrodos	48
3.5 VARIÁVEIS ESTUDADAS.....	48
3.6 CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS.....	48
3.7 TEMPERATURA.....	49
3.8 VELOCIDADE ROTACIONAL (rpm).....	49
3.9 METODOLOGIA DOS EXPERIMENTOS.....	50
3.10 MEIO REACIONAL.....	50

3.11 REGISTRO DOS DADOS OBTIDOS.....	52
3.12 AQUISIÇÃO DE DADOS.....	52
3.13 METODOLOGIA DE AL-MAZEEDI E COTTIS (2004).....	53
3.14 CÁLCULO DA CARGA DE REAÇÃO.....	54
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
4.1 ASTM A335 P5 EM ÓLEO MINERAL PURO ($C_{NAT} = 0,0$ mg KOH/g).....	55
4.2 ASTM A335 P5 EM SOLUÇÃO COM $C_{NAT} = 2,5$ mg KOH/g.....	62
4.3 ASTM A335 P5 EM SOLUÇÃO COM $C_{NAT} = 8,0$ mg KOH/g.....	68
4.4 ASTM A335 P5 EM SOLUÇÃO COM $C_{NAT} = 28,0$ mg KOH/g.....	73
5 CONCLUSÃO.....	79
REFERÊNCIAS.....	81

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

A corrosão por ácidos naftênicos é um dos temas de maior interesse na indústria de petróleo. Embora já se saiba algumas coisas sobre este fenômeno, ele ainda não está completamente compreendido. O tipo de ácido e a presença de outros constituintes no petróleo possuem influência na corrosão, assim como a temperatura e o fluxo do fluido (SLAVCHEVA; SHONE; TURNBULL, 1999).

Os ácidos naftênicos são ácidos orgânicos que estão presentes em muitos óleos crus e quase sempre são responsáveis pela acidez total do petróleo. Esta acidez é medida através do número de acidez total (NAT), que é um parâmetro de controle de processo importante.

Este tipo de corrosão não é um problema recente para as refinarias. Durante a década de 1930 este fato foi identificado nas refinarias dos Estados Unidos como um grande problema durante o processamento de óleos ácidos (SLAVCHEVA; SHONE; TURNBULL, 1999). Em 1956, foram apontadas as características do cru e as condições de processo que favorecem a corrosão por ácidos naftênicos e caminhos foram sugeridos para minimizar os danos principalmente em colunas de destilação.

Desde 1990 intensificou-se a necessidade de pesquisas nesta área, pois as refinarias estão processando uma grande quantidade de óleos crus nacionais e estrangeiros, muitos dos quais têm elevada concentração de ácidos naftênicos (SLAVCHEVA; SHONE; TURNBULL, 1999). Dessa forma, óleos crus de baixo custo começaram a ser processados em plantas construídas com aços convencionais e de baixo custo, exigindo que algumas modificações sejam feitas (SLAVCHEVA; SHONE; TURNBULL, 1999).

Sabe-se que as fontes de petróleo cru do Brasil estão entre as mais ácidas do mundo e que seu refino tem acarretado danos severos aos equipamentos. Isso se deve principalmente ao fato de que grande parte das refinarias brasileiras terem sido inicialmente projetada e construída para o processamento de petróleos importados com baixos níveis de ácidos naftênicos e que desde os anos 1980 processa-se o petróleo nacional que é mais oportuno devido à sua viabilidade econômica (GRUBER et al., 2012). Este processo corrosivo, que afeta principalmente os circuitos de temperaturas

elevadas nas refinarias de petróleo, pode acarretar em rápida perda de massa e falhas nos equipamentos (SLAVCHEVA; SHONE; TURNBULL, 1999).

O ruído eletroquímico foi escolhido para avaliação dos dados obtidos, de corrente e de potencial, experimentalmente devido ao fato de que os processos corrosivos que envolvem reações de transferência de carga geram flutuações espontâneas na corrente e no potencial. Estas flutuações podem ser detectadas e registradas em sistemas submetidos ao processo natural de corrosão através dessa técnica, que tem sido promissora para a identificação de diversos tipos de corrosão.

Desde 2010 estudos vêm sendo feitos sobre a utilização da técnica de ruído eletroquímico na corrosão naftênica no Grupo de Eletroquímica Aplicada da Universidade Federal do Paraná.

Com a realização deste trabalho espera-se confirmar com os resultados obtidos durante os experimentos laboratoriais que a aplicação da técnica do ruído eletroquímico pode ser utilizada no monitoramento da corrosão por ácidos naftênicos principalmente para o aço de baixa liga ASTM A335 P5, o qual é grandemente utilizado na maioria das refinarias, apresentando taxas de corrosão por ácidos naftênicos significativas, em que não só o aumento da temperatura, concentração dos ácidos, como também da agitação aumentam a incidência da corrosão naftênica.

1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO

1.2.1 Objetivo geral

O principal objetivo deste trabalho é o estudo do efeito da agitação no comportamento eletroquímico de aço tipo P5 em meio contendo diferentes concentrações de ácidos naftênicos sob diferentes temperaturas através da técnica de ruído eletroquímico visando evidenciar o aumento da taxa de corrosão com o incremento da concentração de ácidos naftênicos.

1.2.2 Objetivos específicos

Operacionalizar a unidade experimental de ruído eletroquímico, permitindo a simulação do processo de corrosão por ácidos naftênicos e avaliação da influência de diversas variáveis (temperatura, agitação e NAT);

Analisar o comportamento do processo corrosivo através da técnica de Al-Mazeedi e Cottis (2004) para avaliar a Resistência de Ruído e da Frequência de Eventos (f).

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

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

Avaliar o comportamento eletroquímico do aço ASTM A335 P5 em meio contendo diferentes concentrações de ácido naftênico variando a temperatura e a agitação.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 RUÍDO ELETROQUÍMICO

A metodologia sobre ruído eletroquímico é um processo que está em fase de aprimoramento para utilização em diversos problemas, vindo a surgir, dentro do campo da eletroquímica como, a título de exemplo, o sistema vem sendo aperfeiçoado em situações de acompanhamento e controle de corrosão (FÓFANO; JAMBO, 2007).

Os principais estudos a respeito de ruído eletroquímico são registrados entre os anos de 1970 a 1980, assim como, o crescimento de processos eletrônicos os quais possibilitavam a aferição, filtragem e verificação dos elementos atingidos, de corrente e potencial, decorrente dos ensaios experimentais (MANSFELD et al., 1994).

Após algum tempo de estudo, uma base teórica foi derivada para esta técnica. As informações de ruído eletroquímico, sempre que adequadamente avaliados, podem proporcionar dados acerca da perda de massa e/ou taxa de corrosão (TC), inclusive, a espécie corrosiva que acontece no processo sendo, esta última referência, um dos benefícios na aplicação desta técnica (COTTIS, 2006).

O ruído eletroquímico já é usado, em algumas técnicas de controle bem definidas, de maneira complementar, porém não traz informações sobre as espécies de corrosão as quais estejam acontecendo (MANSFELD et al., 1994).

Uma das características imprescindíveis e que são vistas, inclusive, como uma das maiores vantagens é que este mecanismo não é destrutivo sendo, no entanto, adequado, como citado num parágrafo acima, na inspeção de corrosão, devido ao fato de não haver a necessidade de utilização de qualquer sinal externo, isto é, sem uso de corrente ou potencial no sistema para alcançar as informações experimentais (MANSFELD et al., 1994).

Os ruídos eletroquímicos são oscilações de potencial e corrente produzidas, espontaneamente, através de reações eletroquímicas. A avaliação dos sinais gerados compõe o método de ruído eletroquímico. Esta técnica é considerada sensível, devido às medições dos parâmetros serem realizadas em circuito aberto mostrando, desta forma, dados oriundos do processo natural da corrosão, dispensando o emprego de sinais externos para o estudo das reações do sistema (FÓFANO; JAMBO, 2007).

O ruído pode ser proveniente de diversos fenômenos da corrosão, entretanto mostra propriedades diferentes, isto porque a corrosão pode acontecer por diferentes

meios, sendo um fenômeno local ou generalizado. Dos mecanismos fundamentais os quais podem produzir os ruídos, têm-se corrosão uniforme; corrosão microbiológica; por desprendimento de hidrogênio; por desenvolvimento de pites; por nucleação; dentre outros (FÓFANO; JAMBO, 2007).

2.1.1 Avaliação dos sinais

Há três formas que podem ser aplicadas para analisar as respostas adquiridas pelo emprego do processo de ruído eletroquímico as quais são: a avaliação estatística, da leitura digital no domínio do tempo e a avaliação no domínio da frequência (DOMINGUES, 2010).

No que se refere à análise estatística, pode-se afirmar que é uma maneira ágil e, parcialmente, mais fácil de qualificar o ruído eletroquímico. Numa das técnicas, somente se utiliza do desvio padrão dos dados obtidos de corrente e potencial para presumir a resistência ao deslocamento de carga (R_p), a resistência à polarização linear (FÓFANO; JAMBO, 2007).

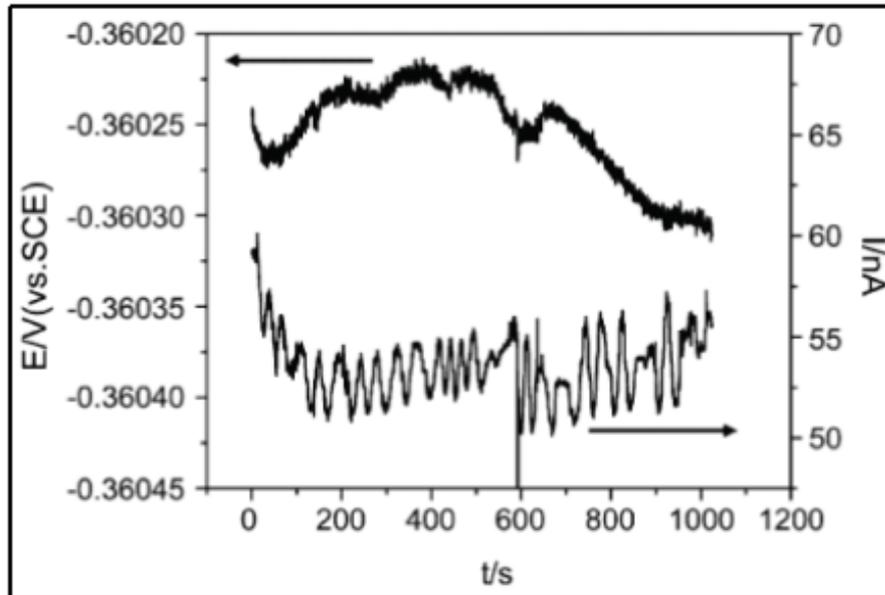
$$\frac{\sigma_E}{\sigma_I} = R_p \quad (1)$$

Sendo σ_E o desvio padrão dos dados de potencial e σ_I o desvio padrão dos dados de corrente.

Quando a corrosão uniforme é prevaiente nos meios, este procedimento de avaliação é mais concreto podendo ser equiparado às informações relativas adquiridas através do método de resistência por polarização linear (RPL). Entretanto, em situações as quais a corrosão dominante é localizada, os resultados de corrente e potencial são maiores, ao assemelhar-se aos dados de RPL (FÓFANO; JAMBO, 2007).

É possível apresentar as informações alcançadas de potencial e corrente em domínio do tempo, como mostra a FIGURA 1 a qual os picos de potencial e corrente podem estar associados às técnicas que acontecem no decurso da ruptura e desenvolvimento do filme de passivação no decorrer do regime de corrosão localizada.

FIGURA 1 - CURVA ESPECÍFICA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO AO LONGO DO PROCESSO DE CORROSÃO POR PITE.



FONTE: FÓFANO; JAMBO (2007).

Na técnica de avaliação no domínio da frequência, atua-se com a Transformada Rápida de Fourier (TRF) e o Método da Máxima Entropia (MME) para modificar os dados obtidos de corrente e potencial para o domínio da frequência. A TRF é, comumente, usada para analisar ocorrências de corrosão por célula oclusa, contudo o MME ainda é, raramente, aplicado para análises de corrosão (FÓFANO; JAMBO, 2007).

2.2 PETRÓLEO

De princípio fóssil, o petróleo é fruto da decomposição de vegetais e animais. Este material orgânico é substanciado por organismos vivos sendo armazenado e aglomerado em bacias sedimentárias (CAMPOS, 2005). As etapas que englobam a constituição do petróleo são: a diagênese, a catagênese, a metagênese e metamorfismo (TISSOT; WELTA, 1984).

- A diagênese é a fase à qual dar-se-á o início à transformação bioquímica das substâncias orgânicas formando o metano biogênico. Com a elevação da temperatura e da pressão, a matéria orgânica é transformada em querogênio sendo caracterizada por sua estrutura amorfa contendo, como elementos, o Carbono (C), o Hidrogênio (H) e o Oxigênio (O).

- A catagênese é a etapa de formação, em grandes volumes, do óleo cru, ou seja, de hidrocarboneto líquido devido à alteração do querogênio, às altas pressões como, também, à geração de gás. No decorrer desta fase, as moléculas maiores irão fragmentar em moléculas menores e mais elementares, ou seja, ocorre o craqueamento.
- A metagênese é o estágio final de composição do óleo cru e do querogênio produzindo gás natural leve, especificamente, na forma de metano e o resíduo formado, neste caso, o carbono, é resignado na rocha-fonte.
- O metamorfismo causa a degradação do hidrocarboneto gerado restando, apenas, o grafite, o gás carbônico e alguns vestígios de gás metano (NEIVA, 1993).

Estas fases de desenvolvimento do petróleo, citadas anteriormente, acontecem de maneira similar em quaisquer rochas em formação, porém os padrões físico-químicos desta criação como, por exemplo, a temperatura, o tempo e a natureza da matéria orgânica são parâmetros que motivam a espécie de óleo gerado, podendo seus componentes, apresentarem-se em variadas quantidades e propriedades bem divergentes. Com estas distinções quanto às proporções e características, têm-se óleos distintos no que se refere à cor, acidez, viscosidade, teor de enxofre, dentre outras (TISSOT; WELTA, 1984).

2.2.1 Estrutura e classificação do petróleo

Muitos métodos são utilizados para definir o processo de caracterização dos petróleos, porém existem dois métodos mais importantes que são (GUTZEIT, 2006):

- Grau API;
- Fator de caracterização K_{UOP} .

O grau API define os petróleos em termos de peso por unidade de volume. O grau API é uma medida importante pelo fato de o petróleo bruto ser vendido com base em volume entregue. O grau API é obtido a partir da densidade específica do óleo cru (GUTZEIT, 2006):

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d_{15,6/15,6}} - 131,5 \quad (2)$$

Onde $d_{15,6/15,6}$ é a densidade relativa do petróleo a 15,6 °C referido à água a 15,6 °C.

O grau API para vários tipos de petróleo normalmente varia de 12 a 43. Em comparação a água possui grau API de 10. As seguintes designações são comumente aplicadas aos petróleos dependendo do °API (GUTZEIT, 2006):

- Petróleos com °API acima de 30 são conhecidos como petróleos leves;
- Os que possuem °API de 20 a 30 são chamados de petróleos médios;
- Já os que possuem °API abaixo de 20 são conhecidos como petróleos pesados.

O Fator de caracterização K_{UOP} é usado para definir os petróleos em termos de espécies predominantes de hidrocarbonetos e são de interesse do ponto de vista do processamento. Ele é obtido a partir da densidade específica e do ponto médio de ebulição do petróleo (GUTZEIT, 2006).

$$K_{UOP} = \frac{T_{BP}^{1/3}}{d_{15,6/15,6}} \quad (3)$$

Onde $T_{BP}^{1/3}$ é o ponto de ebulição médio.

O Fator de caracterização K_{UOP} varia de 10 a 13 e a sua classificação é de (GUTZEIT, 2006):

- De 12,5 a 13 caracteriza um petróleo que contém espécies parafínicas;
- De 11,5 a 12,5 caracteriza um petróleo que contém espécies aromáticas;
- De 11 a 11,5 caracteriza um petróleo que contém espécies naftênicas;
- Já abaixo de 11 é considerado um petróleo que contém espécies asfálticas.

Anterior ao processo de refinação, o petróleo é denominado como óleo cru sendo composto, substancialmente, por hidrocarbonetos, bem como, é constituído por quantidades significativas de oxigênio, nitrogênio, enxofre e alguns metais (QING, 2010).

Diante da composição química do petróleo, são tidos como contaminantes os constituintes compostos pelas seguintes substâncias, o oxigênio, o nitrogênio, o enxofre e os metais podendo ser considerados como compostos oxigenados, compostos nitrogenados, compostos sulfurados e compostos metálicos, respectivamente. Além das resinas e asfaltenos que são constituintes formados por grandes moléculas, com alta ligação carbono-hidrogênio e a presença dos elementos destacados neste parágrafo (GARCIA et al., 2001).

Na sequência é exposta, na TABELA 1, a composição química de um petróleo típico:

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE UM PETRÓLEO COMUM.

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

FONTES: Adaptado de QING, 2010.

É relevante ressaltar que o enxofre é a terceira substância existente, em grande quantidade, no petróleo. O elemento químico encontra-se presente no petróleo na forma de gás sulfídrico, sulfetos, polissulfetos, dentre outras (QING, 2011).

2.2.2 Refino do petróleo

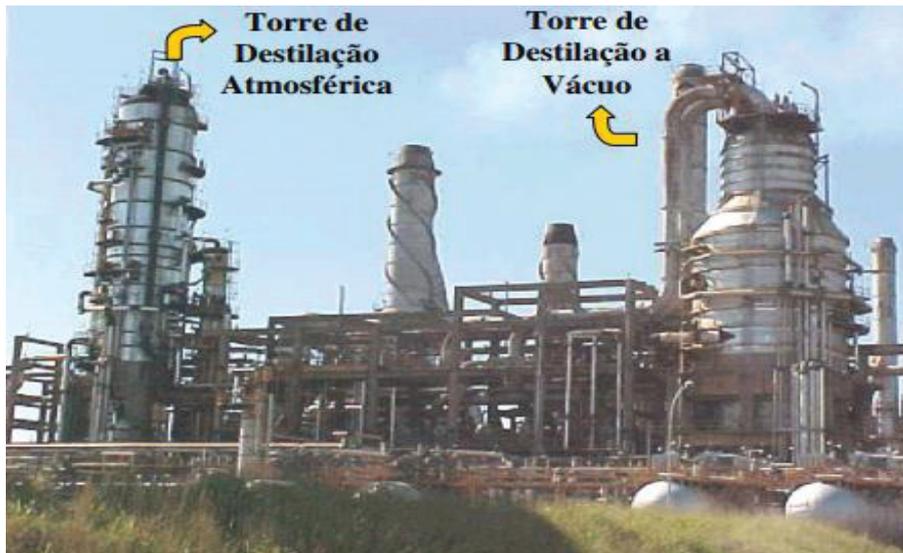
Devido ao óleo cru não apresentar muita aplicabilidade lucrativa, é preciso proceder com o refino do petróleo. O processo do refino está relacionado à fragmentação do óleo bruto, em inúmeras partes, adicionando maiores serventias quanto aos produtos finais obtidos. Por via destes métodos de separação, assim, acabam sendo, simplesmente, comercializados (CARDOSO, 2005).

A técnica de refino aplicada é bastante complexa abrangendo a passagem do óleo por várias fases em unidades de fracionamento, transformação e tratamento sendo, estas, caracterizadas como etapas imprescindíveis ao refino do petróleo. Quanto à organização da repartição do processamento do petróleo, decorre da espécie de óleo a ser tratado e do produto final objetivado (CARDOSO, 2005).

Um dos processos essenciais de separação do petróleo é a destilação que se baseia, na vaporização e decorrente condensação, por causa dos efeitos da temperatura e da pressão sobre os elementos os quais constituem o óleo cru, ou seja, o petróleo, isto tudo fundamentado na distinção de seus pontos de ebulição podendo o processo ser realizado em diversas etapas e em diferentes graus de pressões a depender do objetivo a

alcançar. Deste modo, o método de separação pode ocorrer por destilação atmosférica e por destilação a vácuo quando se refere a uma repartição de destilação de petróleo cru (ALVISI; LINS, 2011). A FIGURA 2 apresenta as torres de destilação atmosférica e a vácuo, de uma estação de refino da Petrobrás, como segue abaixo:

FIGURA 2 - UNIDADE DE DESTILAÇÃO DE UMA REFINARIA DE PETRÓLEO.



FONTE: BARQUETTE (2008). Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/11898/11898_11.PDF>. Acesso em: 28 nov. 2017.

Na destilação atmosférica, a etapa física de separação é fundamentada na distinção entre os pontos de ebulição dos constituintes presentes num composto líquido. Devido os pontos de ebulição dos hidrocarbonetos existentes na mistura do petróleo, elevar com suas massas moleculares, ao se oscilarem as condições de aquecimento do petróleo, são prováveis evaporarem-se compostos leves, medianos e pesados que, ao se liquefazer, podem ser desprendidos. Nesta técnica, acontece, também, a geração de um resíduo, extremamente, pesado o qual diante dos parâmetros físicos, temperatura e pressão, não se vaporiza no método de destilação atmosférica. Por esta razão, há a necessidade de subjugar estes vestígios num outro sistema de separação designado de destilação a vácuo (LUCCHESI, 2010).

Já na destilação a vácuo, as frações adquiridas são submetidas a menores pressões comparadas à da destilação atmosférica, numa torre de fragmentação. Isto ocasiona frações mais densas entrarem em ebulição a temperaturas mais reduzidas que o seu ponto de ebulição e, desta forma, previne-se que suas moléculas de cadeias mais longas se rompam (DETTMAN; LI; WICKRAMASINGHE, 2010).

Independente de qual seja a estrutura de refino presente, irá existir a unidade de destilação de petróleo sendo considerado o processo principal, a partir do qual os outros são abastecidos. E é, justamente, nestas etapas, que se obtém um maior índice de registros de estragos, via corrosão, por ácidos naftênicos, especificamente, nas colunas da unidade de destilação atmosférica, tal como, nas tubulações de saída do processo, por causa das elevadas temperaturas de execução (CARDOSO, 2005). A FIGURA 3 apresenta de uma forma geral, os principais produtos obtidos através do processamento numa unidade de destilação de petróleo.

FIGURA 3 - PRODUTOS GERADOS POR UMA UNIDADE DE DESTILAÇÃO DE PETRÓLEO.



FONTE: BARQUETTE (2008). Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/11898/11898_11.PDF>. Acesso em: 28 nov. 2017.

2.3 ÁCIDOS NAFTÊNICOS

Entre as diversas adversidades com corrosão, em unidades de refinarias de petróleo, tem-se a identificada corrosão naftênica, ocasionada pela intensificação do ácido naftênico a elevadas temperaturas, no decorrer do processamento de refino do petróleo (GRUBER et al., 2012).

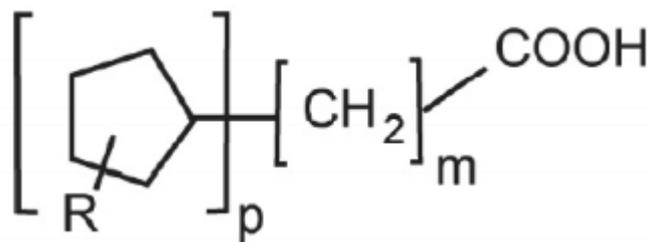
No decorrer da produção do petróleo, a existência de ácidos carboxílicos no óleo compreendendo, também, os ácidos naftênicos são decorrentes da deterioração térmica ou da biodegradação bacteriana. A deterioração acontece através do ataque, preferencialmente, da cadeia parafínica derivando em compostos, de cadeia mais curta, contendo anéis aromáticos e naftênicos (CLEMENTE, 2005).

Em diversas localidades do mundo, estes ácidos, citados no parágrafo anterior, fazem-se presentes em inúmeros óleos crus tendo, como exemplos, os óleos oriundos da China, Califórnia, Rússia e do Leste Europeu. As fontes de petróleo da América do

Sul estão entre as mais ácidas do mundo abrangendo, também, o óleo brasileiro (SLAVCHEVA; SHONE; TURNBULL, 1999).

Os ácidos naftênicos são designados como ácidos carboxílicos podendo ser acíclicos ou cicloalifáticos alquil-substituídos (CAMPOS, 2005). Na FIGURA 4, é apresentada uma maneira de demonstrar a forma estrutural do ácido naftênico a qual m constitui a quantidade de unidades de CH_2 , p é a quantia de anéis e R a cadeia alquílica associada ao anel (KIRK-OTHMER, 1984).

FIGURA 4 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO ÁCIDO NAFTÊNICO.



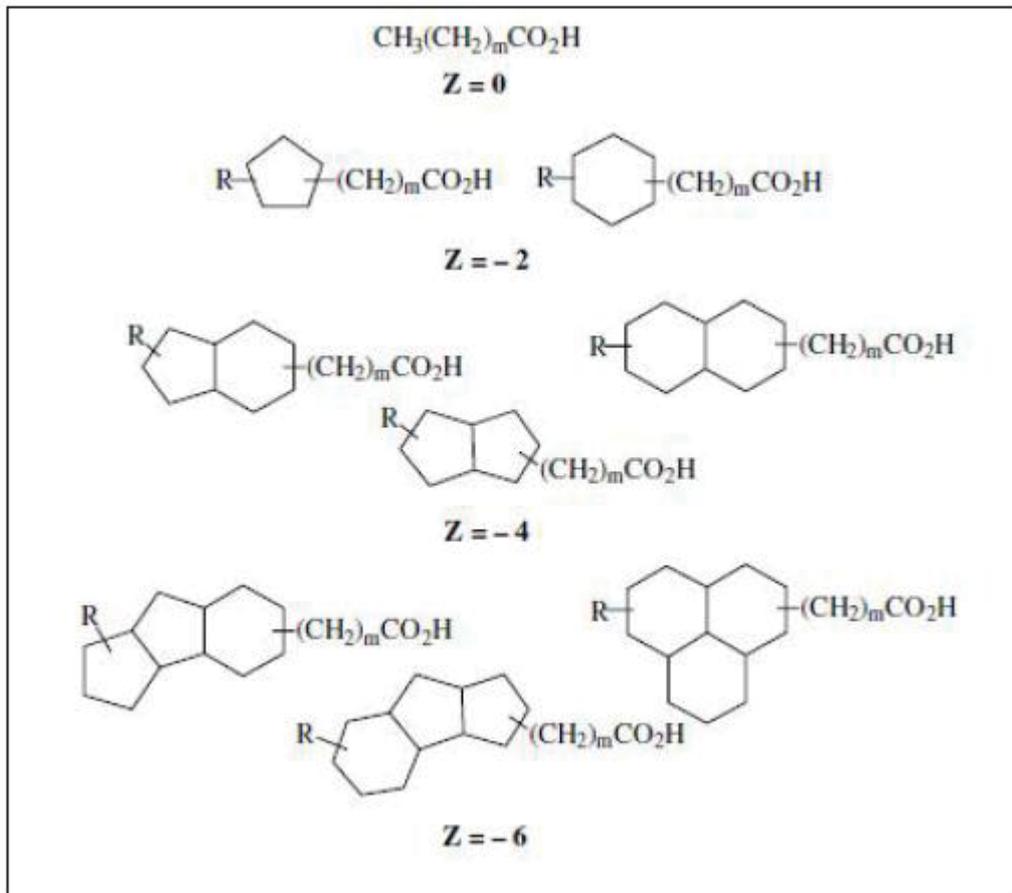
FONTE: KIRK-OTHMER (1984).

O ácido naftênico possui, também, como fórmula geral, $\text{R}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ o qual o R é, comumente, um anel de ciclopentano sendo, sua fórmula prática, $\text{C}_n\text{H}_{2n+z}\text{O}_2$ em que n especifica a quantidade de carbonos e z é o zero ou um algarismo negativo, sempre inteiro. O número de z caracteriza a escassez de hidrogênio no composto, consequência do desenvolvimento do anel e, seu valor integral, fracionado por dois, fornece a quantidade de anéis da composição. Estes anéis podem ser combinados ou ligados por meio de uma conexão (CLEMENTE, 2005).

De acordo com o número de anéis, na estrutura do ácido naftênico, o mesmo pode classificar-se como, bicíclicos ($12 < n < 20$), tricíclicos ($n > 20$), policíclicos e, por conseguinte, apresentam maior peso molecular. Este ácido tem temperatura de ebulição oscilando entre 177°C e 343°C (CAMPOS, 2005). Notam-se, alguns arranjos químicos de ácidos naftênicos, conforme a FIGURA 5.

O ácido naftênico está incluso em inúmeras porções oriundas do processo de destilação do óleo cru como, por exemplo, óleos lubrificantes leves, querosene, naftas pesadas e gasóleo (JAYARAMAN; SINGH; LEFEBVRE, 1986).

FIGURA 5 - EXEMPLOS DE ALGUMAS ESTRUTURAS QUÍMICAS DO ÁCIDO NAFTÊNICO.



FORNE: CLEMENTE (2005).

2.4 CORROSÃO EM REFINARIAS DE PETRÓLEO

Em várias regiões de uma planta de refinaria de petróleo, pode ser encontrada a corrosão sendo, também, divergentes as razões para tal fenômeno. Os possíveis tipos de corrosão os quais podem acontecer tanto internos, ou seja, no interior das unidades de destilação, quanto externos, respectivamente, no decorrer do processo de refino, são (FERREIRA et al., 2002):

Quanto à corrosão interna:

- Corrosão por via da hidrólise de cloretos: acontece na bateria de pré-calefação, ou seja, durante o processo da destilação e na extremidade das torres;
- Corrosão sob tensão do aço inox, série 300, por cloretos do óleo: pode ser motivada pela temperatura, pelas propriedades do aço inox e pelo volume de cloretos;

- Corrosão por composições de enxofre: ocasionada por compostos de enxofre formados pelo processo de destilação, nas correntes de vestígio de vácuo;
- Corrosão pela soda: é devido o excesso de soda que, por ventura, há corrosão perante tensão no aço carbono;
- Corrosão através do inibidor de corrosão: pode intensificar a corrosão, na ocasião em que o inibidor é inoculado à elevadas concentrações;
- Corrosão por composições de enxofre, no decorrer do craqueamento térmico: compostos de enxofre podem gerar corrosão, conforme o material do equipamento;
- Empolamento por hidrogênio: quando ocorre o alojamento nas extremidades das trincas, por compostos de hidrogênio, os quais se deslocam para o interior do metal;
- Corrosão por ácidos naftênicos: compostos de ácidos naftênicos, integrantes do óleo, resultam em grandes danos às unidades de destilação.

Quanto à corrosão externa:

- Corrosão atmosférica: provocada por substâncias poluentes, condições climáticas, umidade relativa, dentre outras razões;
- Corrosão sob isolamento no aço carbono: acontece nas linhas de gás de combustível e no recipiente de sal para retirada de água e diesel;
- Corrosão sob tensão do aço inox, série 300, por cloretos de isolamento: estimulada pelo isolamento com elevado teor de cloretos e/ou reduzido teor de silicatos, por temperaturas superiores a 80 °C, água e oxigênio e por aço inox de tensão remanescente (FERREIRA et al., 2002).

2.4.1 Corrosão por ácidos naftênicos

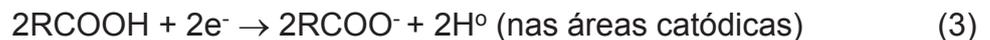
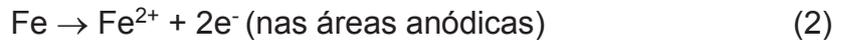
Devido à influência de muitos fatores à corrosão, este fenômeno quando causado por ácidos naftênicos não é, integralmente, entendido e a intervenção entre os mesmos é, excessivamente, complexa. Das inúmeras causas que podem motivar a ocorrência da corrosão e, suas respectivas taxas, por ácidos naftênicos são, por exemplo, a intervenção da temperatura, a espécie do óleo cru, os variados ácidos os quais terminam provocando a completa acidez do óleo, a concentração de nitrogênio e

enxofre no óleo, a aceleração do fluido, o tempo e a metalurgia dos materiais (WU et al., 2004).

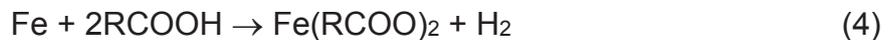
A corrosão por ácidos naftênicos tem o seu mecanismo baseado em 4 principais etapas que são:

- 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.

R como já dito anteriormente, é o radical naftênico, e as reações parciais que acontecem durante a corrosão naftênica são representadas por:



Já a reação global obtida no processo com a presença de enxofre reativo é descrita tipicamente pelas reações (SLAVCHEVA et al., 1999):



O ácido naftênico tende a dissociar-se em RCOO^- e H^+ e reagir com a liga metálica causando a corrosão (MEDVEDEVA, 2000). O resultado entre a reação do ácido naftênico e o ferro da liga, que pode ser visto na reação (4), em que se tem a formação do naftenato de ferro. Estes óxidos embora possam formar algum tipo de filme protetor, são considerados solúveis no óleo e são facilmente removidos da superfície metálica caso haja turbulência ou velocidade do fluido, expondo o metal a um novo ataque ácido (KANE et al., 2002).

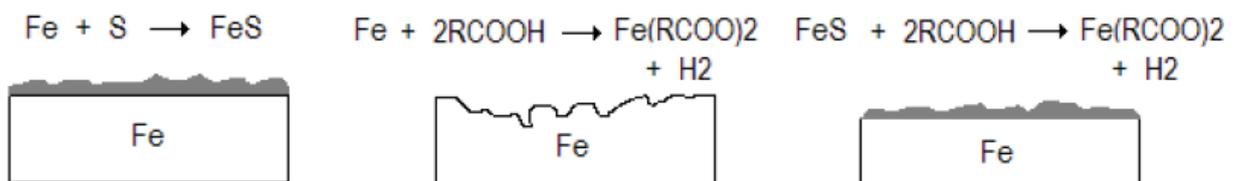
Quando existe a presença de enxofre reativo há a formação de sulfeto de hidrogênio (H_2S) que reage com o ferro formando sulfeto de ferro, que pode ser observado na reação (5). Dependendo da concentração de enxofre, estes compostos oferecem um grau limite de proteção contra a corrosão ou até mesmo causar uma corrosão adicional (YÉPEZ, 2005; LAREDO, 2004). Esta proteção ocorre pela pseudo-

passivação promovida por filmes de óxidos de sulfetos na superfície metálica (KANE et al., 2002).

Na reação (6) pode-se observar que o sulfeto de hidrogênio irá reagir com o naftenato de ferro formado na reação (4), e assim regenerando o ácido naftênico e deixando-o livre para atacar novamente.

A FIGURA 6 mostra a formação do filme de FeS sobre a superfície do metal durante o processo de corrosão. Dependendo da concentração do enxofre, o filme formado pode agir como uma camada passivante, impedindo a reação do metal com o meio, mas há casos em que a presença de enxofre em determinadas concentrações podem acabar aumentando a reatividade do ácido naftênico e causando uma taxa de corrosão maior (HASS, 2014).

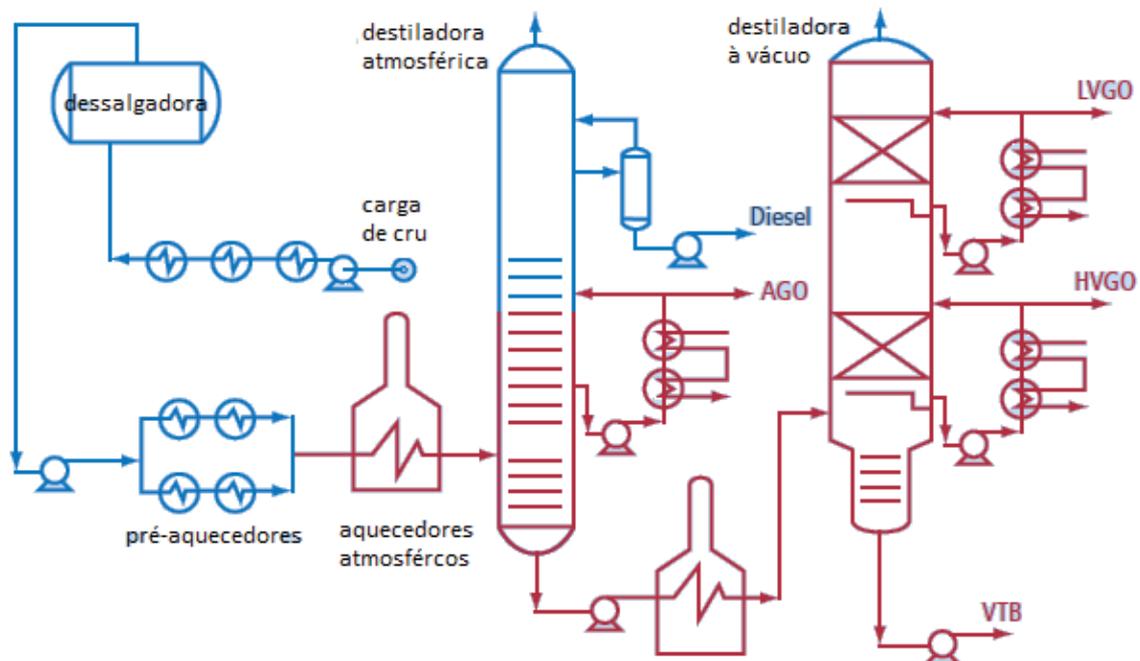
FIGURA 6 - DESENHO REPRESENTATIVO DO MECANISMO DA CORROSÃO NAFTÊNICA.



FONTE: KANE et al. (2002).

A corrosão por ácidos naftênicos ocorre principalmente nas refinarias de petróleo em destiladoras à vácuo, como também em tubos de fornos, curvas, linhas de transferência, casco e pratos da coluna de destilação atmosférica. 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. Os locais onde esse tipo de corrosão tem mais propensão a ocorrer podem ser observados na FIGURA 7.

FIGURA 7 – EM VERMELHO AS ÁREAS MAIS PROPENSAS A OCORRER CORROSÃO NAFTÊNICA EM UMA REFINARIA DE PETRÓLEO.



FONTE: BAKER HUGHES (2010).

2.4.1.1 A intervenção da temperatura

São nas unidades de destilação a cru e a vácuo que existem os pontos de grande acontecimento no que se refere à corrosão por ácidos naftênicos e acontece, em menores frequências, nas unidades de processamento térmico e de craqueamento catalítico. Este fato se deve às elevadas temperaturas, das atividades, nestas unidades operacionais (LAREDO et al., 2004).

O material da base da coluna, de destilação atmosférica, o qual processa o óleo é o causador, em maioria, por esta espécie de corrosão (PAIVA; COBUCCI, 2007).

Em se tratando da ação da temperatura, a corrosão por ácidos naftênicos sucede nos aços de baixa liga, aços carbono, aços inoxidáveis martensíticos e austeníticos, no intervalo de temperatura de 220 °C a 400 °C, que caracteriza a temperatura de fervura do ácido naftênico (SLAVCHEVA; SHONE; TURNBULL, 1999).

Já em temperaturas menores a 200 °C, a corrosão não é considerada relevante, não desconsiderando a possibilidade da existência, deste fenômeno, em menores temperaturas dependendo das circunstâncias do meio. Algumas pesquisas constataram o aumento corrosivo de porções ácidas de querosene, em temperaturas menores a 200 °C. Particularmente, a corrosão por ácido naftênico não é apresentada,

em colunas de destilação atmosférica, em frações mais leves do que o diesel, logo, nestas condições, são consideradas como corrosão naftênica à temperaturas baixas (GROYSMAN et al., 2007).

O crescimento da taxa corrosiva ocorre com a elevação da temperatura. Os ácidos evaporam-se, parcialmente, com temperaturas superiores a 260 °C, a depender da espécie do óleo processado e da pressão. Esta evaporação minimiza o volume de ácido no meio líquido, mas, em contrapartida, há um aumento na tendência de corrosão por causa do aumento da temperatura (LAREDO et al., 2004).

A propensão é que estes ácidos comecem a se deteriorar, à proporção que aumenta a temperatura, aproximadamente, a 400 °C. A corrosão alcança um máximo a 370 °C e, depois da deterioração, os ácidos se convertem às substâncias neutras (SLAVCHEVA; SHONE; TURNBULL, 1999).

Admite-se que o crescimento na taxa de corrosão, em temperaturas maiores do que 380 °C seja pela ocorrência da participação de elementos de enxofre presentes no óleo os quais se transfiguram corrosivos nestes estados de operação (YÉPEZ, 2005).

Na mudança de fase do ácido, liquefazendo-se sobre o metal, a ação corrosiva é aparentemente, mais acentuada produzindo sulcos característicos que diferencia esta espécie de corrosão, da ação sulfúrica, à elevadas temperaturas. Isto evidencia que a corrosão é mais expressa em temperaturas um tanto menores ao ponto de condensação do ácido (LAREDO et al., 2004).

2.4.1.2 A acidez dos ácidos naftênicos (NAT)

Há outro critério muito importante quando se trata sobre corrosão naftênica. Os ácidos naftênicos são os responsáveis pela acidez total do petróleo. A medição de acidez total do petróleo é feita através da solubilidade de uma porção do óleo em um solvente, em sequência, titulada por uma solução alcoólica de hidróxido até atingir a neutralização das amostras de ácidos. Em outras palavras, é a relação da quantidade de hidróxido de potássio (KOH), em miligramas, absorvidos para neutralizar os ácidos, por grama de óleo tratado, ou seja, titulado ($\text{KOH}_{\text{mg}}/\text{óleo}_{\text{g}}$) (SLAVCHEVA; SHONE; TURNBULL, 1999). Esta condição final é designada de Número de Acidez Total (NAT) ou Número de Neutralização (NN).

Os meios para definir a quantidade total de acidez do óleo obedecem às normas ASTM D-664 e a ASTM D-974. Os dois procedimentos, tanto da ASTM D-664 que trata

de técnicas potenciométricas, quanto da ASTM D-974 que trata de técnicas colorimétricas, determinam a quantidade das várias espécies de ácidos presentes na amostra podendo ser ácidos inorgânicos, graxos ou naftênicos. A técnica potenciométrica aponta valores, de 30% a 80%, maiores do que a técnica colorimétrica (SLAVCHEVA; SHONE; TURNBULL, 1999).

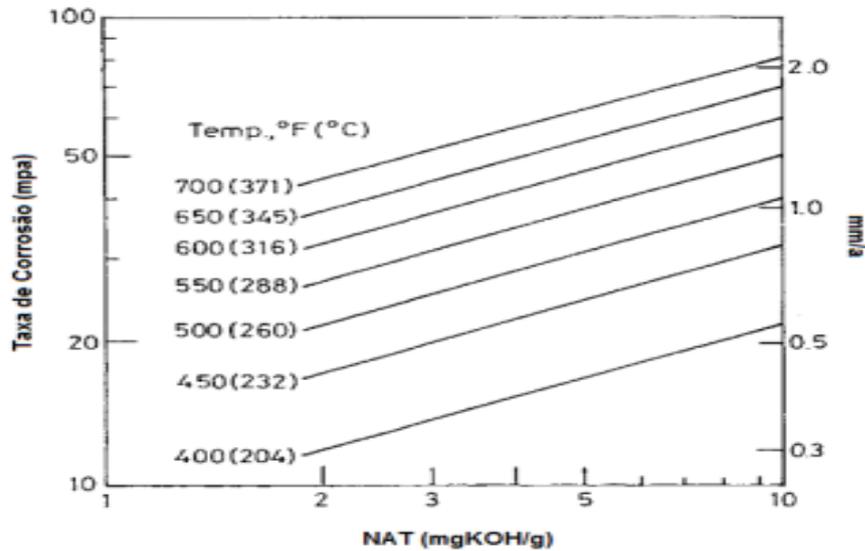
No caso do petróleo, é observado ácido com resultados de NAT a 0,5 KOH_{mg}/óleo cru_g (DERUNGS, 1956). Nesta faixa de NAT, existem situações de corrosão por ácidos naftênicos, de acordo com a temperatura de execução decorrente da vaporização dos ácidos naftênicos e consecutiva condensação sobre a face exterior do equipamento (LAREDO et al., 2004).

De acordo com Jayaraman; Singh; Lefebvre (1986), algumas variedades de petróleo possuem a intensificação do ácido naftênico, em NAT, na faixa de 0,3 KOH_{mg}/óleo cru_g. A Refinaria de Paulínia (Replan) registrou ocorrências de corrosão naftênica nestas circunstâncias (PAIVA; COBUCCI, 2007).

No entanto, a corrosão naftênica é mais expressa em valores entre 1,5 a 2,0 KOH_{mg}/óleo cru_g. Superior a 1,5 KOH_{mg}/óleo cru_g, a taxa de corrosão, comumente, varia de forma linear com o NAT podendo existir exceções (SLAVCHEVA; SHONE; TURNBULL, 1999).

Inúmeros estudos tentam associar a taxa de corrosão com valores do NAT. Estas pesquisas indicam que o crescimento do valor do NAT causa uma expansão na taxa de corrosão, segundo mostrado na FIGURA 8, para as ligas do sistema de ferro-carbono (SLAVCHEVA; SHONE; TURNBULL, 1999).

FIGURA 8 - TAXA DE CORROSÃO VERSUS NAT, NO CASO DO FERRO CARBONO.



FONTE: SLAVCHEVA; SHONE; TURNBULL (1999).

Conforme já dito, o mecanismo para definir o valor total de acidez do óleo acaba por medir a acidez de vários outros ácidos, existentes na amostra. Desta forma, torna-se mais complexo relacionar a taxa de corrosão, por ácidos naftênicos, e o NAT (SLAVCHEVA; SHONE; TURNBULL, 1999).

Haja vista, a Petrobrás instituiu um procedimento técnico para estabelecer o Número de Acidez Naftênica (NAN) sendo o valor definido por via da Equação 7, a seguir (BRASIL, 2014):

$$NAN = \frac{2 C_T \cdot IAT_{NA}}{1000 W} \quad (7)$$

Sendo C_T a concentração total mássica dos ácidos naftênicos, IAT_{NA} o número total de acidez da amostra utilizada como padrão e W a massa da amostra.

Esta metodologia constituída representa a extração, por absorção, dos ácidos naftênicos existentes na amostra, seguida da quantidade do extrato, através de espectroscopia de infravermelho (HASS et al., 2014).

2.4.1.3 A influência da agitação

A agitação é outro aspecto que intervém na corrosão naftênica. Sabe-se que o resultado da reação do ataque naftênico, em óleo, é bastante solúvel e existindo a incidência de fluxo no sistema, ou seja, havendo o escoamento, este material resultante é retirado, com facilidade, da superfície do metal retornando-a homogênea e livre de algum filme de proteção o qual venha a ser produzido (WU et al., 2004).

Na realidade, as ações da velocidade e da agitação transformam a corrosão por ácidos naftênicos mais grave, em regiões de elevada turbulência como, por exemplo, bombas, derivações e cotovelos. Grandes velocidades e agitações podem acelerar esta espécie corrosiva, entretanto, o efeito não é acentuado nas tubulações os quais transportam as substâncias líquidas, nem tão pouco, pronunciado nos trocadores de calor e em colunas de destilação. De fato, a velocidade tem uma influência significativa na corrosão, de linhas de transferência e tubos de forno, por causa da agitação estimulada, por via do fluxo bifásico, líquido e vapor (SLAVCHEVA; SHONE; TURNBULL, 1998).

2.4.1.4 A concentração de enxofre no óleo

O volume total de enxofre existente no óleo cru não interfere na sua reação, no entanto, o enxofre presente pode atuar como inibidor, catalisador ou, inclusive, ser inativo em meio à corrosão naftênica (KANE; CAYARD, 2002).

Em relação à composição, a presença de enxofre nos óleos processados interfere na natureza e na extensão do processo corrosivo. Seus teores podem ser baixos (< 0,5%) ou extremamente altos (> 1%, até 6%), sendo o petróleo nomeado como *sweet* e *sour*, respectivamente. Este elemento está presente em diversas formas como compostos corrosivos, sulfetos e dissulfetos alifáticos conhecidos como compostos de enxofre reativo, ou como compostos não corrosivos, como os tiofenos e compostos cíclicos, também conhecidos como compostos de enxofre não reativo (SLAVCHEVA; SHONE; TURNBULL, 1998).

Alguns compostos de enxofre se decompõem em H₂S em temperaturas acima de 260 °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, qual se torna protetor e reduz a taxa de corrosão naftênica com teor de enxofre no óleo de 2 a 3%. Concentrações menores de

enxofre não garantem cobertura uniforme da superfície metálica pelo filme protetor e concentrações superiores fornecem H_2S para reação com o naftanato de ferro, regenerando o ácido naftênico e catalisando as reações de corrosão (SPEIGHT, 2014).

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 (SPEIGHT, 2014).

2.4.1.5 Tipo do ácido naftênico

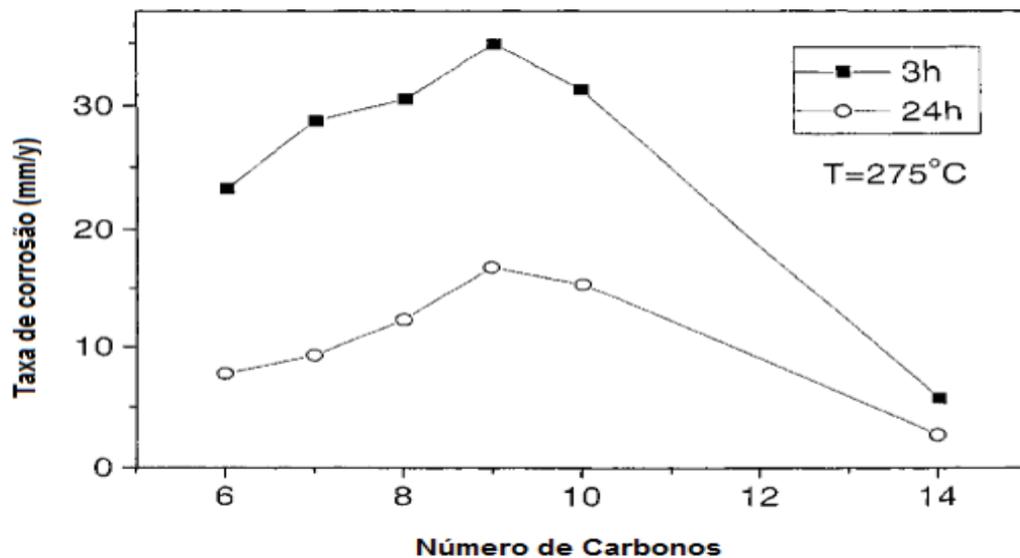
Em instrumentos que processam o óleo cru, a corrosão ácida, normalmente, acontece em NAT acima de $0,5 \text{ KOH}_{\text{mg}}/\text{óleo cru}_g$, mas uma pesquisa feita com óleos crus, oriundos da Nigéria e Indonésia, apontaram uma corrosão mais intensa destes óleos, com NAT inferior a $0,5 \text{ KOH}_{\text{mg}}/\text{óleo cru}_g$ (JAYARAMAN; SINGH; LEFEBVRE, 1986).

Isto pode ser justificado observando que a corrosão não é causada somente pela total concentração dos ácidos, mas pela espécie de ácido, contida no óleo, a qual pode causar forte intervenção na taxa corrosiva (KANE; CAYARD, 2002).

Modificações importantes na taxa de corrosão podem acontecer com dados do NAT idênticos, porém com espécies diferentes quanto à estrutura química dos ácidos. O argumento para este fato, leva em conta e em particular, a acidez de um determinado tipo de ácido naftênico. Em contrapartida, estudos afirmam que a variedade da espécie do ácido, não afeta na completa acidez do óleo (GROYSMAN et al., 2007).

A correspondência entre a taxa de corrosão e a quantidade de carbonos é apresentada na FIGURA 9, para o aço carbono em meio de óleo mineral, nas seguintes condições: concentração do ácido = $0,25 \text{ mol/L}$, temperatura = $275 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de duração = 3 horas e 24 horas (SLAVCHEVA; SHONE; TURNBULL, 1998).

FIGURA 9 - TAXA DE CORROSÃO VERSUS QUANTIDADE DE CARBONOS, NA CADEIA DO ÁCIDO.



FONTE: SLAVCHEVA; SHONE; TURNBULL (1998).

Em um dos seus estudos, Babaian-Kibala et al. (1993), contestou a ideia de correlacionar o NAT, de diferentes tipos de óleos, com a massa molecular, de cada espécie de ácido naftênico, existente na amostra.

Já Slavcheva, Shone e Turnbull (1998) apresentaram que os dados do NAT, para igual concentração, de apenas uma espécie de ácido naftênico é equivalente para uma amostra com diversas classes de ácido. Isto se deve às circunstâncias, das análises do NAT, mostrar resultados somente do número da total acidez da amostra e, não apenas, da acidez do ácido naftênico.

A dimensão da cadeia do ácido naftênico afeta na corrosão do óleo, isto é, quanto maior o número de carbono do arranjo, com limitação de até nove carbonos, maior é o estágio de corrosão deste ácido. Esta corrosividade declina com estruturas contendo uma quantidade de carbonos superior a nove. Isto se explica devido a molécula ser adsorvida, pelo metal, no decurso da corrosão e esta adsorção eleva com o crescimento da quantidade de carbonos. No entanto, ocorre a deterioração, pois existe um máximo o qual acontece coibição estérica por causa da dimensão da cadeia (YÉPEZ, 2007).

2.5 CARACTERÍSTICAS DO AÇO A335 P5

O aço A335 P5, este é um aço de liga Cromo-Molibdênio sendo designado por sua resistência à tração, por sua resistência à corrosão e a elevadas temperaturas e, além do mais, por sua relação custo-benefício, ver TABELA 2. Este tipo de aço possui uma ampla diversidade de aplicações por causa de sua força versátil, o qual apresenta 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 também possível verificar a sensibilidade da técnica de Ruído Eletroquímico nesta condição, quando necessário. Todos estes atributos o fizeram ser grandemente utilizado nas indústrias petroquímicas e refinarias (FONTANA, 1987).

TABELA 2 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO INOX ASTM A335 P5 (EM %).

A335 P5	C	Mn	P	S	Si	Cr	Mo
	0,15 Máx	0,30 – 0,60	0,025	0,025	0,50 Máx	4,00 a 6,00	0,45 a 0,65

FONTE: <http://www.steeltubes.co.in/astm-a335-p5-p9-p11-p22-p91-alloy-steel-pipes-tubes-supplier/> (2017)

2.6 O ESTADO DA ARTE

Uma certa diversidade de trabalhos está sendo desenvolvido para a melhor compreensão da corrosão por ácidos naftênicos, porém a sua natureza e os fatores que a controlam ainda não foram completamente entendidos. Isso ocorre devido à complexidade e a inter-relação dos fatores que afetam os processos de corrosão, como o NAT e a atividade dos ácidos naftênicos. Além de que os parâmetros de controle do processo, como taxa de alimentação e temperatura de operação, e a susceptibilidade do metal à corrosão também dificultam o esclarecimento de como a corrosão naftênica atua para os diferentes tipos de óleos existentes (SPEIGHT, 2014).

Em busca de informações mais precisas sobre os parâmetros operacionais críticos e de novos métodos de monitoramento, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos, porém existem poucas opções que permitem o controle *online* da atividade do processo corrosivo de forma preditiva e proativa (HAU et al., 2003).

Frente à necessidade de diversificar esses métodos de controle *online* e torná-los mais adequados à realidade industrial, esse trabalho surge como uma alternativa

para propor o uso da técnica do Ruído Eletroquímico como ferramenta de reavaliação de parâmetros de controle e de monitoramento da corrosão por ácidos naftênicos.

No ano de 2010 foi iniciado os estudos sobre a avaliação da corrosão naftênica pela técnica do Ruído Eletroquímico dentro do Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA), na Universidade Federal do Paraná (UFPR). Em seu trabalho foi comparado o ruído eletroquímico com a resistência à polarização linear com o objetivo de avaliar a aplicabilidade da técnica eletroquímica neste processo.

Os meios de análise de Silva (2010) foram constituídos de óleo mineral e ácidos naftênicos em concentrações de 0,5, 2, 10 e 25% em massa. Já as temperaturas de análise foram de 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. 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 (ABRANTES, 2015).

Dando segmento ao trabalho de Silva (2010), Hass *et al.* (2014) aplicaram o Ruído Eletroquímico para a avaliação do efeito do ácido naftênico em meio com óleo mineral em relação ao aço inoxidável AISI 316. Foram estudados NATs de 0,5, 1,5 e 2,5 mgKOH/g nas temperaturas de 25, 65 e 120 °C. A aquisição de dados foi realizada na frequência de 10 Hz. Utilizando a técnica de análise de Al- Mazzedi e Cottis (2004), foi observado que com a elevação da temperatura houve o aumento da tendência à corrosão uniforme e da incidência de ataque localizado no contorno de grãos. Porém neste estudo, não foi possível verificar diferenças significativas no mecanismo de corrosão com a variação da acidez.

Abrantes (2015) aplicou o Ruído Eletroquímico para a avaliação do efeito do ácido naftênico sobre os aços AISI 316 e o ASTM A335 P5. Foram estudados NATs de 2,5, 8,0 e 28 mgKOH/g nas 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).

Em praticamente todas as condições estudadas, as temperaturas abaixo de 150 °C induziram a uma corrosão do tipo uniforme nos eletrodos de trabalho, enquanto que acima de 200 °C o processo corrosivo localizado se manifestou de forma significativa, esses resultados foram confirmados através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) realizada por Abrantes.

Também foi observado que abaixo de 150 °C não houve corrosão significativa nos sistemas estudados, mas identificou-se a atuação dos ácidos naftênicos em temperaturas acima de 200 °C. Porém, não se obteve o mesmo êxito ao analisar a influência das diferentes concentrações de ácidos naftênicos na corrosão naftênica devido o desvio padrão obtido nos experimentos.

Após diversas pesquisas 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 (ABRANTES, 2015). 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 que a utilização do Ruído Eletroquímico 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 os trabalhos até então desenvolvidos pelo GEA inovadores para a aplicação da técnica de Ruído Eletroquímico.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SISTEMA DE REAÇÃO

O aparato experimental de reação, concebido para obtenção das informações deste trabalho, foi formado por:

a) Sistema de Reação:

- Reator eletroquímico (9);
- Potenciostato / Galvanostato Gamry / ZRA Reference 600 (3);
- Agitador magnético;
- Barra magnética;
- Bomba a vácuo marca Tecnal, modelo TE-058, para disposição do eletrólito no reator (5);
- Tubulações e válvulas;
- Sensor de explosividade;
- Sonda de corrosão;
- Filtros;
- Serpentinhas de aço carbono, para esfriamento dos gases, anterior ao procedimento.

b) Reagentes:

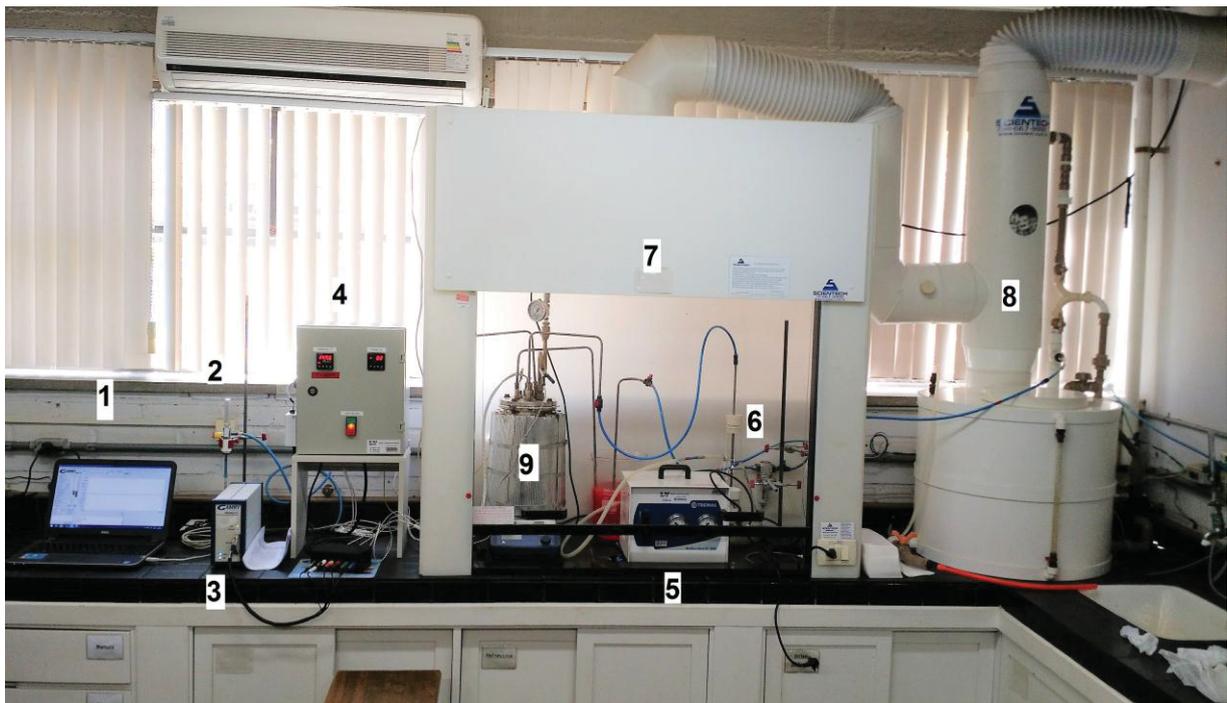
- Óleo mineral (Vaselina Líquida P.A.), marca NEON, de densidade 0,8500 g/ml e viscosidade 13,5 CSt, para simulação do petróleo;
- Mistura comercial de ácidos carboxílicos alquil-ciclopentanos (ácidos naftênicos), marca Aldrich, acidez 230;
- Gás Nitrogênio (N₂) alimentado, de modo direto, no reator eletroquímico para inertização, no decorrer dos ensaios (2).

c) Periféricos:

- Computador com software ESA 410 / Gamry para aquisição dos dados (1);
- Kitasato para abastecimento do reator através da bomba a vácuo (6);
- Controlador de temperatura e pressão, tipo PID (Proporcional-Integral e Derivativo), elaborado pela Novus, modelo N1200, conectado ao painel elétrico (4);
- Capela de exaustão de gases (7), com lavador de gases (8).

O conjunto experimental de simulação de corrosão naftênica, em bancada, usado para obtenção dos dados a este trabalho, instalado no Laboratório de Superfície e Corrosão (LESC), da Universidade Federal do Paraná (UFPR), é mostrado na FIGURA 10:

FIGURA 10 - APARATO ELETROQUÍMICO UTILIZADO EM LABORATÓRIO.



FONTE: O Autor (2018).

3.2 REATOR ELETROQUÍMICO

Neste estudo foi usado um reator de forma cilíndrica, do tipo vaso fechado o qual foi denominado de Reator Eletroquímico, usinado a partir da liga de alumínio 6351. A definição desta liga de alumínio, como material de composição do reator, foi por causa

da existência do elemento químico Cobre (Cu) em sua composição, a sua elevada resistência mecânica, usinabilidade ideal, grande resistência à corrosão, especialmente, à corrosão por ácidos naftênicos. Procurou-se a diminuição das ações externas assegurando, desta forma, maior credibilidade nos resultados.

Na sequência, tem-se a TABELA 3, com a composição nominal da liga de alumínio 6351:

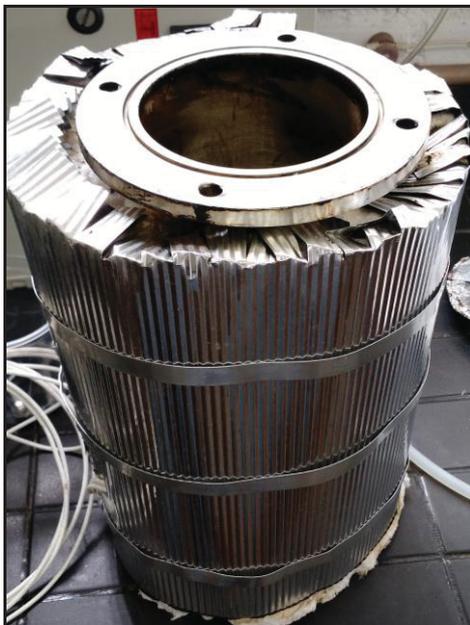
TABELA 3 - COMPOSIÇÃO NOMINAL DA LIGA DE ALUMÍNIO 6351.

<i>Al</i>	<i>% Cu</i>	<i>% Fe</i>	<i>% Mg</i>	<i>% Mn</i>	<i>% Si</i>	<i>% Ti</i>	<i>% Zn</i>	<i>% Cr</i>
Base	0,10	0,50	0,40 a	0,40 a	0,70 –	0,20	-	-
			0,90	0,90	1,30			

FONTE: <http://dubronzemetais.com.br/produtos/aluminio/abnt-6351/> (2017).

O reator tem as seguintes dimensões: 311 mm de altura e 120 mm de diâmetro interno somando um volume interno de 3,52 litros, conforme exposto na FIGURA 11 (a, b).

FIGURA 11 - REATOR ELETROQUÍMICO ABERTO (A), MONTADO E FECHADO (B).



a



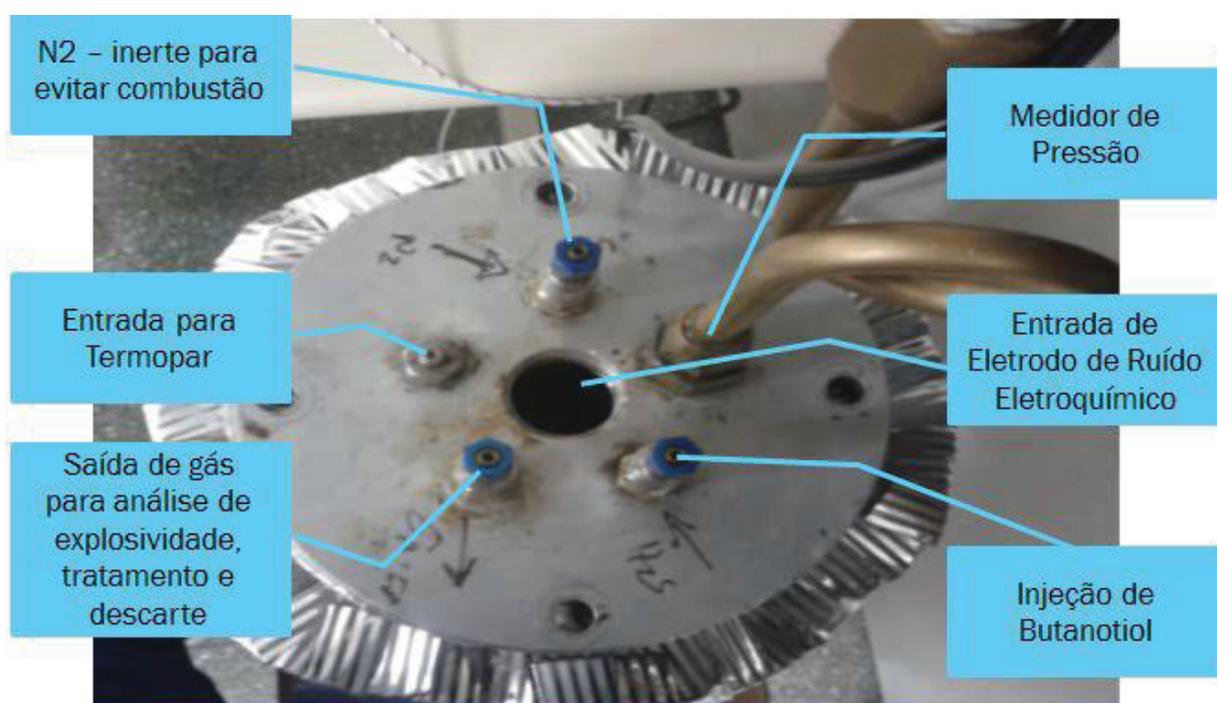
b

FONTE: O Autor (2018).

Na região superior do reator, é posta uma tampa flangeada que tem uma abertura central rosqueada para introdução da sonda de corrosão e outras cinco

entradas suplementares, igualmente, rosqueadas; uma para o sensor de temperatura, termopar, do tipo J; uma para o sensor de pressão e três conexões do tipo engate rápido, para abastecimento da solução, abastecimento de gás nitrogênio e para despejo do sistema. Na superfície mais externa da tampa existem mais quatro orifícios que são usados para afixação desta ao reator. Para garantir um maior fechamento aplica-se, ainda, um anel de borrocha instalado entre a parte superior do reator e a tampa, todo aparato pode ser observado na FIGURA 12.

FIGURA 12 - RESPECTIVAS POSIÇÕES DE ENTRADAS E SAÍDAS, ASSIM COMO, AS CONEXÕES DOS ELETRODOS DE REFERÊNCIA E DE TRABALHO, DE UM REATOR ELETROQUÍMICO.



FONTE: O Autor (2018).

O aquecimento foi feito através da camisa de resistência elétrica fixada externamente ao reator e o controle de temperatura foi feito com um micro controlador conectado a um termopar, do tipo J, internamente, ao reator. A estrutura do reator é ligada ao fio terra, do equipamento de obtenção.

3.3 GÁS NITROGÊNIO (N₂) e GÁS OXIGÊNIO (O₂)

O nitrogênio é caracterizado como um gás inerte que impede a oxidação da vaselina que será utilizada na preparação da solução com os ácidos naftênicos, a

elevadas temperaturas, movimentando os gases formados na parte interna do reator e facilitando a sua exaustão. A corrente de exaustão percorre por um trocador de calor simples, com água, para diminuir a temperatura e prevenir deteriorações aos equipamentos usados durante os experimentos. A corrente direciona-se para tratamento num filtro de carvão ativado e, em sequência, é conduzida para a atmosfera passando por um lavador de gases e uma capela de exaustão. Nesta corrente de tratamento, há um by-pass que passa por um filtro o qual remove o óleo que tenha sido retirado pela corrente gasosa e conduz-se para um sensor de explosividade de oxigênio.

O gás oxigênio que está presente no interior do reator no início da realização dos experimentos pode influenciar negativamente nos valores obtidos de carga total de reação, por isso, antes do início de cada experimento foi realizada a desaeração do reator, para retirar qualquer resquício desse gás conforme foi explicado anteriormente com o auxílio do gás nitrogênio que foi inserido. Apenas os dois primeiros experimentos realizados nas concentrações de $C_{\text{NAT}} = 0,0 \text{ KOH}_{\text{mg}}/\text{óleo cru}_g$ e $C_{\text{NAT}} = 2,5 \text{ KOH}_{\text{mg}}/\text{óleo cru}_g$ não passaram pelo processo de desaeração como poderá ser observado no item de resultados e discussões.

3.4 ELETRODOS

Na abertura central, da tampa do reator, é agregado um dispositivo, tipo sonda de corrosão. Esta sonda tem, em sua região superior, conexões que unem os cabos que identificam as informações eletroquímicas geradas no decorrer dos experimentos. Na região inferior da sonda de corrosão são acoplados dois eletrodos de trabalho, fabricados em aço A335 P5, maciços, e um eletrodo de referência, fabricado em aço inox AISI 316, também, maciço.

Foi analisado, durante o experimento, o aço inox ASTM A335 P5, referenciado como eletrodo de trabalho.

O aço ASTM A335 P5 foi escolhido por ser um material usado em diversas aplicações, particularmente, na indústria de geração de energia e na indústria petroquímica, não somente pelo seu limite de resistência à tração, resistência à corrosão e resistência a elevadas temperaturas.

O método convencional da técnica de Ruído Eletroquímico utiliza três eletrodos. Dois dos eletrodos são os eletrodos de trabalho, os quais permanecem em um mesmo

potencial de circuito aberto e destes obtém-se o ruído da corrente eletroquímica. O ruído do potencial eletroquímico é medido como a flutuação do potencial do par de eletrodos de trabalho em relação ao terceiro eletrodo, o de referência (AL-MAZEEDI E COTTIS 2004).

As medidas dos eletrodos utilizados, neste trabalho, são especificadas na TABELA 4:

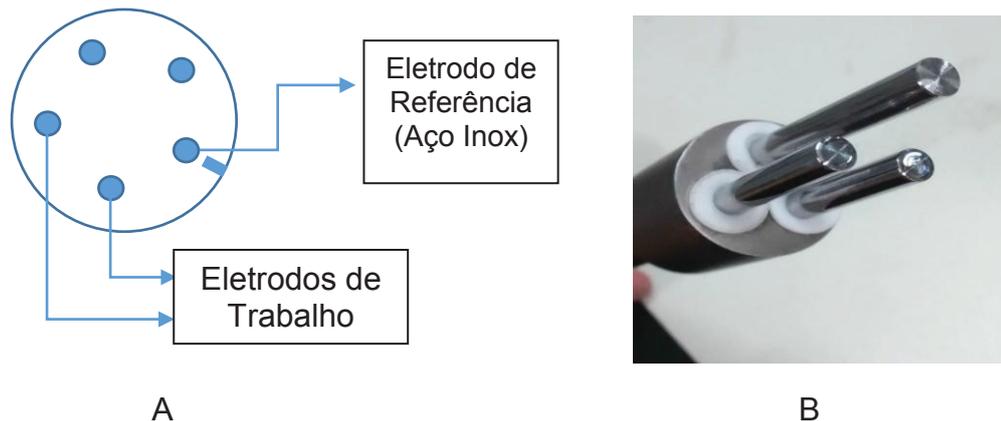
TABELA 4 - DIMENSÕES DOS ELETRODOS UTILIZADOS.

<i>Material</i>	<i>Diâmetro (mm)</i>	<i>Comprimento (mm)</i>	<i>Área Exposta (mm²)</i>
ASTM A335 P5	6,2	31,2	6,07
AISI 316	5,2	43,0	7,02

FONTE: O Autor (2018).

A FIGURA 13 (a) apresenta as conexões dos eletrodos de trabalho e de referência e (b) a sonda de corrosão e os eletrodos fixados nesta sonda, respectivamente:

FIGURA 13: CONEXÕES DOS ELETRODOS DE TRABALHO E DE REFERÊNCIA E SONDA DE CORROSÃO E OS ELETRODOS A335 P5 E AISI 316, RESPECTIVAMENTE.



FONTE: O Autor (2018).

A princípio todos os eletrodos foram trocados após cada experimento finalizado, mas após a observação da reversibilidade dos experimentos todos os eletrodos foram reutilizados para obtenção de novos dados experimentais.

3.4.1 Preparação dos eletrodos

Como proposição dos experimentos, os eletrodos de aço A335 P5 foram tratados com lixamento manual, com lixa 600 MESH para remover oxidação, possivelmente presente na superfície dos eletrodos. Antes de introduzir os eletrodos na sonda de corrosão foi feito um processo de lavagem, com solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH), como uma condição de desengraxar os eletrodos. Posteriormente, foi realizada uma lavagem com água destilada. Em seguida, os eletrodos foram secos e, as furações foram secas com utilizando-se de ar comprimido e papel toalha. O eletrodo de aço inox AISI 316 não sofreu lixamento.

3.5 VARIÁVEIS ESTUDADAS

Na elaboração deste trabalho foram selecionadas três variáveis de estudo: a concentração de ácido naftênico, explícita em número de acidez total (NAT); a temperatura, expressa em graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$) e a agitação, expressa em rotações por minuto (rpm). Estas variáveis foram definidas, em razão das atividades já realizadas pelo Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA), da Universidade Federal do Paraná (UFPR) desde Silva (2010) até Abrantes (2015).

3.6 CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS

Analisou-se, neste trabalho, o método corrosivo numa solução contendo somente óleo mineral para referenciar como o branco, e três soluções contendo o óleo mineral com três diferentes concentrações de ácidos naftênicos, ausente de enxofre reativo. O propósito é avaliar as concentrações equivalentes às encontradas, nos petróleos tratados, de acordo com as informações abaixo:

- $C_{\text{NAT}} = 0,0 \text{ KOH}_{\text{mg}}/\text{óleo cru}_g$, representando o branco, alcançado como parâmetro, de corrosão nula, por ácidos naftênicos;
- $C_{\text{NAT}} = 2,5 \text{ KOH}_{\text{mg}}/\text{óleo cru}_g$, representando o petróleo estabilizado, ou seja, após passar pelo processo de separação das fases gasosa, aquosa e oleosa, sendo esta a de interesse;

- $C_{NAT} = 8,0 \text{ KOH}_{mg}/\text{óleo cru}_g$, representando derivados do petróleo nas saídas inferiores das colunas de destilação, onde existe o aumento da concentração de ácidos naftênicos;
- $C_{NAT} = 28,0 \text{ KOH}_{mg}/\text{óleo cru}_g$, representando regiões de condensação de vapores ricos, em ácidos naftênicos, na parte interna de torres de destilação.

3.7 TEMPERATURA

Com o intuito de prosseguir, aos estudos já realizados, pelo Grupo de Eletroquímica Aplicada, da UFPR, as obtenções dos dados foram feitas nas temperaturas de 50 °C, 100 °C, 150 °C, 175 °C e 200 °C, compreendendo as temperaturas mais próximas à temperatura ambiente, até a temperatura limite de 200 °C que devido as limitações do sistema pela utilização da vaselina líquida como reagente, que se for deixada em temperaturas maiores que 200 °C acaba ocorrendo a degradação da mesma e influenciaria negativamente os experimentos, possivelmente variando a carga total de reação obtida. Pois, os óleos minerais sofrem degradação quando expostos ao calor pelo mecanismo de peroxidação, formando, entre outros compostos, ácidos que colaboram com o processo corrosivo (OMIDO, 2014).

Outra limitação dos experimentos é o fato do reator eletroquímico ser constituído do material alumínio e não podendo assim, ser ultrapassada a temperatura de 300 °C por poder degradar o mesmo.

Nos primeiros experimentos foram avaliadas as cinco temperaturas, em ordem crescente, e, também, em ordem decrescente sendo esta, apenas, na $C_{NAT} = 28,0 \text{ KOH}_{mg}/\text{óleo cru}_g$, com a finalidade de averiguar o comportamento dos eletrodos nestas temperaturas e verificar a reversibilidade do sistema avaliando se os dados obtidos de carga total de reação, tanto no aquecimento como no resfriamento, foram os mesmos. Preservou-se a temperatura constante, no tempo de 30 minutos, para cada aquisição.

3.8 VELOCIDADE ROTACIONAL (rpm)

Foi analisada, também, a velocidade rotacional (rpm), com o objetivo de simular a influência da turbulência, ocorrida nas tubulações e equipamentos, de uma refinaria. Esta turbulência foi obtida com o auxílio de um agitador magnético digital, marca Go-

Stirrer, Modelo MS7-Pro, e uma barra magnética posicionada no fundo do reator, de dimensões 50 mm por 10 mm.

Os experimentos foram realizados nas seguintes condições de rotação da barra magnética: sem agitação (0 rpm), nas rotações de 200 rpm e 400 rpm.

3.9 METODOLOGIA DOS EXPERIMENTOS

Todos os experimentos foram realizados em duplicata e/ou triplicata, onde cada experimento é relacionado a uma concentração de ácidos naftênicos ($C_{NAT} = 0,0$ KOH_{mg}/óleo cru_g, $C_{NAT} = 2,5$ KOH_{mg}/óleo cru_g, $C_{NAT} = 8,0$ KOH_{mg}/óleo cru_g e $C_{NAT} = 28,0$ KOH_{mg}/óleo cru_g) variando-se a temperatura e a velocidade rotacional. Com a intenção de analisar a preservação do eletrodo, cada experimento foi feito colhendo-se dados durante o aquecimento, nas temperaturas de 50 °C, 100 °C, 150 °C, 175 °C e 200 °C.

3.10 MEIO REACIONAL

Para simular o petróleo, foram preparadas soluções utilizando óleo mineral (Vaselina Líquida P.A.) e diferentes concentrações de ácidos naftênicos. O óleo mineral usado foi da marca NEON o qual, à temperatura ambiente, apresenta densidade de 0,8500 g/ml e viscosidade de 13,5 Cst.

O ácido naftênico usado foi da marca Sigma-Aldrich, composto por ácidos carboxílicos, do tipo alquil-ciclopentanos e suas propriedades físico-químicas podem ser observadas na TABELA 5.

TABELA 5 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA MISTURA DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS.

<i>Reagente</i>	<i>Ácidos Naftênicos</i>
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: O Autor (2018).

A correlação entre a variação do número de acidez naftênico e a concentração de ácidos naftênicos foi apresentada por Hau et al., (2003), onde foram relacionados estes dois parâmetros. Adicionou-se 0,2 % em massa, de ácido naftênico, ao óleo mineral resultando um NAT de 0,5 KOH_{mg}/óleo cru_g. Em seguida, foi adicionado 0,4%, de ácido naftênico, resultando em um NAT de 0,9 KOH_{mg}/óleo cru_g. Igualmente, foi adicionado 1 %, de ácido naftênico, e resultou em um NAT de 2,3 KOH_{mg}/óleo cru_g. Desta forma, pode-se tirar a relação na TABELA 6:

TABELA 6 - RELAÇÃO % DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS E O NÚMERO DE ACIDEZ TOTAL.

<i>% em massa de Ácido Naftênico</i>	<i>C_{NAT} em mgKOH/g</i>
0,2	0,5
0,4	0,9
1,0	2,3
2,0	4,6
4,0	9,2
8,0	18,4

FONTE: HAU et al. (2003).

Abrantes (2015) determinou uma relação entre a quantidade de ácidos naftênicos (em gramas) e o número de acidez total (NAT), através do método *ASTM D974 – Standard Method and Base Number by Color Indication*, para um volume de 2 litros de óleo mineral. Esta relação foi utilizada na preparação das soluções deste trabalho, os quais estão apresentados na TABELA 7.

TABELA 7: RELAÇÃO ENTRE CONCENTRAÇÃO E A MASSA DE ÁCIDO NAFTÊNICO.

<i>NAT (mg KOH/g)</i>	<i>Massa de Ácido Naftênico (g)</i>
0	0,0
2,5	18,2
8,0	59,9
18,0	144,0
28,0	230,5

FONTE: Adaptado de PAVANELI, 2015.

3.11 REGISTRO DOS DADOS OBTIDOS

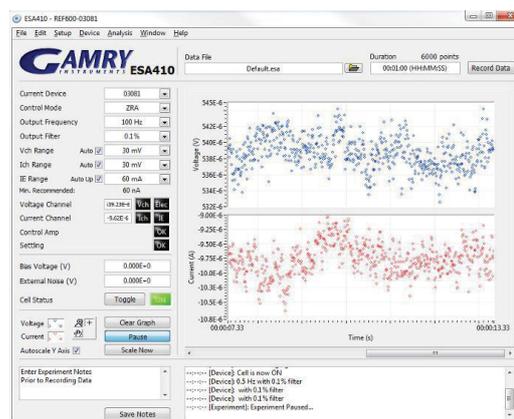
A obtenção dos dados de Ruído Eletroquímico (RE), de potencial e de corrente, foi registrada, através de um Galvanostato/Potenciostato/ZRA, Reference 600, da *Gamry Instruments*. Para isto foi utilizada uma sonda de corrosão contendo os eletrodos (dois eletrodos de trabalho e um eletrodo de referência), conectada ao galvanostato/potenciostato, e o registro feito pelo software do equipamento (*Gamry ESA 410*). A frequência utilizada na aquisição foi de 10 Hertz (Hz).

A técnica de Ruído Eletroquímico utilizando o Galvanostato/Potenciostato/ZRA, Reference 600, da *Gamry Instruments*, permite a aquisição de 600 pontos por minuto. A FIGURA 14 (A, B), mostra o equipamento utilizado e a tela de aquisição de dados, do software ESA410, *Gamry*, respectivamente:

FIGURA 14 - GALVANOSTATO/POTENCIOSTATO/ZRA (A) E TELA DO SOFTWARE DE AQUISIÇÃO DOS DADOS (B).



A



B

FONTE: O Autor (2018).

3.12 AQUISIÇÃO DE DADOS

Cada experimento foi realizado fixando-se as concentrações de ácidos naftênicos trabalhadas, variando-se as temperaturas e as velocidades rotacionais.

Primeiramente, o reator eletroquímico foi aquecido até 50 °C, mantendo-se esta temperatura para aquisição dos dados. Inicialmente, foi feita a aquisição dos dados, sem influência da velocidade rotacional ($V = 0$ rpm). O tempo de aquisição, de cada medida, foi de 10 minutos. Após este tempo, variou-se a velocidade rotacional para 200

rpm e feita a aquisição por mais 10 minutos. Novamente, variou-se a velocidade para 400 rpm e feita aquisição por mais 10 minutos. O reator foi aquecido até 100 °C e aguardou-se a estabilização da temperatura, fez-se, novamente, a aquisição, durante 10 minutos, sem a influência da velocidade rotacional. Após este tempo, variou-se a velocidade para 200 rpm e para 400 rpm fazendo a aquisição dos dados por mais 10 minutos, cada.

Este procedimento foi feito para todas as temperaturas de aquecimento (50 °C, 100 °C, 150 °C, 175 °C e 200 °C).

A frequência de operação (b) utilizada foi de 500 Hz e a de aquisição dos dados foi de 10 Hz, conforme já definido em trabalhos anteriormente feitos no Grupo de Eletroquímica Aplicada (ABRANTES, 2015).

Os registros dos dados de ruídos eletroquímicos foram realizados através do Potenciostato/Galvanostato ZRA, Reference 600, da *Gamry Instruments*, conforme já mostrado, anteriormente, na FIGURA 14.

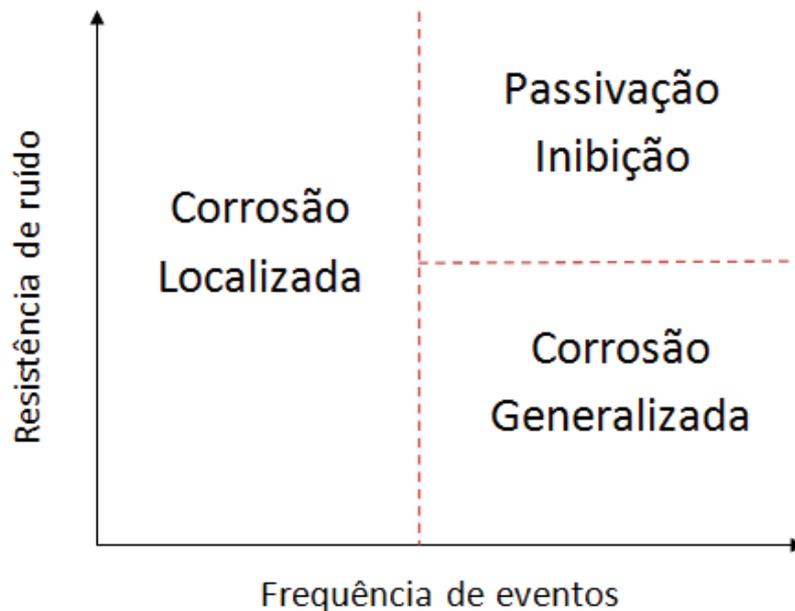
3.13 METODOLOGIA DE AL-MAZEEDI E COTTIS (2004)

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

A técnica de ruído eletroquímico, introduzida por Al-Mazeedi e Cottis (2004) proporciona a opção de um monitoramento *online* e sensível, pois os ruídos eletroquímicos são flutuações espontâneas de corrente e potencial que um sistema apresenta devido a um processo corrosivo sendo possível utilizá-lo em meios não ionizantes.

O modelo proposto por Al-Mazeedi e Cottis (2004) analisa qualitativamente o mecanismo de corrosão, se é corrosão localizada, uniforme/generalizada ou se está na região de passivação, como pode ser observado na FIGURA 15, relacionando a resistência de ruído com a frequência de eventos. Através de experimentos, os pesquisadores relacionaram a carga característica, associada à massa perdida pelos eletrodos de aço utilizados na medida, calculada pela integral da densidade de corrente em relação ao tempo e a frequência de eventos, que está relacionada com a velocidade em que os ruídos e picos estão ocorrendo.

FIGURA 15 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA METODOLOGIA DE AL-MAZEEDI E COTTIS.



FORNTE: ABRANTES, 2015.

Como pode ser observado pela FIGURA 15 a nuvem de pontos que será obtida com os resultados dos experimentos mostra que:

- Elevada frequência e elevada resistência indicam formação de filme protetor, resultando em passivação e proteção;
- Elevada frequência e baixa resistência indicam corrosão generalizada ou uniforme sem formação de filme protetor;
- Baixa frequência indica corrosão do tipo localizada.

3.14 CÁLCULO DA CARGA DE REAÇÃO

Paralelamente, o ruído de corrente também foi estudado 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 (8) (ABRANTES, 2015).

$$Q = \int |I| dt \quad (8)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como já mencionado anteriormente, os experimentos foram realizados nas concentrações de ácidos naftênicos de $C_{\text{NAT}} = 0,0$ mg KOH/g, $C_{\text{NAT}} = 2,5$ mg KOH/g, $C_{\text{NAT}} = 8,0$ mg KOH/g e $C_{\text{NAT}} = 28,0$ mg KOH/g variando-se a temperatura nos patamares de 50 °C, 100 °C, 150 °C, 175 °C e 200 °C, como também nas velocidades rotacionais de 0 rpm, 200 rpm e 400 rpm.

Todos os experimentos que foram feitos visavam demonstrar a incidência do tipo de corrosão, localizada ou uniforme, que é observada para cada variação na concentração de ácidos naftênicos, e o cálculo da carga de reação para cada condição variando-se a temperatura e a agitação visando mostrar a maior incidência da taxa de corrosão com o aumento dessas variáveis.

No experimento realizado na concentração de ácidos naftênicos de 28,0 mg KOH/g além da aquisição dos dados durante o aquecimento (50 °C, 100 °C, 150 °C, 175 °C e 200 °C) também foi feita a aquisição dos dados durante o resfriamento (175 °C, 150 °C, 100 °C e 50 °C) para observar se o mesmo perfil da carga total de reação seria obtido, confirmando-se então a reversibilidade do sistema e a influência que a temperatura possui no mesmo.

Para se obter melhores resultados dos experimentos realizados, devido a forte influencia do oxigênio no processo, foram feitas as devidas desaerações das soluções eletrolíticas utilizadas e, com o auxílio de um oxímetro foi medido a saturação de oxigênio presente na solução.

Os resultados obtidos durante os experimentos serão mostrados a seguir e estão em tópicos os quais estão separados pela variável de concentração de ácidos naftênicos.

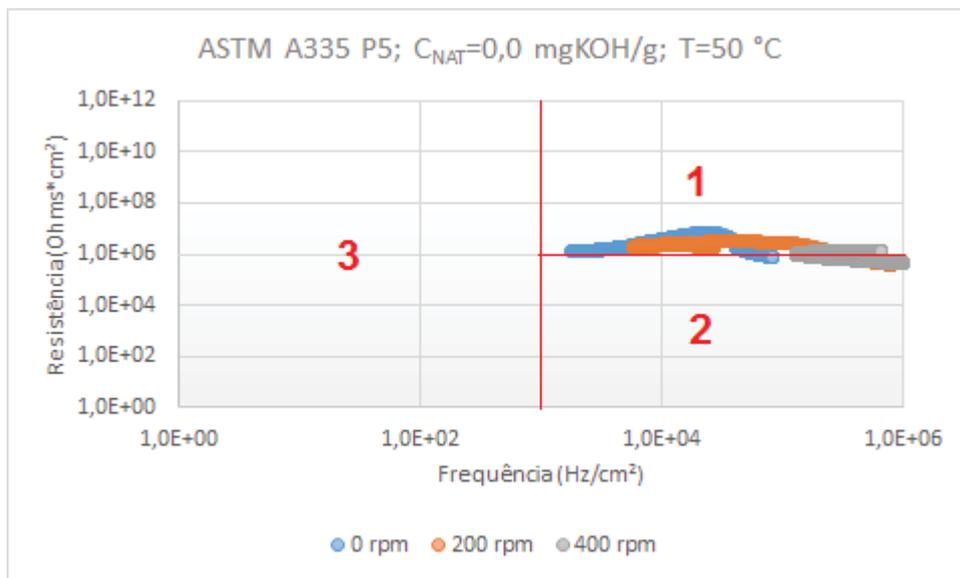
4.1 ASTM A335 P5 EM ÓLEO MINERAL PURO ($C_{\text{NAT}} = 0,0$ mg KOH/g)

Na primeira condição realizada, foi avaliado o comportamento do eletrodo ASTM A335 P5 em óleo mineral puro, com o objetivo de obter um parâmetro de comparação sem acidez naftênica, conhecido como padrão. Para esta condição foram realizados dois experimentos.

Todos os dados, de potencial e corrente, adquiridos foram tratados conforme a metodologia de Al-Mazeedi e Cottis (2004), já mostrada anteriormente, para todas as

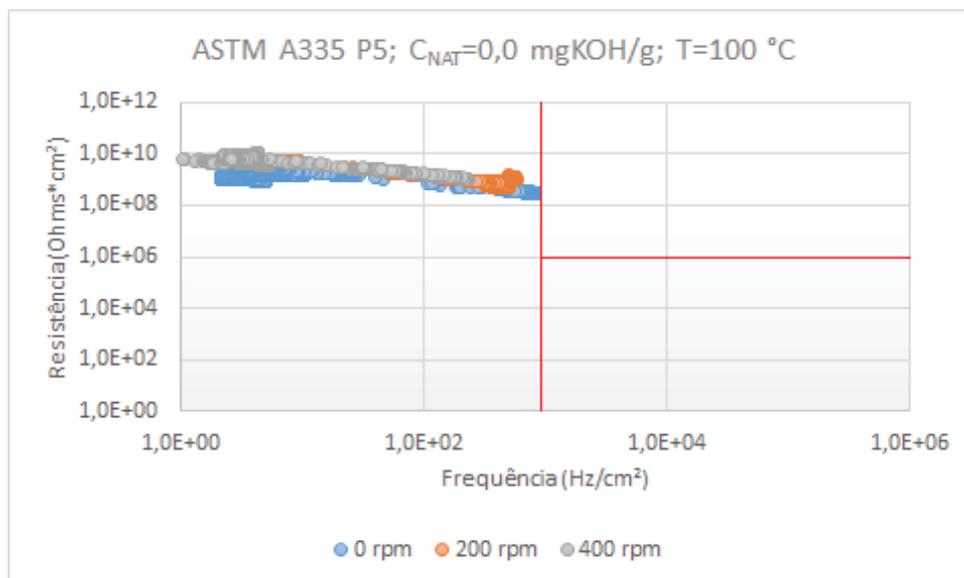
análises de ruído eletroquímico. Esta metodologia possibilita avaliar o tipo de corrosão que ocorre na superfície do metal e os dados obtidos, para esta primeira condição são mostrados abaixo, onde a sequência dos 5 gráficos, das respectivas FIGURAS 16, 17, 18, 19 e 20, mostram a variação da nuvem de pontos para as rotações de 0, 200 e 400 rpm, com o aumento da temperatura para a concentração fixa de $C_{\text{NAT}} = 0,0 \text{ mg KOH/g}$.

FIGURA 16 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS.
 $C_{\text{NAT}} = 0,0 \text{ mgKOH/g}$; $T=50 \text{ }^\circ\text{C}$ (1º EXPERIMENTO).



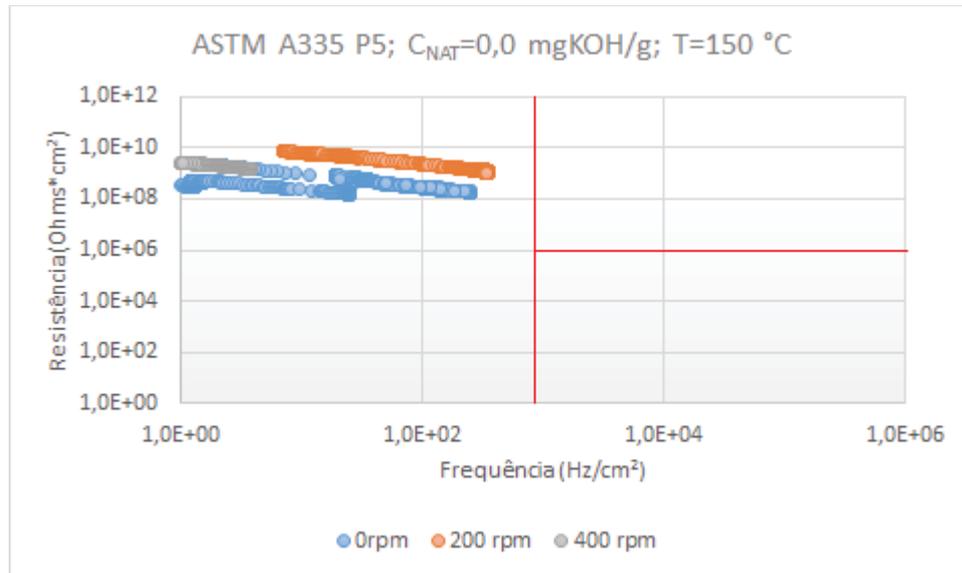
FONTE: O Autor (2018).

FIGURA 17 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS.
 $C_{\text{NAT}} = 0,0 \text{ mgKOH/g}$; $T=100 \text{ }^\circ\text{C}$ (1º EXPERIMENTO).



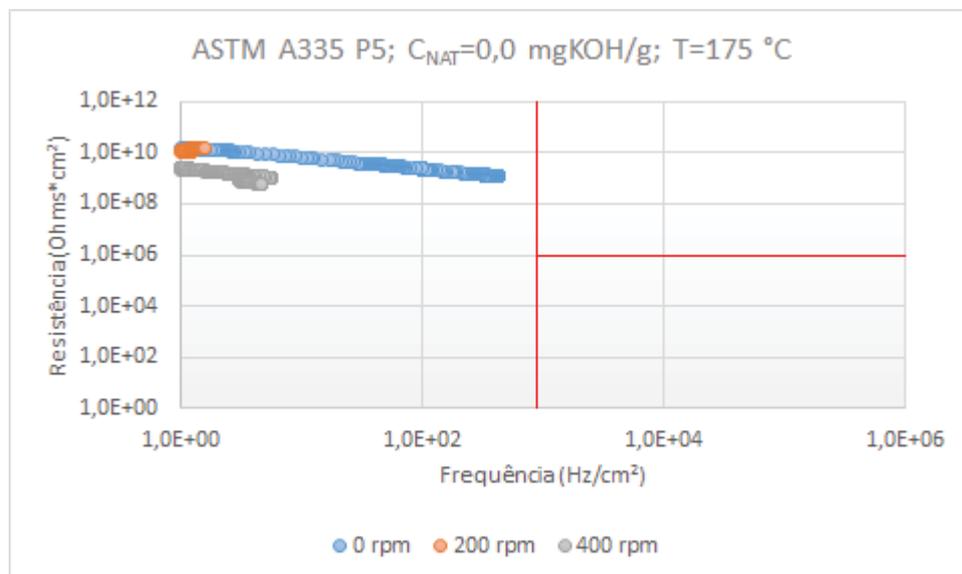
FONTE: O Autor (2018).

FIGURA 18 - RESISTÊNCIA DE RÚIDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS.
 $C_{NAT} = 0,0$ mgKOH/g; $T=150$ °C (1° EXPERIMENTO).



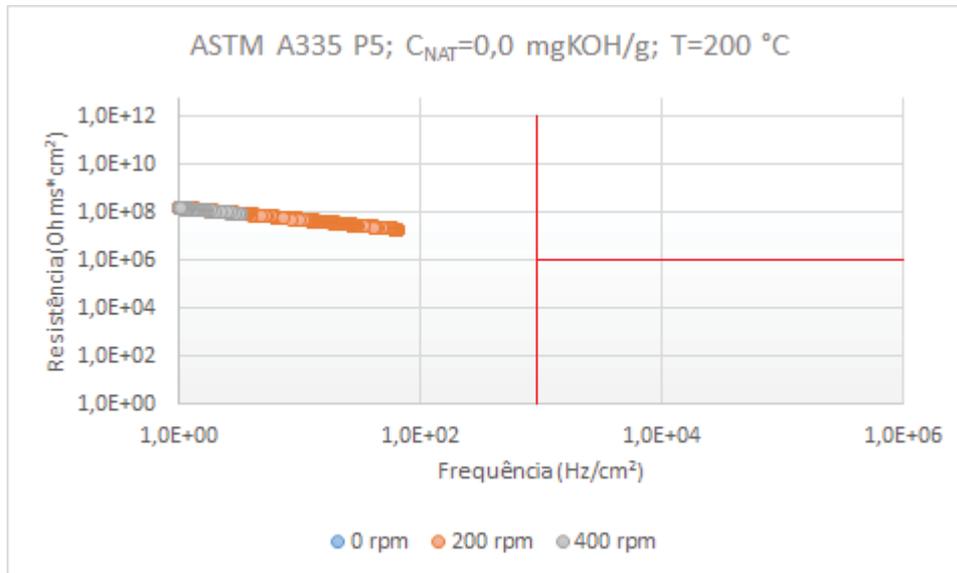
FONTE: O Autor (2018).

FIGURA 19 - RESISTÊNCIA DE RÚIDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS.
 $C_{NAT} = 0,0$ mgKOH/g; $T=175$ °C (1° EXPERIMENTO).



FONTE: O Autor (2018).

FIGURA 20 - RESISTÊNCIA DE RÚIDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS.
 $C_{NAT} = 0,0$ mgKOH/g; $T=200$ °C (1° EXPERIMENTO).



FONTE: O Autor (2018).

Pode-se observar pelos gráficos de Resistência de Ruído *versus* Frequência de Eventos (f) vistos nas FIGURAS 16 a 20, que a tendência com o aumento da temperatura e da agitação é a saída da região de passivação para região onde há ocorrência de corrosão localizada.

Observa-se também que para a temperatura de 50 °C se tem valores mais elevados de frequência e mais baixos de resistência e que a medida que a temperatura aumenta até chegar em 200 °C os valores de frequência diminuem e os de resistência aumentam.

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 sem formação de película protetora, por se tratar de um meio com baixa concentração de oxigênio.

Foram feitas nas figuras marcações em vermelho para se observar com mais facilidade a separação das áreas conforme a metodologia de Al-Mazeedi e Cottis (2004).

Na FIGURA 16 é possível observar que as regiões estão demarcadas em: valores de elevada frequência e elevada resistência indicam passivação, região 1,

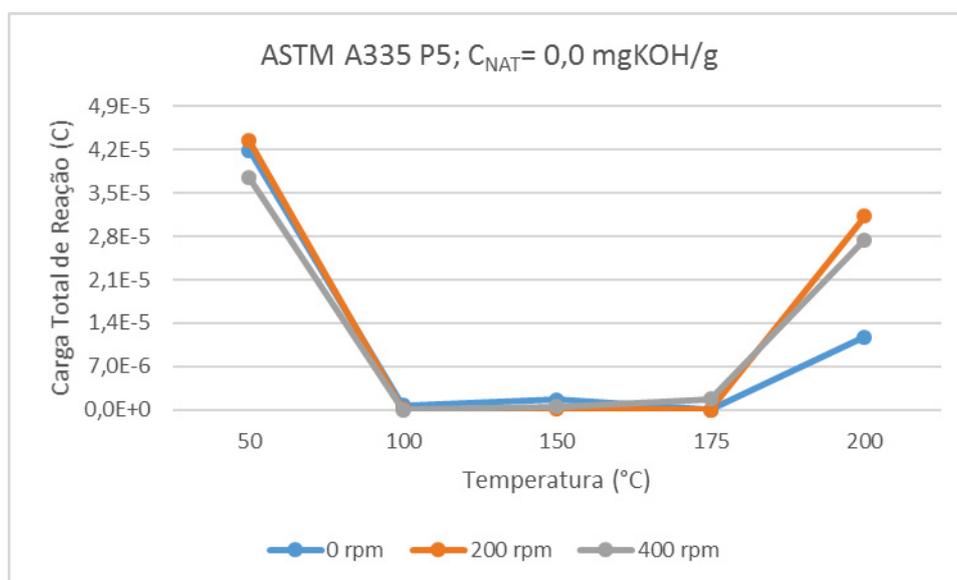
elevada frequência e baixa resistência indicam corrosão uniforme, região 2, baixa frequência indica corrosão do tipo localizada, região 3.

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.

No primeiro experimento feito com o óleo mineral puro, o gráfico de Temperatura em função da Carga Total de Reação, FIGURA 21, mostra um aumento gradual da Carga de Reação com a elevação da temperatura, sendo mais expressiva para a temperatura de 200 °C para as 3 variações de agitação, que confirma o efeito da temperatura no sistema.

Pela FIGURA 21, observa-se também que na temperatura de 50 °C, há um valor mais elevado de Carga de Reação comparado as outras temperaturas, esse processo pode ser observado pelo efeito significativo do oxigênio no processo corrosivo, pelo fato de existir gás oxigênio remanecente na solução, devido a não desaeração prévia das soluções eletrolíticas utilizadas nesse experimento em específico.

FIGURA 21 - TEMPERATURA (°C) VERSUS CARGA TOTAL DE REAÇÃO (C).
 $C_{NAT} = 0,0 \text{ mgKOH/g}$ (1º EXPERIMENTO).

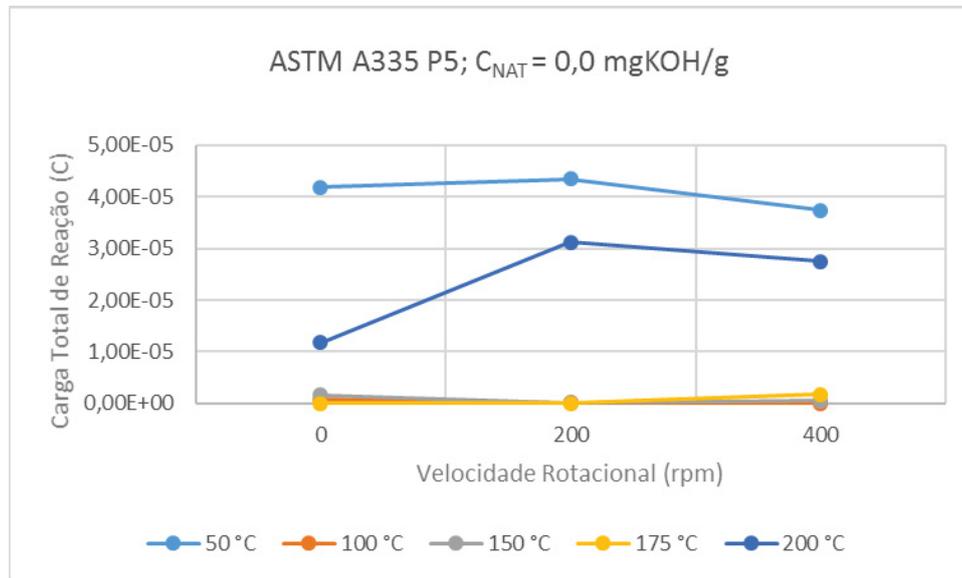


FONTE: O Autor, 2018.

Com relação à agitação, há basicamente a mesma tendência para as três linhas de 0, 200 e 400 rpm, a diferença se encontra na de 0 rpm que na temperatura de 200 °C foi obtido um menor valor de Carga Total de Reação, isso pode ter ocorrido devido ao controle por transporte de massa das espécies reativas.

Para o gráfico que varia a Velocidade Rotacional, FIGURA 22, também se observa o aumento da carga de reação com o aumento da temperatura, principalmente em 200 °C, porém com o aumento dessa velocidade rotacional (0, 200 e 400 rpm) acaba não se observando o mesmo incremento da carga de reação, pois o mesmo se torna praticamente constante, não levando em consideração a temperatura de 50 °C.

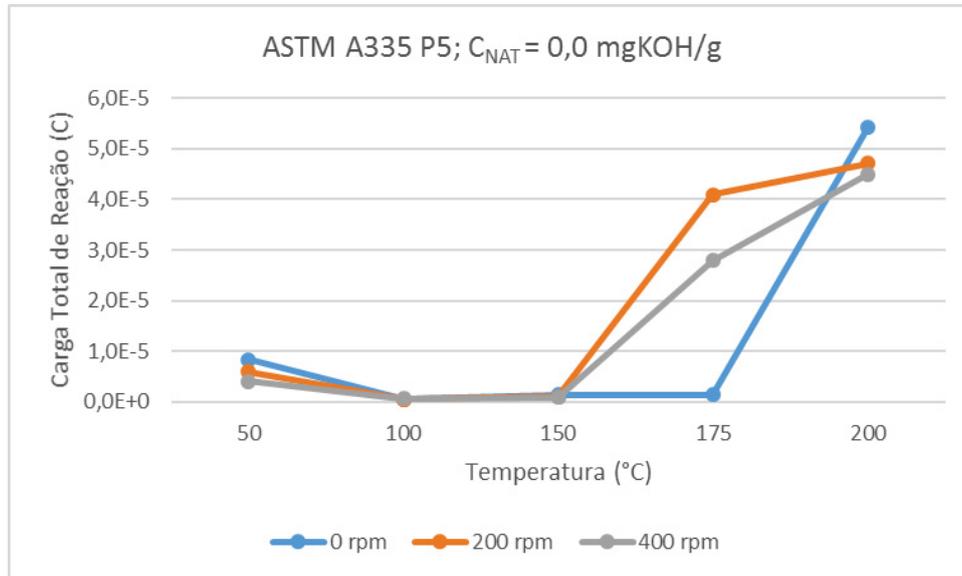
FIGURA 22 - VELOCIDADE ROTACIONAL (RPM) VERSUS TEMPERATURA (°C).
 $C_{NAT}=0,0$ mgKOH/g (1º EXPERIMENTO).



FONTE: O Autor (2018).

No segundo experimento realizado também na ausência ácidos naftênicos, $C_{NAT}=0,0$ mgKOH/g, pode-se observar na FIGURA 23, que diferentemente do primeiro experimento na temperatura de 50 °C a Carga de Reação está mais baixa devido ao fato do experimento ter passado previamente por desaeração da solução, já o incremento da carga total de reação é observado a partir de 175 °C.

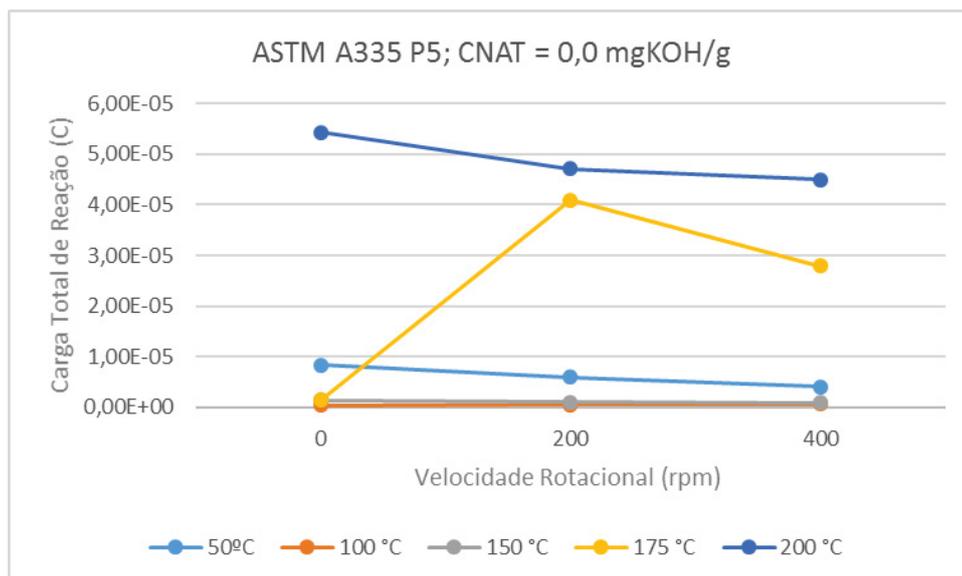
FIGURA 23 - TEMPERATURA (°C) VERSUS CARGA TOTAL DE REAÇÃO (C).
 $C_{NAT} = 0,0 \text{ mgKOH/g}$ (2º EXPERIMENTO).



FONTE: O Autor (2018).

Para a velocidade rotacional, FIGURA 24, observa-se que novamente não há incidência de maiores valores obtidos para a carga total de reação com o incremento da agitação.

FIGURA 24 - VELOCIDADE ROTACIONAL (RPM) VERSUS TEMPERATURA (°C).
 $C_{NAT}=0,0 \text{ mgKOH/g}$ (2º EXPERIMENTO).



FONTE: O Autor (2018).

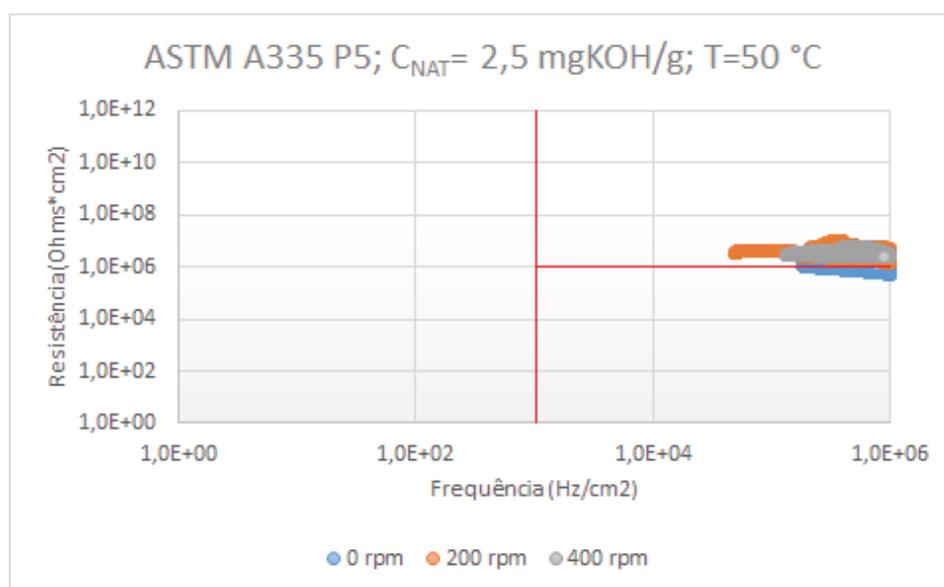
4.2 ASTM A335 P5 EM SOLUÇÃO COM $C_{\text{NAT}} = 2,5 \text{ mg KOH/g}$

Dando continuidade as discussões, foram realizados dois experimentos com a concentração de ácidos naftênicos de 2,5 mg KOH/g, esta condição foi escolhida visando simular o material utilizado originalmente nas refinarias em contato com o petróleo cru, para se verificar qual o tipo de corrosão observado com o incremento da temperatura e agitação.

Quando são avaliados os resultados a partir do tratamento proposto por Al-Mazeedi e Cottis (2004), observou-se que com o aumento da temperatura até 200 °C, o processo corrosivo se torna mais evidente e de forma localizada, caracterizado pela diminuição da Frequência de Eventos (f) e pelo sutil aumento da Resistência de Ruído, assim deslocando as nuvens de pontos, nos gráficos representados nas FIGURAS 25, 26, 27, 28 e 29.

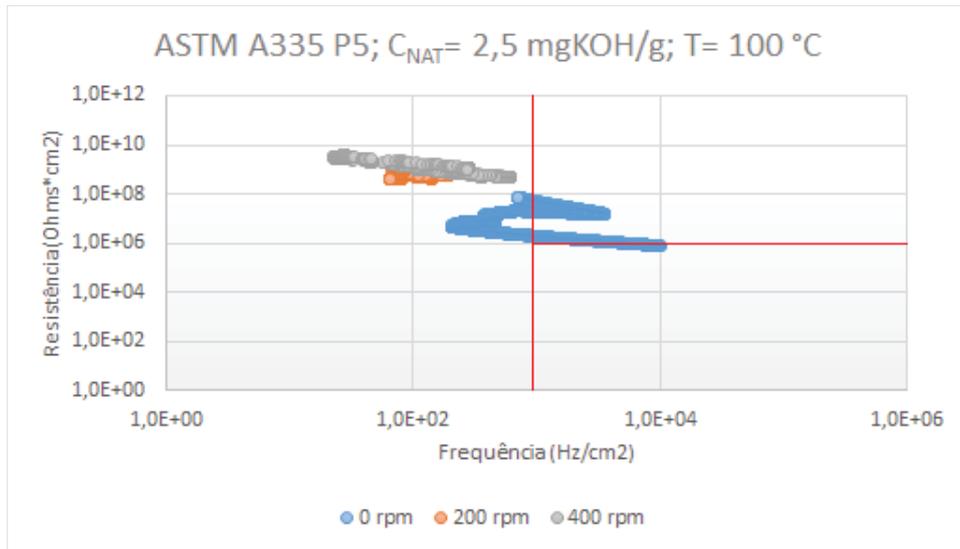
Este comportamento demonstra que a 50 °C a superfície do eletrodo ainda se encontra com baixa atividade corrosiva, possivelmente, protegido por uma película protetora de óxido formada durante a preparação do eletrodo. Além disso, os ácidos naftênicos não são tão agressivos nesses patamares de temperaturas, como foi observado nos estudos feitos por Hass et al. (2014) e Abrantes (2015).

FIGURA 25 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS.
 $C_{\text{NAT}} = 2,5 \text{ mgKOH/g}$; $T=50 \text{ °C}$ (1º EXPERIMENTO).



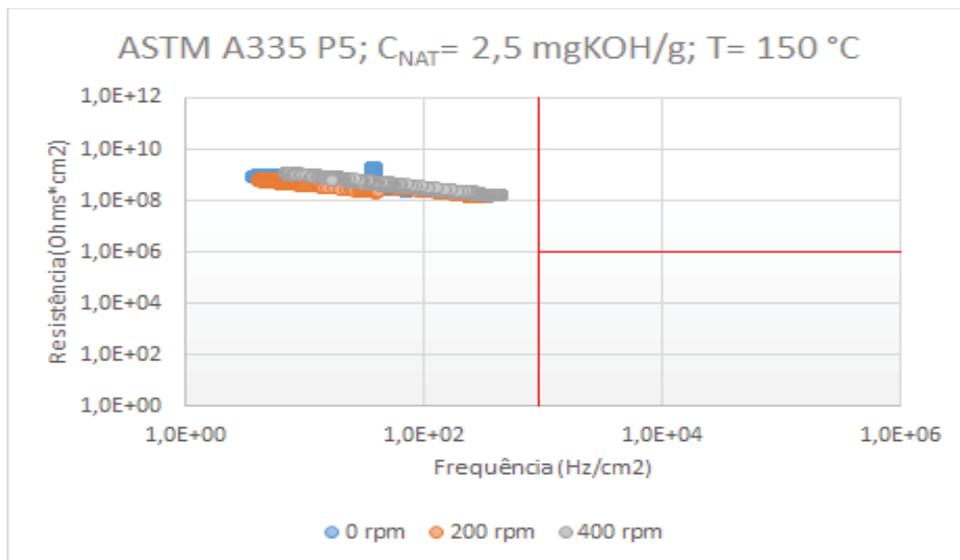
FONTE: O Autor (2018).

FIGURA 26 - RESISTÊNCIA DE RÚIDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS.
 $C_{NAT} = 2,5 \text{ mgKOH/g}$; $T=100 \text{ }^\circ\text{C}$ (1º EXPERIMENTO).



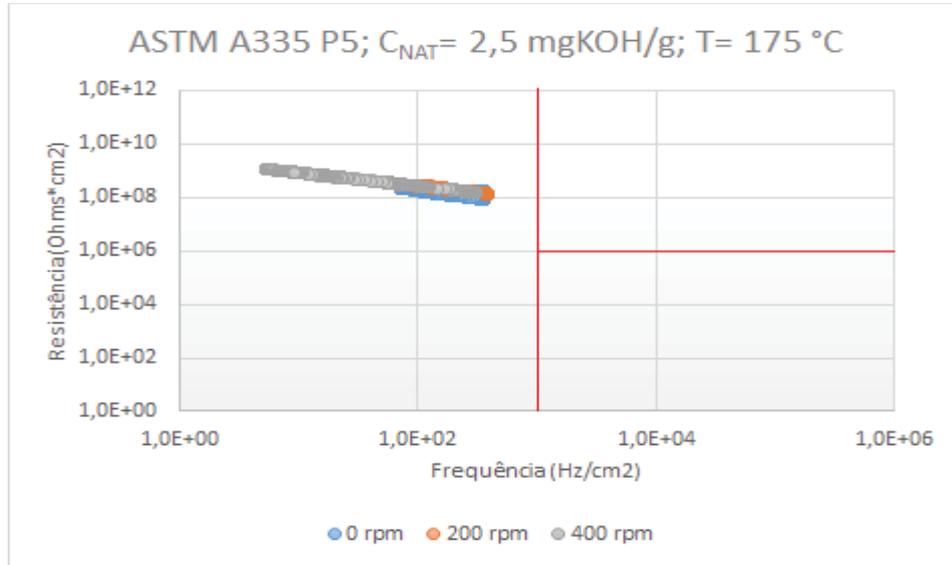
FONTE: O Autor (2018).

FIGURA 27 - RESISTÊNCIA DE RÚIDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS.
 $C_{NAT} = 2,5 \text{ mgKOH/g}$; $T=150 \text{ }^\circ\text{C}$ (1º EXPERIMENTO).



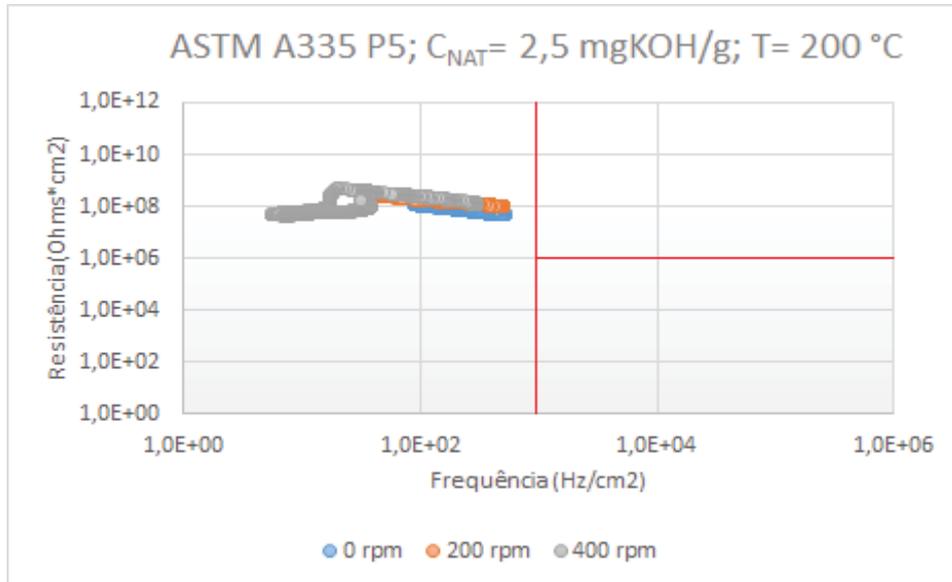
FONTE: O Autor (2018).

FIGURA 28 - RESISTÊNCIA DE RÚIDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS.
 $C_{NAT} = 2,5 \text{ mgKOH/g}$; $T=175 \text{ °C}$ (1º EXPERIMENTO).



FONTE: O Autor (2018).

FIGURA 29 - RESISTÊNCIA DE RÚIDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS.
 $C_{NAT} = 2,5 \text{ mgKOH/g}$; $T=200 \text{ °C}$ (1º EXPERIMENTO).

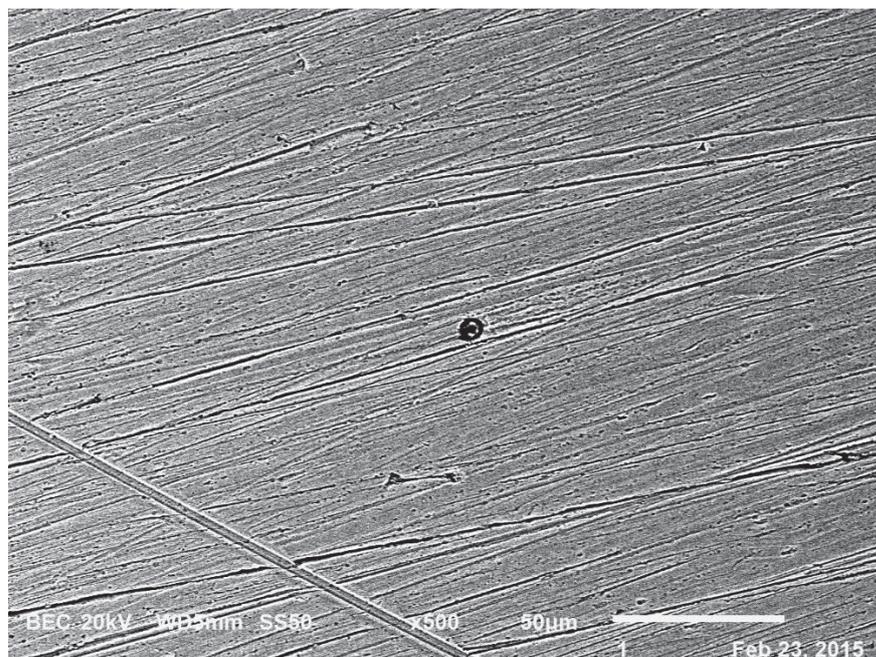


FONTE: O Autor (2018).

Para as temperaturas de 100 °C e 150 °C é possível observar comparando as FIGURAS 17 e 26, e 18 e 27, respectivamente que o comportamento tanto para $C_{NAT} = 0,0 \text{ mgKOH/g}$ quanto para $C_{NAT} = 2,5 \text{ mgKOH/g}$ é praticamente o mesmo. Já na comparação das FIGURAS 16 e 25, 19 com 28 e 20 com 29, há um leve aumento dos valores de frequência, mantendo-se igual os de resistência.

A 200 °C, os pontos passaram a abranger a região 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 como foi observado durante os experimentos feitos por Abrantes (2015). Esta possibilidade foi comprovada por Abrantes (2015) ao se avaliar a superfície dos eletrodos de trabalho através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (FIGURA 30), 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.

FIGURA 30 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA ASTM A335 P5 APÓS EXPERIMENTO EM MEIO CORROSIVO COM NAT = 2,5 mgKOH/g COM APROXIMAÇÃO DE 500x.

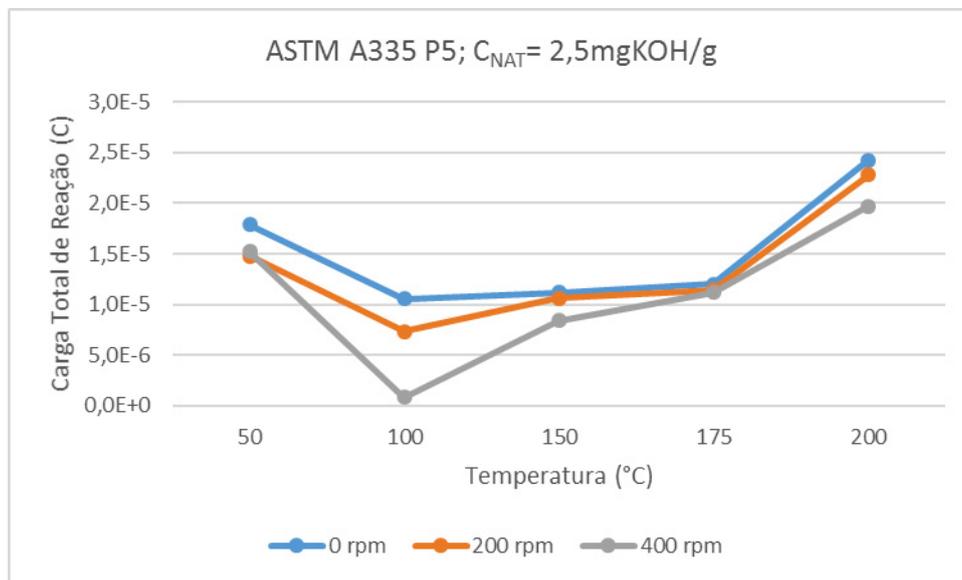


FONTE: ABRANTES (2015).

No primeiro experimento realizado com concentração de 2,5 mg KOH/g os gráficos de Carga de Reação *versus* Temperatura e de Carga de Reação *versus* Velocidade Rotacional, FIGURA 31, mostraram o incremento da carga de reação com o aumento da temperatura. Observa-se que a 200 °C há um incremento na Carga de Reação, indicando maior atividade de troca de elétrons entre os eletrodos de trabalho e, portanto, intensificação do processo corrosivo, como já foi observado no trabalho realizado por Abrantes (2015). Com isso pode-se assumir que a interferência dos compostos de degradação do óleo mineral ainda não é evidente, confirmando-se os

efeitos da corrosão naftênica, como também foi observado por Abrantes (2015), que com o incremento da temperatura a partir dos 200 °C começa a haver degradação da vaselina que acaba influenciando a taxa de corrosão do sistema. 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 naftenatos e H^+ em temperaturas elevadas, acelerando as reações eletroquímicas (ABRANTES 2015).

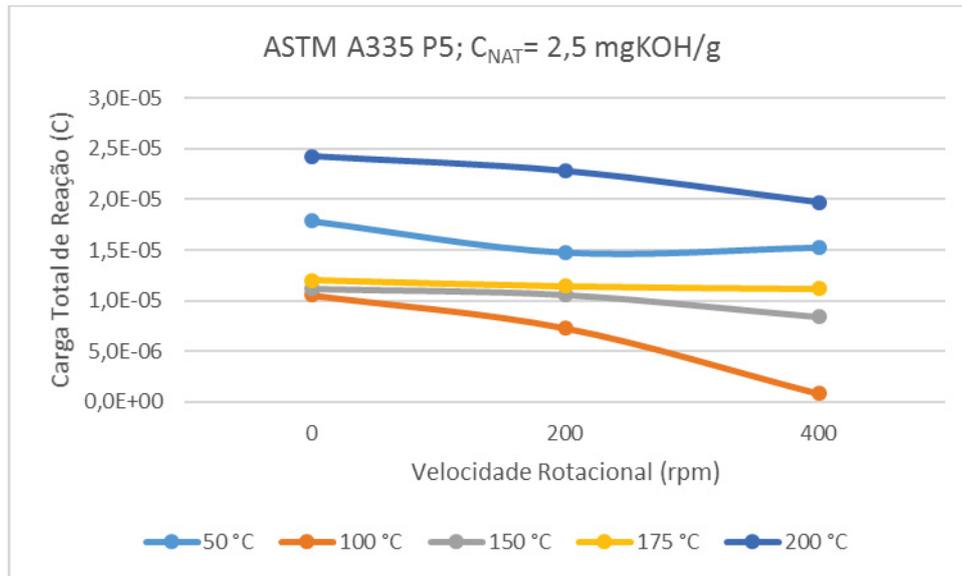
FIGURA 31 - TEMPERATURA (°C) VERSUS CARGA TOTAL DE REAÇÃO (C).
 $C_{NAT} = 2,5 \text{ mgKOH/g}$ (1º EXPERIMENTO).



FONTE: O Autor (2018).

Com relação à agitação, FIGURA 32, pode-se perceber que o comportamento se tornou praticamente constante nas condições estabelecidas de 0, 200 e 400 rpm, não evidenciando o aumento da carga de reação. Isso pode ser explicado devido ao fato da agitação não ser alta o suficiente para conseguir retirar o filme de proteção que está sobre o eletrodo, assim impedindo a sua corrosão, como pode ser visto pelo MEV feito por Abrantes (2015) na FIGURA 30.

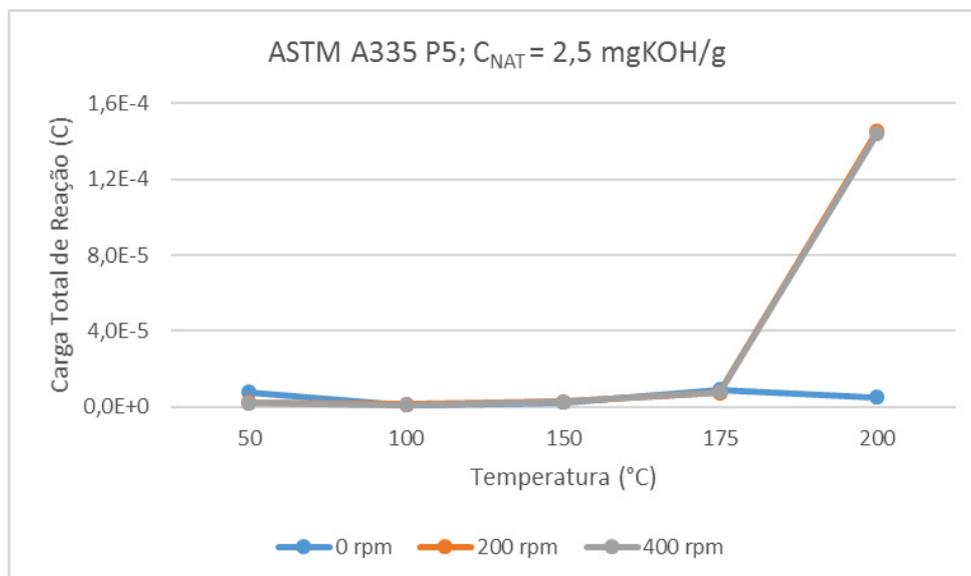
FIGURA 32 - VELOCIDADE ROTACIONAL (RPM) VERSUS TEMPERATURA (°C).
 $C_{NAT} = 2,5 \text{ mgKOH/g}$ (1º EXPERIMENTO).



FONTE: O Autor (2018).

No segundo experimento foi observada a mesma tendência que no primeiro, a maior diferença está relacionada aos valores de carga total obtidos na temperatura de 50 °C, onde no segundo experimento foi realizada a desaeração da solução, fato que não ocorreu no primeiro experimento feito com concentração de 2,5 mgKOH/g, que pode ser observado na FIGURA 33.

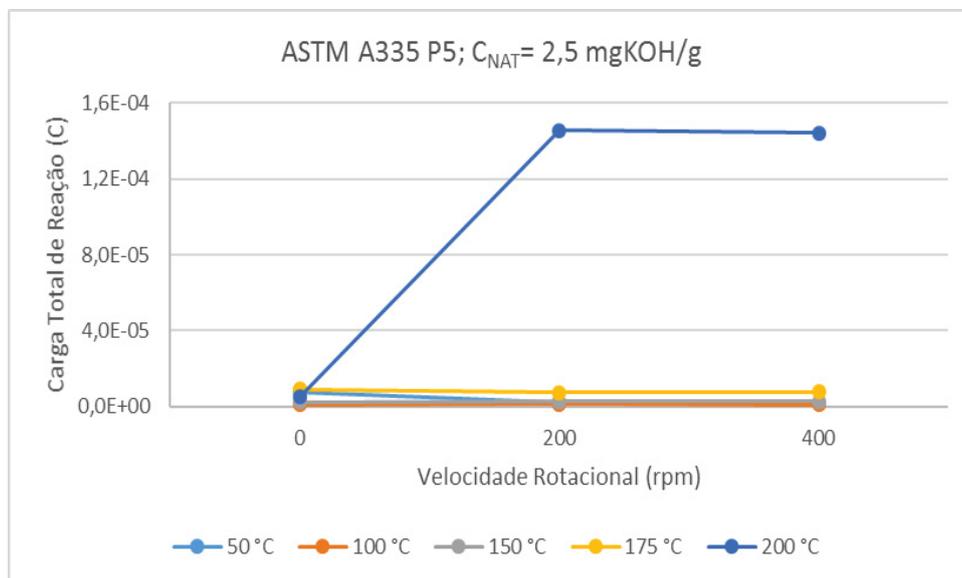
FIGURA 33 - TEMPERATURA (°C) VERSUS CARGA TOTAL DE REAÇÃO (C).
 $C_{NAT} = 2,5 \text{ mgKOH/g}$ (2º EXPERIMENTO).



FONTE: O Autor (2018).

Para a velocidade rotacional observa-se que no gráfico, da FIGURA 34, de Carga Total com a Temperatura as curvas obtidas tanto para 200 rpm quanto para 400 rpm foram praticamente idênticas, o que fica mais evidente no gráfico de Carga Total por Velocidade Rotacional, em que na curva para a temperatura de 200°C, há um incremento nos resultados obtidos no experimento sem agitação comparados aos valores para 200 e 400 rpm. Nas outras temperaturas e velocidades os valores obtidos ficaram praticamente constantes.

FIGURA 34 - VELOCIDADE ROTACIONAL (RPM) VERSUS TEMPERATURA (°C).
 $C_{NAT}=2,5 \text{ mgKOH/g}$ (2º EXPERIMENTO).



FONTE: O Autor (2018).

A explicação para os resultados diferentes que foram obtidos nos dois experimentos na concentração de $C_{NAT}=2,5 \text{ mgKOH/g}$, pode ser devido ao fato de existirem diferenças nos eletrodos de trabalho, como irregularidades na superfície em função de defeitos do material como também devido ao lixamento do mesmo, mesmo processo que ocorreu nos experimentos feitos por Abrantes (2015).

4.3 ASTM A335 P5 EM SOLUÇÃO COM $C_{NAT} = 8,0 \text{ mg KOH/g}$

Para a concentração de ácidos naftênicos de $8,0 \text{ mg KOH/g}$, condição escolhida visando simular o material utilizado originalmente nas refinarias em contato com os produtos destilados do petróleo, foi realizado apenas um experimento, o qual apresentou mesma tendência das concentrações anteriores de deslocamento da

nuvem de pontos nos gráficos realizados conforme a metodologia de Al- Mazzedi e Cottis (2004), saindo de uma região de alta frequência de eventos (f), da região de baixa atividade corrosiva, para uma região de baixa frequência de eventos (f) indicando corrosão do tipo localizada como pode se observado nas FIGURAS 35, 36, 37, 38 e 39, para as temperaturas de 50 °C, 100 °C, 150 °C, 175 °C e 200 °C respectivamente.

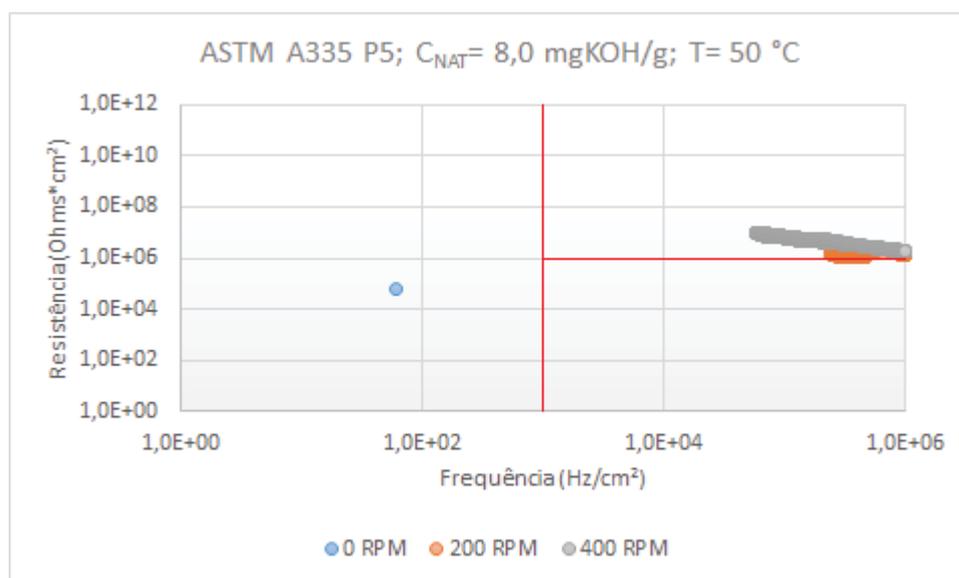
Com o aumento da temperatura até 200 °C e da reatividade dos ácidos naftênicos, na quase ausência de O₂ no meio, supõe-se que o óxido protetor formado na superfície dos eletrodos de trabalho durante o seu manuseio quando em contato com o ar atmosférico, o qual forneceu proteção inicial é então degradado, deixando a superfície limpa para o ataque naftênico.

Os comportamentos das FIGURAS 35 a 39 para $C_{\text{NAT}} = 8,0$ mg KOH/g nas temperaturas de 50 °C, 100 °C, 150 °C, 175 °C e 200 °C foram praticamente idênticos aos valores obtidos para $C_{\text{NAT}} = 2,5$ mg KOH/g observados nas FIGURAS 25 a 29.

Verifica-se na FIGURA 39, entretanto, um deslocamento do comportamento do sistema para valores de mais baixa resistência de ruído. Este comportamento indica um processo com maior taxa de corrosão localizada.

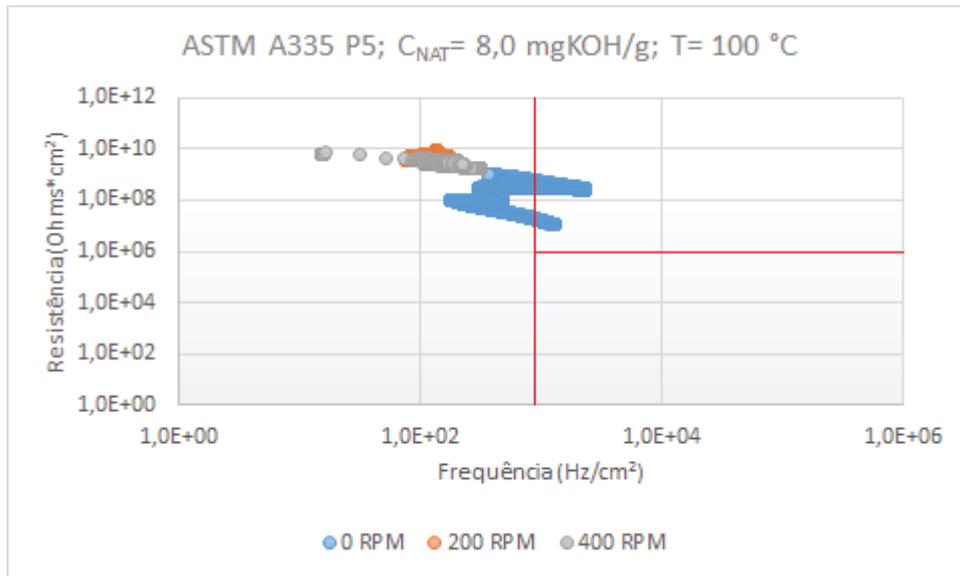
Na FIGURA 35, para a condição de 0 rpm.observou-se um processo bastante estável e atípico que precisa ser melhor compreendido.

FIGURA 35 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS.
 $C_{\text{NAT}} = 8,0$ mgKOH/g; $T=50$ °C (1º EXPERIMENTO).



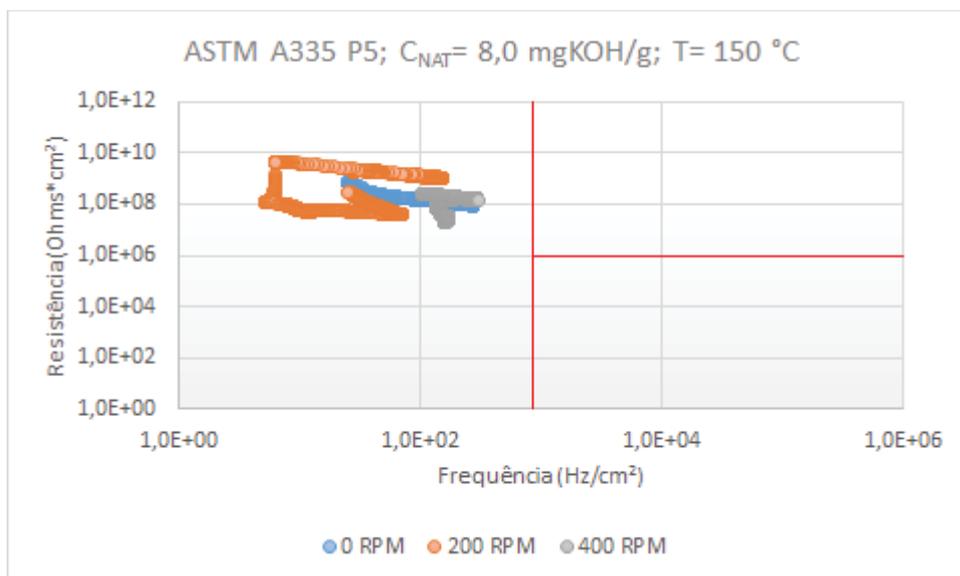
FONTE: O Autor (2018).

FIGURA 36 - RESISTÊNCIA DE RÚIDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS.
 $C_{NAT} = 8,0 \text{ mgKOH/g}$; $T=100 \text{ }^\circ\text{C}$ (1º EXPERIMENTO).



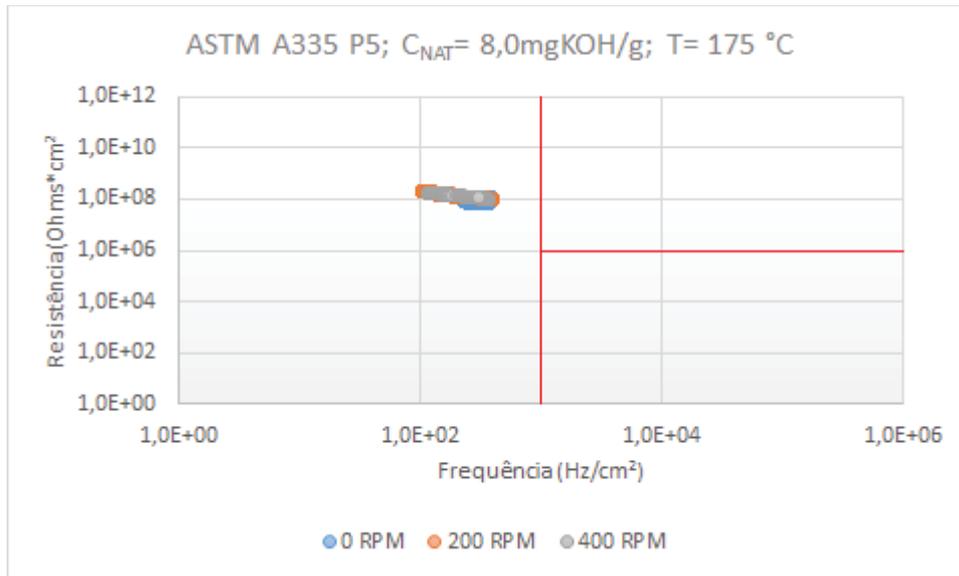
FONTE: O Autor (2018).

FIGURA 37 - RESISTÊNCIA DE RÚIDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS.
 $C_{NAT} = 8,0 \text{ mgKOH/g}$; $T=150 \text{ }^\circ\text{C}$ (1º EXPERIMENTO).



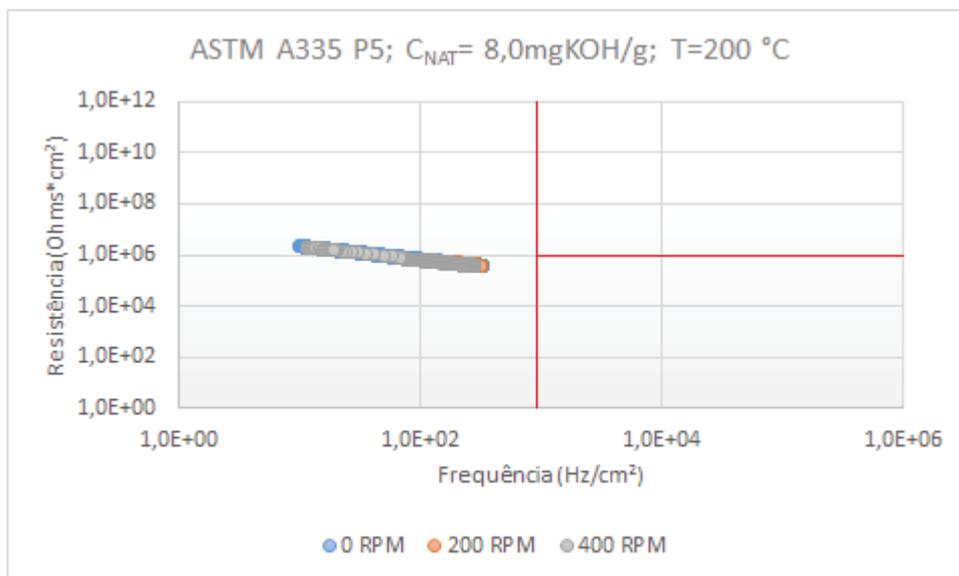
FONTE: O Autor (2018).

FIGURA 38 - RESISTÊNCIA DE RÚIDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS.
 $C_{\text{NAT}} = 8,0 \text{ mgKOH/g}$; $T=175 \text{ }^\circ\text{C}$ (1º EXPERIMENTO).



FONTE: O Autor (2018).

FIGURA 39 - RESISTÊNCIA DE RÚIDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS.
 $C_{\text{NAT}} = 8,0 \text{ mgKOH/g}$; $T=200 \text{ }^\circ\text{C}$ (1º EXPERIMENTO).

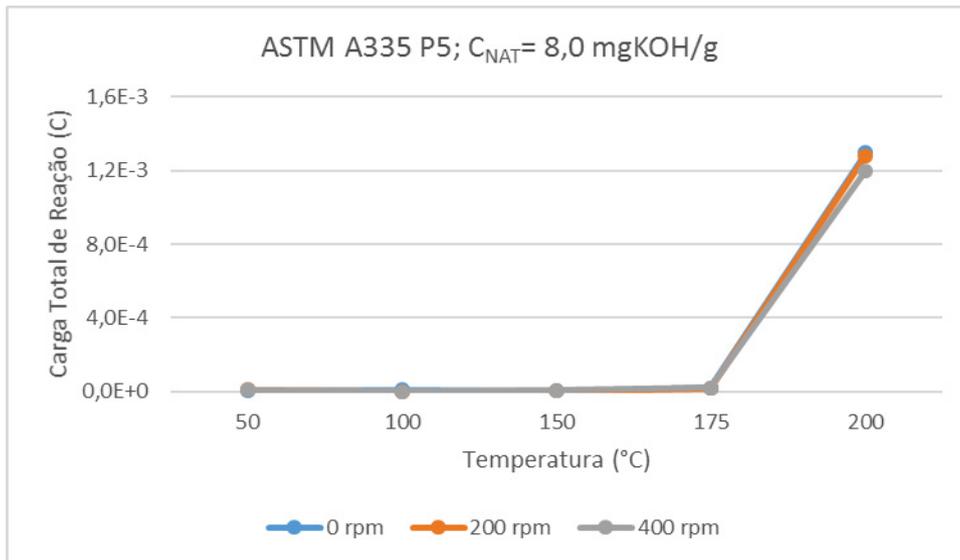


FONTE: O Autor (2018).

No gráfico de Carga Total de Reação, FIGURA 40, os resultados obtidos foram semelhantes aos encontrados tanto para concentração nula de ácidos naftênicos quanto para $C_{\text{NAT}} = 2,5 \text{ mg KOH/g}$, como pode ser observado nas figuras, onde há maior valor para a carga total de reação na temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ para as 3 diferentes agitações estabelecidas. As medidas obtidas nas temperaturas de $50 \text{ }^\circ\text{C}$, $100 \text{ }^\circ\text{C}$, $150 \text{ }^\circ\text{C}$ e $175 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram Cargas de Reação muito baixas, na ordem de grandeza de

10^{-6} C demonstrando que a corrosão nestas temperaturas não é relevante, fato também observado por Abrantes (2015). Diferentemente do valor encontrado para a Carga de Reação na temperatura de 200 °C que fica na ordem de 10^{-3} C.

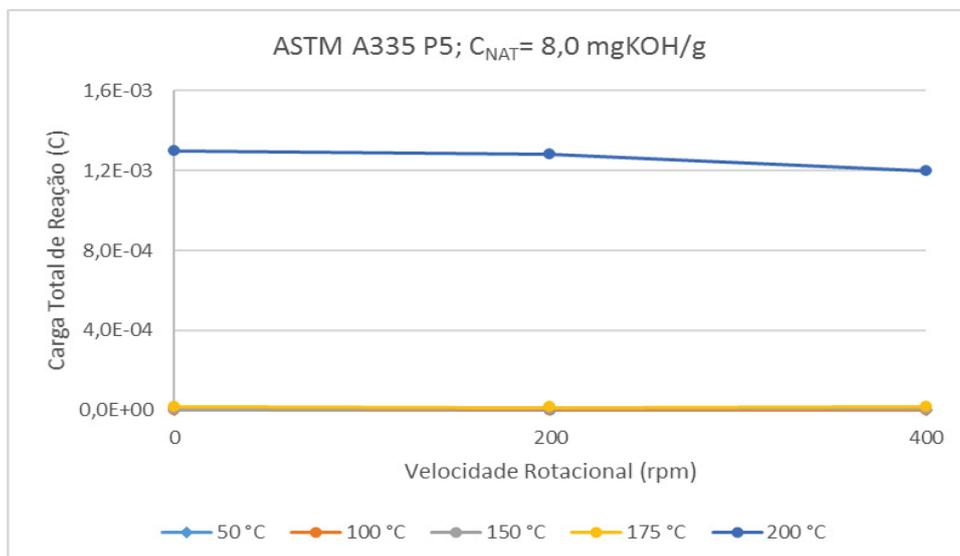
FIGURA 40 - TEMPERATURA (°C) VERSUS CARGA TOTAL DE REAÇÃO (C).
 $C_{NAT} = 8,0$ mgKOH/g (1° EXPERIMENTO).



FONTE: O Autor (2018).

Observa-se também, que novamente as curvas para o experimento sem agitação e com 200 e 400 rpm, FIGURA 41, apresentaram mesma tendência, não sendo possível dizer que o aumento da agitação elevou a taxa de corrosão do sistema.

FIGURA 41 - VELOCIDADE ROTACIONAL (RPM) VERSUS CARGA TOTAL DE REAÇÃO (C).
 $C_{NAT} = 8,0$ mgKOH/g (1° EXPERIMENTO).



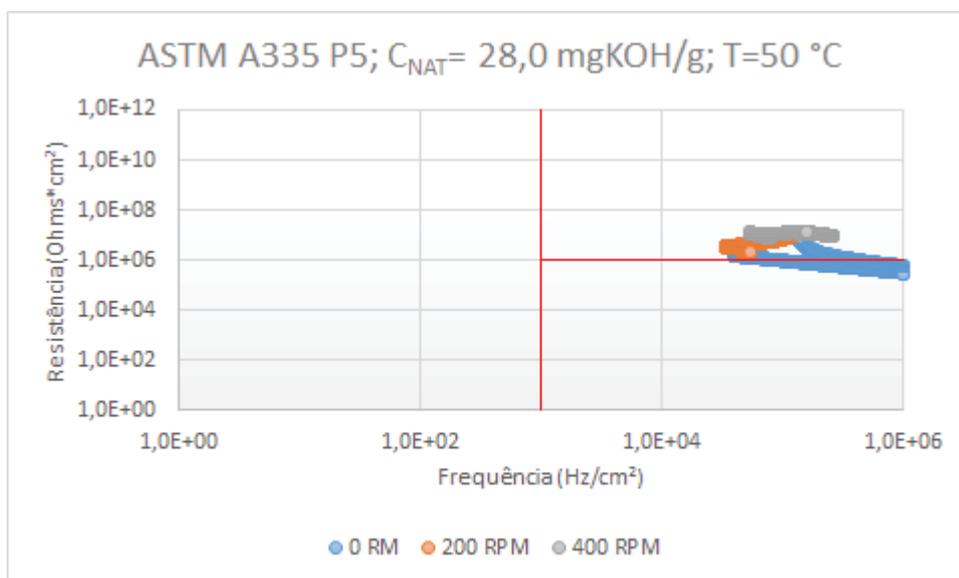
FONTE: O Autor (2018).

4.4 ASTM A335 P5 EM SOLUÇÃO COM $C_{\text{NAT}} = 28,0$ mg KOH/g

No experimento realizado com a concentração de 28,0 mg KOH/g de ácidos naftênicos em solução com óleo mineral para se observar qual a influência do aumento dessa concentração juntamente com o aumento de temperatura e agitação do sistema, e como já dito anteriormente, condição escolhida visando simular o material utilizado originalmente nas refinarias de petróleo em contato com o condensado formado dentro das colunas de destilação.

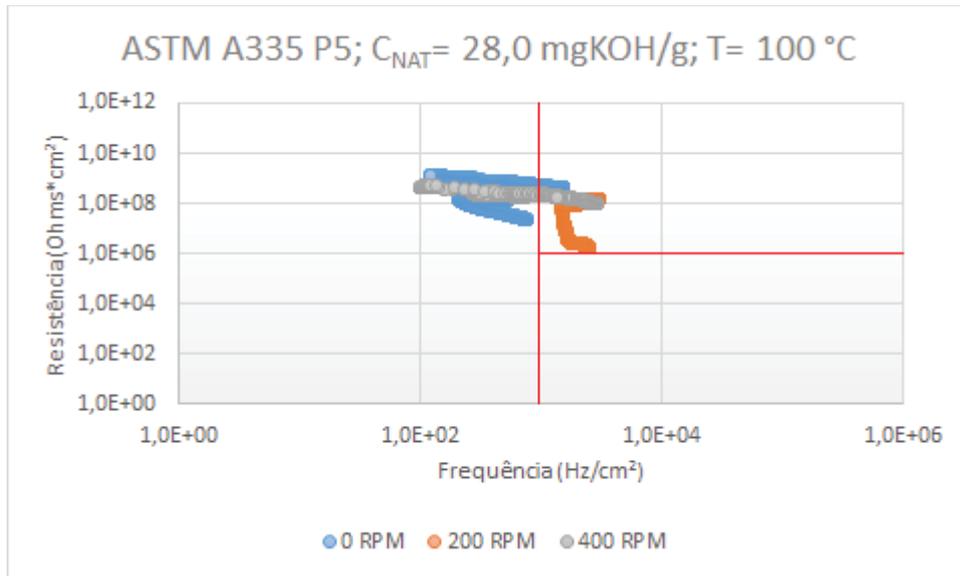
Os dados obtidos nos gráficos de Resistência de Ruído *versus* Frequência de Eventos (f), FIGURAS 42 a 46, novamente, como todos os outros gráficos para as outras concentrações, confirmaram a mudança da nuvem de pontos para a região de corrosão localizada com o incremento da temperatura, nas três variações de rotação.

FIGURA 42 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS.
 $C_{\text{NAT}} = 28,0$ mgKOH/g; $T=50$ °C (1° EXPERIMENTO).



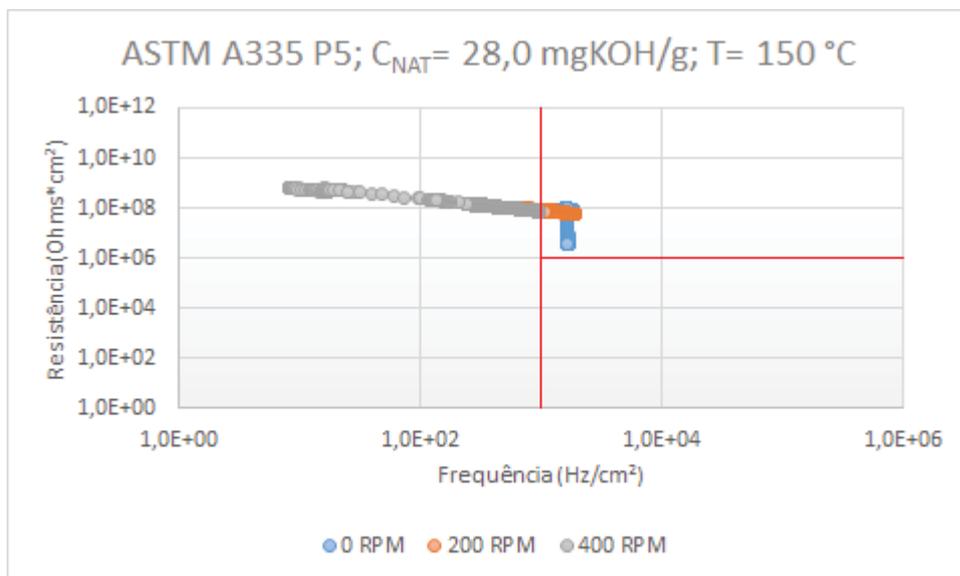
FONTE: O Autor (2018).

FIGURA 43 - RESISTÊNCIA DE RÚIDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS.
 $C_{NAT} = 28,0 \text{ mgKOH/g}$; $T=100 \text{ °C}$ (1º EXPERIMENTO).



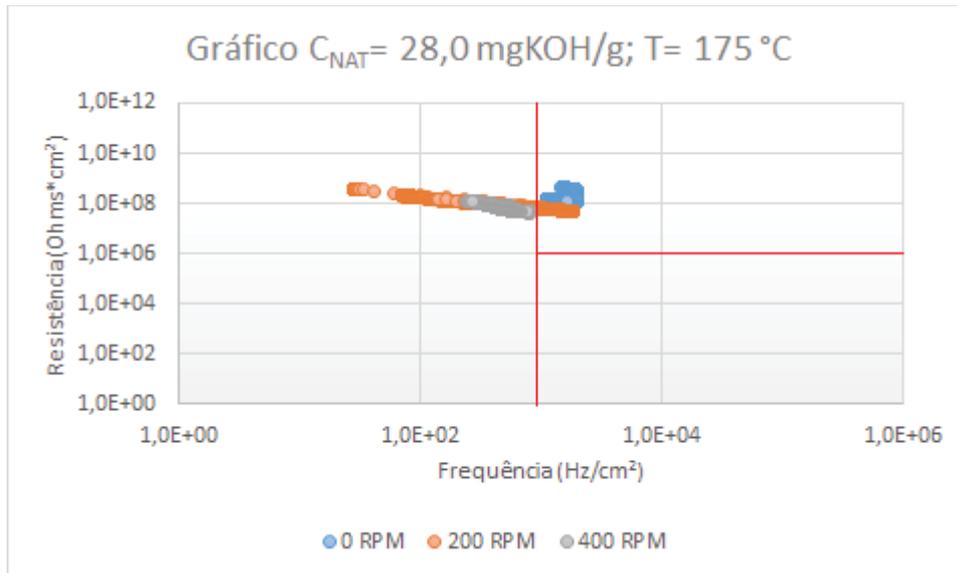
FONTE: O Autor (2018).

FIGURA 44 - RESISTÊNCIA DE RÚIDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS.
 $C_{NAT} = 28,0 \text{ mgKOH/g}$; $T=150 \text{ °C}$ (1º EXPERIMENTO).



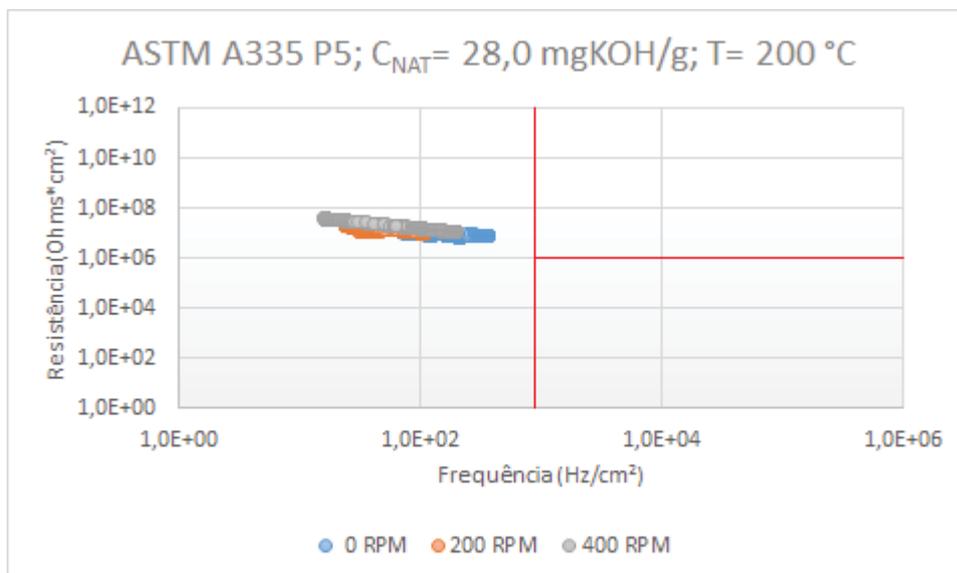
FONTE: O Autor (2018).

FIGURA 45 - RESISTÊNCIA DE RÚIDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS.
 $C_{NAT} = 28,0 \text{ mgKOH/g}$; $T=175 \text{ }^\circ\text{C}$ (1º EXPERIMENTO).



FONTE: O Autor (2018).

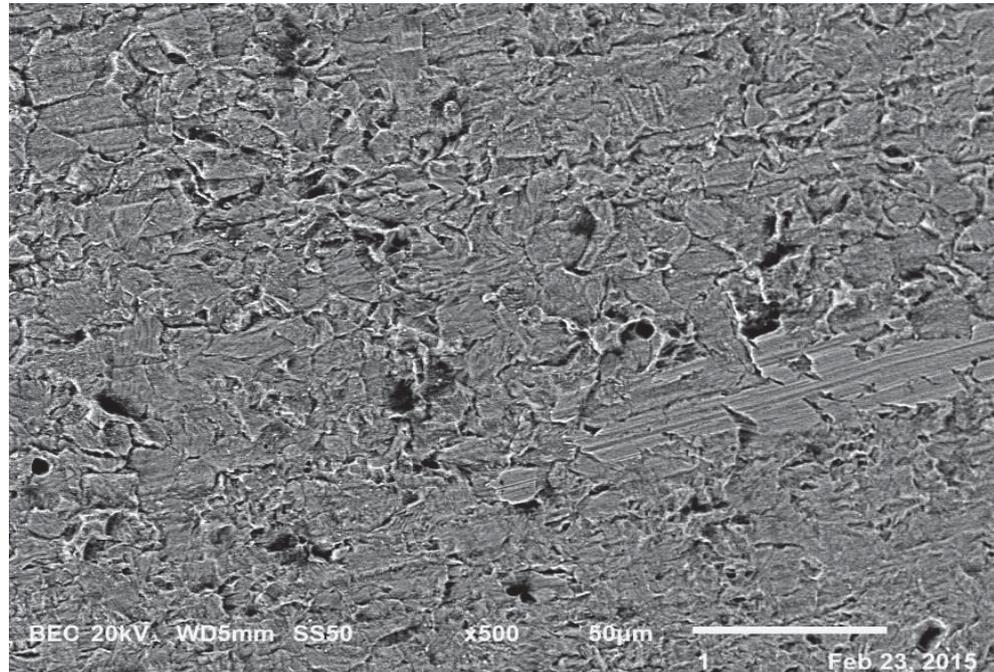
FIGURA 46 - RESISTÊNCIA DE RÚIDO VERSUS FREQUÊNCIA DE EVENTOS.
 $C_{NAT} = 28,0 \text{ mgKOH/g}$; $T=200 \text{ }^\circ\text{C}$ (1º EXPERIMENTO).



FONTE: O Autor (2018).

Na FIGURA 47, através da imagem feita pela Microscopia Eletrônica de Varredura, visualiza-se um ataque bastante severo na superfície do aço A335 P5, comprovando a corrosão do tipo localizada em contorno de grão e nos defeitos pré-existentes do material no experimento realizado por Abrantes (2015), o mesmo processo que foi observado nesse experimento.

FIGURA 47 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA ASTM A335 P5 EM $C_{NAT} = 28,0$ mgKOH/g COM APROXIMAÇÃO DE 500x.

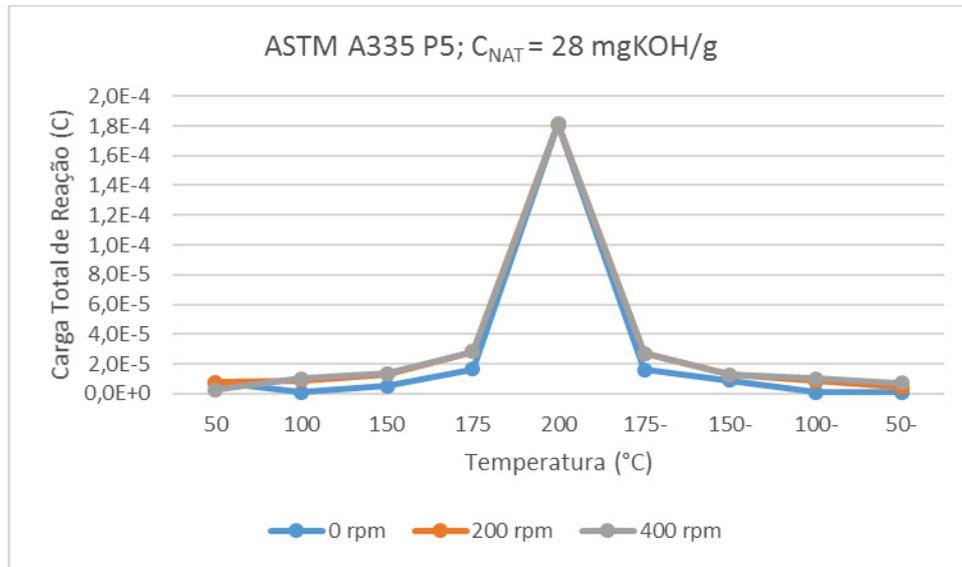


FONTE: ABRANTES (2015).

No gráfico obtido para a Carga Total de Reação *versus* a Temperatura, FIGURA 48, deste experimento, foi possível realizar a obtenção dos dados experimentais tanto para o aquecimento do sistema até 200 °C, como também o resfriamento do processo até 50 °C, para confirmar a reversibilidade do sistema e a mesma tendência de resultados obtidos em todos os pontos.

Assim como nos itens anteriormente mostrados, as Cargas de Reação continuaram em valores mínimos para as aquisições realizadas nas temperaturas de 50 °C a 175 °C, podendo-se considerar que nestas temperaturas o processo corrosivo não é muito significativo, mesmo devido à alta concentração de ácidos naftênicos do sistema, os valores obtidos foram na ordem de 10^{-6} . Já na temperatura de 200 °C ocorre um aumento na Carga de Reação, indicando a intensificação do processo corrosivo por ácidos naftênicos.

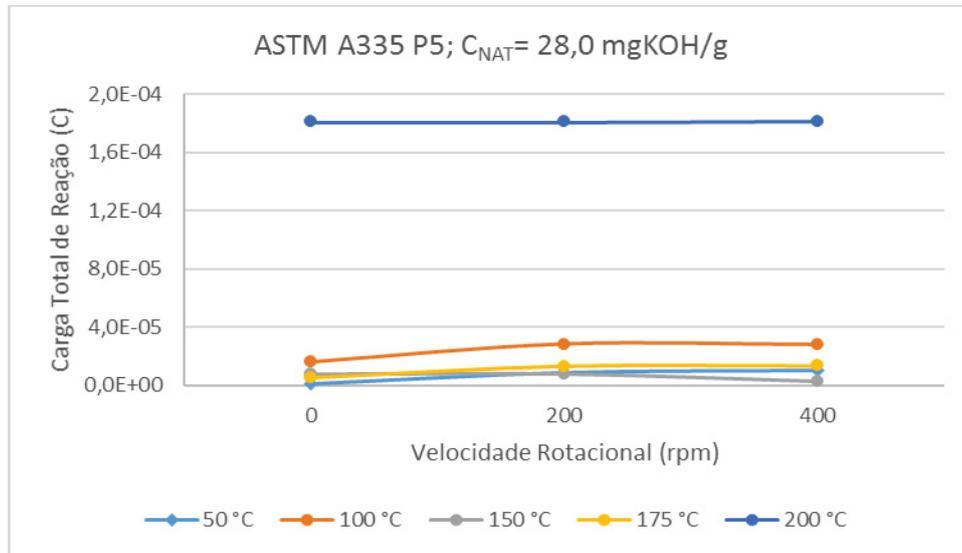
FIGURA 48 - TEMPERATURA (°C) VERSUS CARGA TOTAL DE REAÇÃO (C).
 $C_{\text{NAT}} = 28,0 \text{ mgKOH/g}$ (1° EXPERIMENTO).



FONTE: O Autor (2018).

Quanto à análise da velocidade rotacional, a FIGURA 49 mostra a influência da temperatura sobre a carga de reação. Em 200 °C pode ser observado que a carga de reação tem um aumento bastante expressivo, fato que ocorre em todos os experimentos realizados, confirmando a forte influência da temperatura na taxa de corrosão como já foi mostrado em estudos anteriores feitos pelo GEA de Hass et al. (2014) e Abrantes (2015). Para a velocidade rotacional novamente não foi possível observar o incremento da taxa de reação com o aumento da rotação, pois a mesma se tornou praticamente invariável num mesmo patamar de temperatura.

FIGURA 49 - VELOCIDADE ROTACIONAL (RPM) VERSUS CARGA TOTAL DE REAÇÃO (C).
 $C_{NAT}=28,0$ mgKOH/g (2º EXPERIMENTO).



FONTE: O Autor (2018).

5 CONCLUSÃO

Verificou-se que a técnica de ruído eletroquímico possibilita a avaliação da influência dos parâmetros como NAT, temperatura e agitação na taxa de corrosão do processo, como também é uma técnica sensível a todas essas variações e assim permite a redefinição de parâmetros de processo com maior confiabilidade, para o monitoramento de processos de corrosão por ácidos naftênicos nas condições estudadas.

Na utilização da metodologia proposta por Al- Mazzedi e Cottis (2004) para análise dos resultados obtidos durante os experimentos de Ruído Eletroquímico foi possível observar que em todas as condições estudadas a nuvem de pontos sai de uma região de alta frequência de eventos (f) para uma região de baixa frequência de eventos (f), que indica ocorrência de corrosão localizada com o aumento da temperatura e da agitação, porém não é possível quantificar quão agressivo foi o processo corrosivo.

Os resultados obtidos através dos gráficos de Carga de Reação demonstraram que em temperaturas abaixo de 175 °C não há processos de corrosão significativa nos sistemas, independente das concentrações de ácidos naftênicos. Porém, acima dessa temperatura até 200 °C há grande influência das reações envolvendo os ácidos naftênicos que acentuam esse processo corrosivo.

Nos gráficos de Carga de Reação *versus* Velocidade Rotacional foi possível observar que nas linhas de temperatura fixa não se obteve incremento da carga de reação com o aumento da agitação.

Com isso, foi observada forte influência da temperatura em relação ao aumento da Carga de Reação dos sistemas estudados, porém, não se obteve o mesmo resultado com relação à velocidade rotacional, pois quase todos os gráficos mostram que o valor da Carga de Reação foi o mesmo tanto para 0 rpm, 200 rpm e 400 rpm.

Perante aos resultados obtidos, pode-se concluir que a técnica de Ruído Eletroquímico, juntamente com a metodologia de Al- Mazzedi e Cottis (2004) e de Carga de Reação propostas para o tratamento dos dados obtidos nos experimentos, é sensível, viável e eficaz para se avaliar quantitativamente as tendências dos processos que ocorrem dentro do sistema corrosivo com ácidos naftênicos.

Vale ressaltar que como sugestão para trabalhos futuros deve-se comparar a influência do incremento da Carga de Reação dos sistemas com o aumento da

Velocidade Rotacional realizando experimentos com maiores velocidades rotacionais do que as obtidas durante esses experimentos.

REFERÊNCIAS

- ABRANTES, A. C. T. G. **Reavaliação de parâmetros de controle da corrosão por ácidos naftênicos através de ruído eletroquímico**. 124 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba, 2015.
- 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.
- ALVISI, P. P.; LINS, V. F. C. An overview of naphthenic acid corrosion in a vacuum distillation plant. **Engineering Failure Analysis**, v. 18, n. 5, p. 1403-1406, 2011.
- BABAIAN-KIBALA, E.; CRAIG JÚNIOR, H. L.; RUSK, G. L.; BLANCHARD, K. V.; ROSE, T. J.; UEHLEIN, B. L.; QUINTER, R. C.; SUMMERS, M. A. Naphthenic acid corrosion in refinery settings. **Materials Performance**, v. 32, n. 4, p. 50-55, 1993.
- BARQUETTE, A. V. **Mistura em linha de diesel**. [S.l.]: Maxwell, 2008. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/11898/11898_11.PDF>. Acesso em: 28 nov. 2017.
- BRASIL, N. Í. do. **Processamento de petróleo e gás**. 2. Editora LTC, 2014.
- CAMPOS, M. C. V. **Estudo do ácido naftênico do gasóleo pesado derivado do petróleo marlim**. 139 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, 2005.
- CARDOSO, L. C. **Petróleo: do poço ao posto**. Editora Qualitymark: Rio de Janeiro, 2005.
- CLEMENTE, J. S.; FEDORAK, P. M. A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids. **Chemosphere**, v. 60, n. 5, p. 585-600, 2005.
- Composição nominal da liga de alumínio 6351**. [S.l.]: Du Bronze Metais, 1998. Disponível em: <<http://dubronzemetais.com.br/produtos/aluminio/abnt-6351/>>. Acesso em: 02 dez. 2017.
- Composição química do aço inox ASTM A335 P5 (em %)**. [S.l.]: Steel Tubes. Disponível em: <<http://www.steeltubes.co.in/astm-a335-p5-p9-p11-p22-p91-alloy-steel-pipes-tubes-supplier/>>. Acesso em: 02 dez. 2017.
- COTTIS, R. A. An evaluation of electrochemical noise for the estimation of corrosion rate and type. **Corrosion**, Paper n. 06432. NACE International, 2006.
- DERUNGS, W. A. Naphthenic acid corrosion - an old enemy of the petroleum industry. **Corrosion**, v. 12, n. 12, p. 41-46, 1956.

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.

DOMINGUES, H. C. N. **Estudo do comportamento eletroquímico do aço carbono, em meio de bicarbonato de sódio e gás carbônico, utilizando a técnica do ruído eletroquímico**. 192 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Paraná - UFPR, Curitiba, 2010.

FERREIRA, L. A.; COSTACURTA, R. F.; ALBERTI, S. M.; RECHENBERG, Z. S. Curso de formação de operadores de refinaria. Petrobrás/Unicenp. Curitiba, 2002.

FÓFANO, S.; JAMBO, H. C. M. Corrosão: fundamentos, monitoração e controle. Petrobras. Editora Ciência Moderna, 2007.

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

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**, v. 46, n. 24-25, p. 3879-3886, 2001.

GROYSMAN, A.; BRODSKY, N.; PENER, J.; SHMULEVICH, D. Low temperature naphthenic acid corrosion study. NACE: Corrosion Conference & Expo, paper n. 07569, USA, 2007.

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**, v. 35, n. 7, p. 1423-1433, 2012.

GUTZEIT, J. **Crude Unit Corrosion Guide: A Complete How-To Manual**. 2nd edition, Process Corrosion Consultants, 2006, USA.

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**, v. 124, n. 1, p. 206-210, 2014.

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. extr., p. 116-123, 2003.

JAYARAMAN, A.; SINGH, H.; LEFEBVRE, Y. Naphthenic acid corrosion in petroleum refineries. A review. **IFP Energies Nouvelles Innovating for Energy**, v. 41, n. 2, p. 265-274, 1986.

KANE, R. D.; CAYARD, M. S. A comprehensive study on naphthenic acid corrosion. **Corrosion**, paper nº 02555, 2002.

KIRK-OTHMER. Concise encyclopedia of chemical technology. 15. Interscience: New York, 1984.

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**, v. 83, n. 11-12, p. 1689-1695, 2004.

LUCCHESE, A. L. **Estudo da corrosão naftênica em planta de destilação atmosférica de petróleo**. 55 f. Trabalho de Graduação (Engenharia de Materiais). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, 2010.

MANSFELD, F.; LIU, G.; XIÃO, H.; TSAI, C. H.; LITTLE, B. J. The corrosion behavior of copper alloys, stainless steels and titanium in seawater. **Corrosion Science**, v. 36, n. 12, p. 2063-2095, 1994.

NEIVA, J. Conheça o petróleo. 6. Editora Expressão e Cultura: Rio de Janeiro, 1993.

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.

PAIVA, G. J. M.; COBUCCI, J. C. S. Monitoring naphthenic acid corrosion online. NACE: Corrosion Conference & Expo, paper n. 07269, USA, 2007.

PANOSSIAN, Z.; ALMEIDA, N. L.; OHBA, M. Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas. 2. Editora IPT: São Paulo, 1993.

QING, W. Processing high TAN crude: part I. **Petroleum Technology Quarterly**, Q4, p. 35-43, 2010.

QING, W. Processing high TAN crude: part II. **Petroleum Technology Quarterly**, Q1, p. 1-7, 2011.

ROSAS, A.; BRAGA, E.; PELUZIO, J., SANCHES, L.; CALAZANS, R. Hidrocarbonetos. **Universo Fóssil**, 2011.

SILVA, P. S. **Estudo da corrosão naftênica pela aplicação da técnica de Ruído Eletroquímico**. Dissertação de mestrado, UFPR/PIPE, Curitiba, 2010.

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**. PR, Foz de Iguaçu, 2010.

SLAVCHEVA, E.; SHONE, B.; TURNBULL, A. Factors controlling naphthenic acid corrosion. **Corrosion**, NACE: Internacional, v. 54, n. 11, p. 922-930; 1998.

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.

SPEIGHT, J G. **High Acid Crudes**. 1st edition, GPP, Elsevier, 2014, USA.

SRINIVASAN, V.; SUBRAMANIAM, M.; SHAH, P. Processing strategies for metallic and high-acid crudes. **Petroleum Technology Quarterly**, Q4, p. 1-6, 2013.

TISSOT, B. P.; WELTA, D. H. Petroleum formation and occurrence. Heidelberg: Springer Verlag, 1984.

WU, X.; JING, H.; ZHENG, Y.; YAO, Z.; KE, W. Erosion-corrosion of various oil-refining materials in naphthenic acid. **Wear**, v. 256, n. 1-2, p. 133-144, 2004.

YÉPEZ, O. Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid. **Fuel**, v. 84, n. 1, p. 97-104, 2005.

YÉPEZ, O. On the chemical reaction between carboxylic acids and iron, including the special case of naphthenic acid. **Fuel**, v. 86, n. 7-8, p. 1162-1168, 2007.