

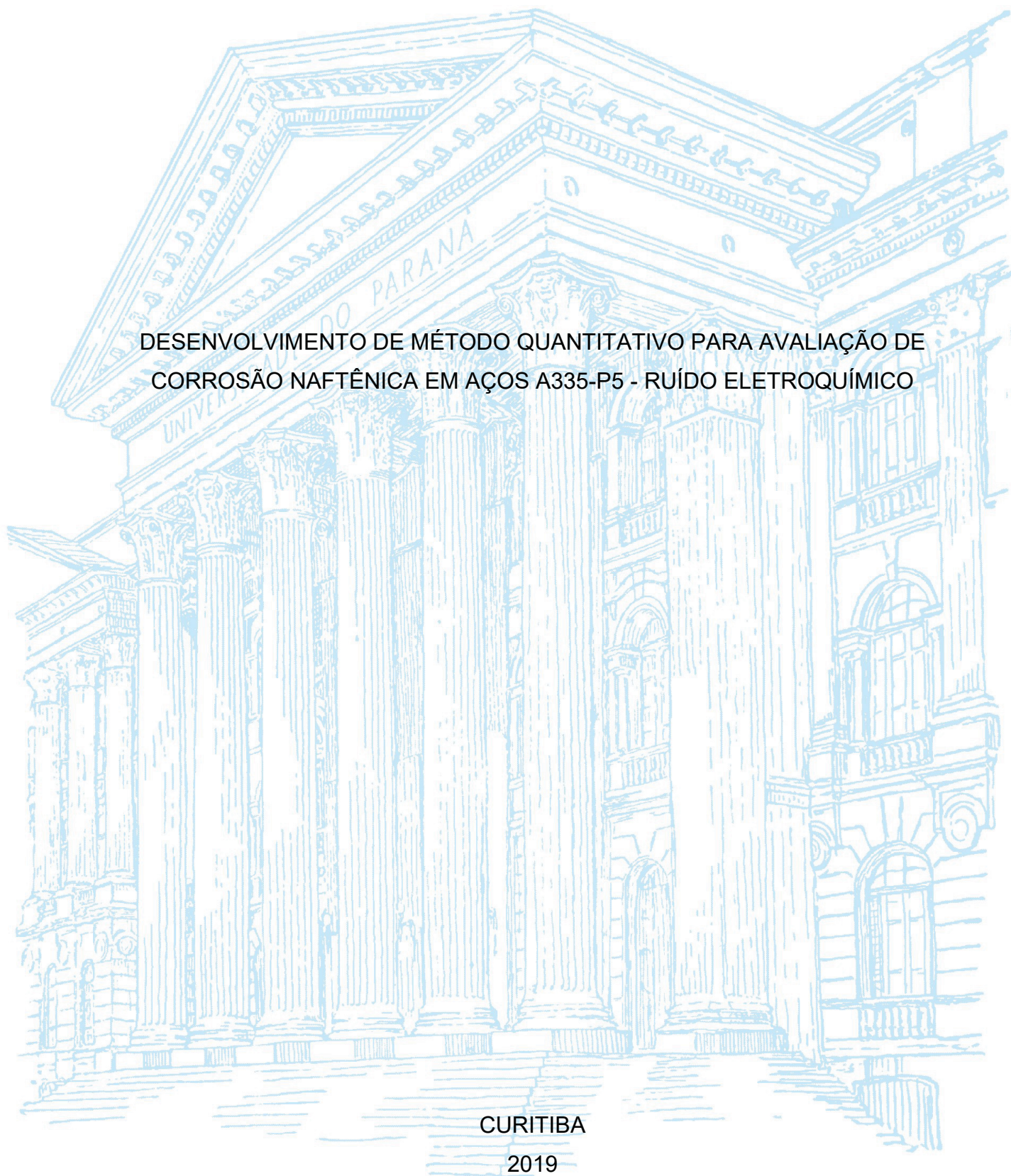
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ADALBERTO BAPTISTA

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO QUANTITATIVO PARA AVALIAÇÃO DE  
CORROSÃO NAFTÊNICA EM AÇOS A335-P5 - RUÍDO ELETROQUÍMICO

CURITIBA

2019



ADALBERTO BAPTISTA

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO QUANTITATIVO PARA AVALIAÇÃO DE  
CORROSÃO NAFTÊNICA EM AÇOS A335-P5 - RUÍDO ELETROQUÍMICO

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

---

B222d Baptista, Adalberto

Desenvolvimento de método quantitativo para avaliação de corrosão naftênica em aços A335-P5 - ruído eletroquímico [recurso eletrônico] / Adalberto Baptista – Curitiba, 2019.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,  
Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

1. Corrosão. 2. Ruído Eletroquímico. 3. Ácido Naftênica. I.  
Universidade Federal do Paraná. II. Ponte, Haroldo de Araújo. III.  
Título.

CDD: 661.86

---

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA  
MECÂNICA - 40001016040P5

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de ADALBERTO BAPTISTA intitulada: **DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO QUANTITATIVO PARA AVALIAÇÃO DE CORROSÃO NAFTÊNICA EM AÇO A335-P5 - RUÍDO ELETROQUÍMICO**, sob orientação do Prof. Dr. HAROLDO DE ARAÚJO PONTE, que após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor 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, 05 de Setembro de 2019.

  
HAROLDO DE ARAÚJO PONTE

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

  
MARCELO KAMINSKI LENZI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

  
ANA CAROLINA TEDESCHI GOMES ABRANTES

Avaliador Externo (CENTRO UNIVERSITÁRIO INTERNACIONAL)

  
RODNEI BERTAZZOLI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS)

Aos meus amados pais Gilberto Batista e Alda Duda Batista.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, primeiramente, por guiar meus passos a ser uma pessoa melhor a cada dia.

À minha esposa querida, Andréa, pela paciência e dedicação mostrada durante essa fase da minha vida;

Aos meus filhos amados, Pedro Henrique e Matheus, razão de tudo o que faço.

À minha família, meu apoio de todas as horas.

À Universidade Federal do Paraná, por me acolher novamente nesta renomada instituição e pela infraestrutura concedida para a realização da pesquisa.

Ao meu orientador, Haroldo de Araújo Ponte, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pela atenção e dedicação ao meu aprendizado, pelo apoio e conselhos, e pela amizade, acima de tudo.

Aos meus amigos e colegas do Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA).

À minha amiga Ana Carolina Abrantes, pelo auxílio na resolução de minhas dúvidas.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná (PGMEC).

“Se eu vi mais longe, foi por estar sobre os ombros de gigantes”  
(Isaac Newton)

## RESUMO

Os ácidos naftênicos constituem uma mistura indefinida de ácidos carboxílicos que estão presentes na composição do petróleo, formados no óleo cru por degradação bacteriana. Esses ácidos são considerados contaminantes, pois são responsáveis pela corrosão nas unidades de processamento de petróleo e nas tubulações por onde ele é ocupado. A corrosão do ácido naftênico é tipicamente caracterizada por ter um ataque mais localizado, particularmente em áreas de alta velocidade e na faixa de temperatura de 220 °C a 400 °C. O presente trabalho objetivou correlacionar o comportamento do processo de corrosão por ácidos naftênicos em diversas concentrações de ácidos através da técnica de Ruído Eletroquímico e, a partir dos dados encontrados, desenvolver um método quantitativo para avaliação da intensidade da corrosão naftênica. O procedimento metodológico consistiu na utilização de um reator cilíndrico de alumínio dotado de uma sonda de corrosão onde foram acoplados três eletrodos, dois deles eletrodos de trabalho e um eletrodo de referência. O aquecimento do reator foi obtido através de uma resistência elétrica e um isolamento térmico. A temperatura foi controlada através de um controlador PID (Proporcional-Integral e Derivativo) acoplado ao painel elétrico. Este conjunto, sonda de corrosão e eletrodos de trabalho e referência, foi mergulhado em uma solução contendo óleo mineral e ácidos naftênicos em diversas concentrações. A agitação da solução foi obtida pelo uso de um agitador magnético com medição digital da velocidade de rotação dada em rotações por minutos (rpm). Para aquisição dos ruídos de potencial e de corrente elétrica utilizou-se um potenciostato / galvanostato *Gamry*. Esses dados foram convertidos em frequência ( $\text{Hz}/\text{cm}^2$ ), resistência ( $\Omega/\text{cm}^2$ ) e carga de reação ( $\text{C}/\text{cm}^2$ ). O material avaliado neste trabalho foi o aço A335 P5 imerso em óleo mineral (vaselina) puro ( $C_{AN} = 0,0 \text{ mg KOH/g}$ ) e óleo mineral contendo ácidos naftênicos nas faixas de concentrações de  $C_{AN} = 1,5 - 2,5 \text{ mg KOH/g}$ ,  $C_{AN} = 6,0 - 8,0 \text{ mg KOH/g}$  e também  $C_{AN} = 23,0 - 28,0 \text{ mg KOH/g}$ . A proposta de criação de um sensor de monitoramento on-line (tempo real) através da técnica de Ruído Eletroquímico, a partir dos resultados obtidos, tornou-se mais próximo. Os resultados mostraram que é possível operar dentro de um range, criando um set-point para controle de monitoramento da carga de reação.

Palavras-chave: Corrosão Naftênica, Ruído Eletroquímico, Taxa de Corrosão

## ABSTRACT

Naphthenic acids are defined by an indefinite mixture of carboxylic acids which are present in the petroleum composition, formed in the crude oil by bacterial degradation. These acids are considered contaminants because they are responsible for corrosion in the oil processing plants and the pipelines where it is occupied. Corrosion of naphthenic acid is typically characterized by having a more localized attack particularly in high speed areas and in the temperature range of 220 °C to 400 °C. The present work aimed to correlate the behavior of the process of corrosion by naphthenic acids at different temperatures and acid concentrations through the Electrochemical Noise technique and from the data found develop a quantitative method to evaluate the intensity of naphthenic corrosion. The methodological procedure consisted of the use of an aluminum cylindrical reactor with a corrosion probe where three electrodes were coupled, two of them working electrodes and a reference electrode. The reactor heating was obtained through an electrical resistance and thermal insulation. The temperature was controlled through a PID (Proportional Integral and Derivative) controller coupled to the electrical panel. This set - corrosion probe and working and reference electrodes was immersed in a solution containing mineral oil and naphthenic acids at various concentrations. Stirring of the solution was achieved using a magnetic stirrer with digital measurement of the rotation speed given in revolutions per minute (rpm). For the acquisition of potential and electrical noise, a Gamry potentiostat / galvanostat was used. These data were converted into frequency (Hz / cm<sup>2</sup>) and resistance (Ω / cm<sup>2</sup>). The material evaluated in this work was A335 P5 steel immersed in pure mineral oil (petroleum jelly) ( $C_{AN} = 0.0$  mg KOH / g) and mineral oil containing naphthenic acids in the concentration ranges of  $C_{AN} = 1.5 - 2.5$  mg. KOH / g,  $C_{AN} = 6.0 - 8.0$  mg KOH / g and also  $C_{AN} = 23.0 - 28.0$  mg KOH / g. The proposal to create an online (real-time) monitoring sensor using the Electrochemical Noise technique, from the results obtained, became closer. The results showed that it is possible to operate within a range by creating a set-point for monitoring reaction load monitoring.

Keywords: Naphthenic Acid Corrosion, Electrochemical Noise, Corrosion Rate

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: MODELO DE ESTRUTURA MOLECULAR DO ÁCIDO NAFTÊNICO ....	25
FIGURA 2: ESTRUTURA DE ALGUNS TIPOS DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS .....	26
FIGURA 3: TORRE DE DESTILAÇÃO A VÁCUO – DETALHE DA BANDEJA.....	28
FIGURA 4: EXEMPLO DE ATAQUE DE ÁCIDO NAFTÊNICO EM BANDEJA DE AÇO TIPO 14% Cr .....	29
FIGURA 5: CORROSÃO EM LINHAS DE TRANSFERÊNCIA.....	29
FIGURA 6: ÁREAS SUJEITAS A ATAQUE DA CORROSÃO POR ÁCIDOS NAFTÊNICOS .....	30
FIGURA 7: ILUSTRAÇÃO DO MECANISMO DE CORROSÃO NAFTÊNICA.....	34
FIGURA 8: MECANISMO DE ATIVAÇÃO E/OU PASSIVAÇÃO DA CORROSÃO NAFTÊNICA.....	35
FIGURA 9: GRÁFICO FREQUÊNCIA VS RESISTÊNCIA .....	46
FIGURA 10: REPRESENTAÇÃO GRÁFICA SEGUNDO AL-MAZEEDI E COTTIS ..	47
FIGURA 11: APARATO EXPERIMENTAL EM CIRCUITO FECHADO .....	53
FIGURA 12: SISTEMA ELETROQUÍMICO MONTADO EM LABORATÓRIO.....	56
FIGURA 13: DESENHO DO SISTEMA ELETROQUÍMICO EXPERIMENTAL.....	57
FIGURA 14: a) REATOR ELETROQUÍMICO ABERTO; b) REATOR ELETROQUÍMICO FECHADO E MONTADO.....	58
FIGURA 15: POSIÇÃO DAS ENTRADAS E SAÍDAS NO REATOR ELETROQUÍMICO .....	59
FIGURA 16: A) PAINEL DE CONTROLE DE TEMPERATURA E PRESSÃO, B) REATOR ELETROQUÍMICO .....	61
FIGURA 17: a) POSIÇÃO DAS CONEXÕES DOS ELETRODOS NA SONDA DO REATOR ELETROQUÍMICO, b) VISÃO SUPERIOR DAS CONEXÕES.....	62
FIGURA 18: a) SONDA DE CORROSÃO. b) ELETRODOS DE TRABALHO (A335 P5) E REFERÊNCIA (AISI 316).....	62
FIGURA 19: a) GALVANOSTATO/POTENCIOSTATO/ZRA REFERENCE 600 DA GAMRY INSTRUMENTS. b) TELA DO SOFTWARE DE AQUISIÇÃO DOS DADOS GAMRY ESA 410 .....	70
FIGURA 20: MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA .....	72

FIGURA 21: SIMULAÇÃO DE VÓRTICES COM ÓLEO MINERAL NA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO DE 800 RPM. a) EM ÓLEO MINERAL b) EM ÁGUA	76
FIGURA 22: ÓLEO MINERAL SUBMETIDO À VELOCIDADE DE AGITAÇÃO DE 800 rpm.....	77
FIGURA 23: MICROGRAFIA OBTIDA DE AMOSTRA EXPOSTA NA CONDIÇÃO C1; A) AUMENTO DE 500 X; B) AUMENTO DE 1000 X.....	91
FIGURA 24: MICROGRAFIA OBTIDA DE AMOSTRA EXPOSTA NA CONDIÇÃO C2; A) AUMENTO DE 500 X; B) AUMENTO DE 1000 X.....	95
FIGURA 25: MICROGRAFIA OBTIDA DE AMOSTRA EXPOSTA NA CONDIÇÃO C3; A) AUMENTO DE 500 X; B) AUMENTO DE 1000 X.....	98
FIGURA 26: MICROGRAFIA OBTIDA DE AMOSTRA EXPOSTA NA CONDIÇÃO C4; A) AUMENTO DE 500 X; B) AUMENTO DE 1000 X.....	102

## LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1: EFEITO DO OXIGÊNIO – CONDIÇÃO C1 - EXP. 1 .....	80
GRÁFICO 2: EFEITO DO OXIGÊNIO – CONDIÇÃO C2 - EXP. 1 .....	80
GRÁFICO 3: EFEITO DO OXIGÊNIO - CONDIÇÃO C4 - EXP. 3.....	81
GRÁFICO 4: EFEITO DO OXIGÊNIO - CONDIÇÃO C2 - EXP. 2.....	81
GRÁFICO 5: CARGA DE REAÇÃO PARA ASTM A335 P5 NA CONDIÇÃO C1 - EXP. 1 .....	84
GRÁFICO 6: CARGA DE REAÇÃO PARA ASTM A335 P5 NA CONDIÇÃO C1 - EXP. 2 .....	84
GRÁFICO 7: CARGA DE REAÇÃO PARA ASTM A335 P5 NA CONDIÇÃO C2 - EXP. 1 .....	85
GRÁFICO 8: CARGA DE REAÇÃO PARA ASTM A335 P5 NA CONDIÇÃO C2 - EXP. 2 .....	86
GRÁFICO 9: CARGA DE REAÇÃO PARA ASTM A335 P5 NA CONDIÇÃO C3 - EXP. 1 .....	87
GRÁFICO 10: CARGA DE REAÇÃO PARA ASTM A335 P5 NA CONDIÇÃO C4 - EXP. 1 .....	87
GRÁFICO 11: RESISTÊNCIA DE RUÍDO VS FREQUÊNCIA DE EVENTOS. $C_{AN} =$ 0,0 mg KOH/g (1º EXPERIMENTO).....	88
GRÁFICO 12: GRÁFICO TEMPERATURA (°C) VS CARGA TOTAL DE REAÇÃO (C/cm <sup>2</sup> ) - (C = 0,0 mg KOH/g) .....	90
GRÁFICO 13: GRÁFICO AGITAÇÃO (rpm) VS CARGA TOTAL DE REAÇÃO (C/cm <sup>2</sup> ) – CONDIÇÃO C1 .....	93
GRÁFICO 14: GRÁFICO TEMPERATURA (°C) VS CARGA TOTAL DE REAÇÃO (C/cm <sup>2</sup> ) - (1,5 mg KOH/g < $C_{AN}$ < 2,5 mg KOH/g) .....	94
GRÁFICO 15: GRÁFICO AGITAÇÃO (rpm) VS CARGA DE REAÇÃO (C/cm <sup>2</sup> ) – CONDIÇÃO C2 .....	96
GRÁFICO 16: a) GRÁFICO TEMPERATURA (°C) VS CARGA TOTAL DE REAÇÃO (C/cm <sup>2</sup> ) - (6,0 mg KOH/g < $C_{AN}$ < 8,0 mg KOH/g) .....	97
GRÁFICO 17: GRÁFICO AGITAÇÃO (rpm) VS CARGA DE REAÇÃO (C/cm <sup>2</sup> ) – CONDIÇÃO C3 .....	99
GRÁFICO 18: GRÁFICO AGITAÇÃO (rpm) VS CARGA DE REAÇÃO (C/cm <sup>2</sup> ) – CONDIÇÃO C3 .....	100

GRÁFICO 19: GRÁFICO TEMPERATURA (°C) VS CARGA TOTAL DE REAÇÃO (C/cm <sup>2</sup> ) - (23,0 mg KOH/g < C <sub>AN</sub> < 28,0 mg KOH/g) .....	101
GRÁFICO 20: AGITAÇÃO (rpm) VS CARGA DE REAÇÃO (C/cm <sup>2</sup> ) – CONDIÇÃO C4 .....	103
GRÁFICO 21: TEMPERATURA VS CARGA DE REAÇÃO A 0 RPM .....	104
GRÁFICO 22: LINEARIZAÇÃO DO GRÁFICO TEMPERATURA <sup>-1</sup> VS ln(CARGA DE REAÇÃO) (C/cm <sup>2</sup> ) PARA 0 RPM .....	105
GRÁFICO 23: LINEARIZAÇÃO DO GRÁFICO TEMPERATURA <sup>-1</sup> VS ln(CARGA DE REAÇÃO) (C/cm <sup>2</sup> ) PARA 150 RPM .....	107
GRÁFICO 24: LINEARIZAÇÃO DO GRÁFICO TEMPERATURA <sup>-1</sup> VS ln(CARGA DE REAÇÃO) (C/cm <sup>2</sup> ) PARA 300 RPM .....	108
GRÁFICO 25: LINEARIZAÇÃO DO GRÁFICO TEMPERATURA <sup>-1</sup> VS ln(CARGA DE REAÇÃO) (C/cm <sup>2</sup> ) PARA 450 RPM .....	109
GRÁFICO 26: LINEARIZAÇÃO DO GRÁFICO TEMPERATURA <sup>-1</sup> VS ln(CARGA DE REAÇÃO) (C/cm <sup>2</sup> ) PARA 750 RPM .....	109
GRÁFICO 27: T VS ln CARGA DE REAÇÃO (T > 160°C) – CONDIÇÃO C2 .....	110
GRÁFICO 28: a) SISTEMA VARIANDO COM TEMPERATURA; b) SISTEMA MOSTRANDO O <i>SET-POINT</i> VARIANDO COM O TEMPO – CONDIÇÃO C2 .....	112
GRÁFICO 29: SISTEMA VARIANDO COM TEMPERATURA; b) SISTEMA MOSTRANDO O <i>SET-POINT</i> VARIANDO COM O TEMPO – CONDIÇÃO C3 .....	112
GRÁFICO 30: SISTEMA VARIANDO COM TEMPERATURA; b) SISTEMA MOSTRANDO O <i>SET-POINT</i> VARIANDO COM O TEMPO – CONDIÇÃO C4 .....	113

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1: COMPOSIÇÃO NOMINAL DA LIGA AL 6351 .....	57
TABELA 2: DIMENSÕES DOS ELETRODOS UTILIZADOS .....	63
TABELA 3: METODOLOGIA DOS EXPERIMENTOS .....	66
TABELA 4: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LIGA A335 P5 (EM %).....	67
TABELA 5: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO INOX AISI 316 (EM %) .....	67
TABELA 6: RELAÇÃO % DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS E O NÚMERO DE ACIDEZ TOTAL .....	68
TABELA 7: RELAÇÃO ENTRE CONCENTRAÇÃO E A MASSA DE ÁCIDO NAFTÊNICO .....	69
TABELA 8: RESUMO DOS PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO (MATERIAL ASTM 335 P5) .....	73
TABELA 9: RESULTADOS DO NAT - TITULAÇÃO VOLUMÉTRICA.....	77
TABELA 10: EQUAÇÃO DA RETA PARA AS CONCENTRAÇÕES C1, C2, C3, C4 NA CONDIÇÃO SEM AGITAÇÃO.....	105
TABELA 11: EQUAÇÃO DA RETA PARA AS CONCENTRAÇÕES C1, C2, C3, C4 NA CONDIÇÃO DE AGITAÇÃO 300 RPM .....	108
TABELA 12: EQUAÇÃO DA RETA PARA A CONCENTRAÇÃO C2 NA CONDIÇÃO PARA T > 160 °C PARA DIFERENTES RPM.....	110

## LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

ppm	- Partes por Milhão
ppb	- Partes por Bilhão
C <sub>AN</sub>	- Concentração de Ácidos Naftênicos
NAT	- Número de Acidez Naftênica
rpm	- Rotações por minuto
° API	- Graus API
AISI	- American Iron and Steel Institute
ASTM	- American Society for Testing and Materials
PID	- Proporcional-Integral e Derivativo
RE	- Ruído Eletroquímico
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
EDX	- Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X
CFD	- (Computational Fluid Dynamics - Dinâmica de Fluidos Computacional)

## LISTA DE SÍMBOLOS

$R_n$	- Resistência ao Ruído Eletroquímico
$\sigma_E$	- Desvio Padrão do Potencial
$\sigma_I$	- Desvio Padrão da Corrente
$R_p$	- Resistência à Polarização
$i_{CORR}$	- Densidade de Carga Média
$Q_{MÉDIO}$	- Carga Média de cada Evento
$f$	- Frequência de Eventos
$B$	- Coeficiente de Stearn-Geary
$b$	- Frequência de Operação do Equipamento em Hz
$V$	- Volt
$Hz$	- Unidade de frequência (Hertz)
$TC$	- Taxa de Corrosão
$EW$	- Massa equivalente das espécies em gramas
$\rho$	- Densidade ( $g/cm^3$ )
$^{\circ}C$	- Graus Celsius
$Q$	- Carga de Reação ( $C/cm^2$ )
$I$	- Corrente (A)
$R^2$	- Coeficiente de Determinação (Estatística)
$K$	- Unidade de Temperatura (Kelvin)
$ER$	- Técnicas de Resistência Elétrica (ER)
$LPR$	- Resistência de Polarização Linear
$EM$	- Ruído Eletroquímico (EN)
$EIS$	- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
$HDA$	- Análise de Distorção Harmônica
$EFM$	- Modulação de Frequência Eletroquímica (EFM)
$\omega$	- Velocidade de Agitação (rpm)

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
1.1 JUSTIFICATIVA .....	17
1.2 OBJETIVOS .....	19
1.2.1 Objetivo geral .....	19
1.2.2 Objetivos específicos.....	19
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>20</b>
2.1 O PETRÓLEO .....	20
2.1.1 Classificação do Petróleo .....	20
2.1.2 Composição Química e Física do Petróleo .....	23
2.2 ÁCIDOS NAFTÊNICOS.....	24
2.2.1 Caracterização dos Ácidos Naftênicos .....	25
2.3 CORROSÃO .....	26
2.3.1 Corrosão Naftênica .....	27
2.3.1.1 Morfologia da Corrosão .....	28
2.3.1.2 Mecanismo da Corrosão Naftênica.....	31
2.4 NÚMERO DE ACIDEZ TOTAL (NAT) .....	37
2.5 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS .....	38
2.6 RUÍDO ELETROQUÍMICO.....	38
2.6.1 A Técnica do Ruído Eletroquímico .....	39
2.6.2 Medição do Ruído Eletroquímico .....	42
2.6.3 Avaliação dos Sinais .....	43
2.7 EFEITO DA TEMPERATURA .....	47
2.8 EFEITO DA VELOCIDADE E DA AGITAÇÃO.....	48
2.9 O ESTADO DA ARTE .....	50
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>55</b>
3.1 SISTEMA DE REAÇÃO.....	55
3.2 REATOR ELETROQUÍMICO .....	57
3.2.1 Sistema de Entradas e Saídas do Reator .....	58
3.2.1.1 Alimentação de Gás Nitrogênio (N <sub>2</sub> ).....	59
3.2.1.2 Sensor de Temperatura.....	59
3.2.1.3 Sistema de Exaustão do Reator .....	60
3.2.1.4 Sistema de Alimentação do Reator .....	60

3.2.1.5 Sistema de Pressão.....	60
3.3 ELETRODOS .....	61
3.3.1 Preparação dos Eletrodos .....	62
3.4 VARIÁVEIS ESTUDADAS.....	63
3.4.1 Concentração de Ácidos Naftênicos .....	63
3.4.2 Temperatura.....	64
3.4.3 Agitação (rpm).....	65
3.5 METODOLOGIA DOS EXPERIMENTOS.....	65
3.6 MATERIAIS ANALISADOS .....	67
3.7 MEIO REACIONAL .....	67
3.8 REGISTRO DOS DADOS OBTIDOS .....	69
3.9 AQUISIÇÃO DOS DADOS .....	70
3.10 TRATAMENTO DOS DADOS .....	71
3.11 ANÁLISE MICROSCÓPICA .....	71
3.12 RESUMO DOS PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO.....	73
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>75</b>
4.1 CONDIÇÕES INICIAIS DE PROCESSO.....	75
4.1.1 Análise das Condições de Fluxo do Reator.....	75
4.1.2 Análise das Concentrações de Ácidos Naftênicos .....	77
4.1.3 Avaliação do Efeito da Desaeração na Carga de Reação.....	78
4.1.4 Avaliação da Estabilidade do Óleo Mineral .....	82
4.2 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REVERSIBILIDADE DO SISTEMA.....	83
4.3 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA, $C_{NAT}$ E DA AGITAÇÃO DO FLUIDO NO PROCESSO DE CORROSÃO NAFTÊNICA .....	88
4.3.1 Avaliação do Comportamento da Temperatura no Processo de Corrosão por Ácidos Naftênicos.....	89
4.3.1.1 Condição C1 ( $C_{an} = 0,0$ mg KOH/g).....	89
4.3.1.2 Condição C2 ( $1,5$ mg KOH/g < $C_{an}$ < $2,5$ mg KOH/g).....	93
4.3.1.3 Condição C3 ( $6,0$ mg KOH/g < $C_{an}$ < $8,0$ mg KOH/g).....	96
4.3.1.4 Condição C4 ( $23,0$ mg KOH/g < $C_{an}$ < $28,0$ mg KOH/g).....	100
4.4 CORRELAÇÕES ENTRE CARGAS DE REAÇÃO CONSIDERANDO A VARIAÇÃO DA TEMPERATURA, NAT E AGITAÇÃO.....	103
4.4.1 Variação do NAT sem Agitação no Sistema.....	104
4.4.2 Variação do NAT Considerando a Agitação do Sistema .....	107

4.5 Proposta de Monitoramento On-Line – Tempo Real .....	111
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>114</b>
<b>6 SUGESTÕES PARA NOVOS TRABALHOS.....</b>	<b>116</b>
<b>7 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>117</b>

## 1 INTRODUÇÃO

No refino, a separação do petróleo em cadeias menores é realizada primeiramente na unidade de destilação atmosférica, que se baseia na diferença de faixas das temperaturas de ebulição. A próxima etapa é a destilação à vácuo. A diferença desta com a destilação atmosférica é que na destilação à vácuo somente as frações obtidas são submetidas a uma pressão menor que a atmosférica. Isso faz com que as frações mais pesadas entrem em ebulição em temperaturas mais baixas que o seu ponto normal de ebulição, evitando-se que as moléculas com cadeias longas se quebrem.

O fracionamento do petróleo pode ser realizado também em escala laboratorial utilizando as normas ASTM D 2892 (2013), "*Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column)*" e ASTM D 5236 (2013), "*Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method)*".

A partir destas normas são gerados dados para construção de uma curva chamada curva PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro) permitindo estimar os rendimentos dos produtos que serão obtidos no refino. Deste processo também podem ser obtidas as frações de destilados que podem ser utilizadas para o estudo de suas propriedades físico-químicas, muitas delas relacionadas com danos estruturais causados nas refinarias. Destaque para os ácidos naftênicos, foco principal deste trabalho, um dos responsáveis pelo processo corrosivo nas refinarias de petróleo. A maneira de medir a acidez no petróleo é através do chamado Número de Acidez Total (NAT), o qual indica a quantidade total de substâncias ácidas contidas no petróleo. A unidade para indicar essa acidez é mg KOH / g.

As unidades de destilação atmosférica e destilação à vácuo são as unidades onde são mais percebidos os processos corrosivos, devido à alta temperatura de operação, uma das condições para que ocorra corrosão naftênica. ZEINALOV, ABBASOV, ALIEVA (2008) e BABAIAN KIBALA *et al*, (1993) citam em seus trabalhos que a corrosão naftênica foi observada inicialmente em 1920 durante o processamento de alguns óleos brutos específicos e, com o desenvolvimento da indústria petrolífera esse problema ampliou, se tornando um dos pontos mais cruciais até os dias atuais.

A corrosão naftênica se manifesta de dois modos distintos. Um ocorre em função de variáveis de projeto e de processo, tais como a velocidade, a turbulência, a vaporização, a temperatura e o tipo de material. O outro ocorre quando há condensação das frações. Independentemente do modo de corrosão, o produto é sempre um naftenato metálico solúvel em óleo.

Muitos esforços são feitos para diminuir o problema de corrosão. Na indústria petroquímica algumas ações são tomadas para inibir ou reduzir a corrosão por ácidos naftênicos, como: mistura de óleos crus (blending) com acidez naftênica variadas, levando a valores de acidez aceitáveis, injeção de inibidores de corrosão, a qual forma uma camada adsorvida e persistente, evitando o contato do material com o ácido e uso de metalurgia mais adequada, sendo esta a melhor solução de prevenção. Aços com teores de Molibdênio (Mo) acima de 2,5%, como o AISI 316, AISI 317 e Inconel 625 possuem boa resistência à corrosão naftênica e podem ser utilizados nas partes mais críticas da planta de refino. A neutralização de ácidos presentes nos óleos crus pela adição de hidróxido de sódio (NaOH) ao petróleo na entrada da unidade é uma alternativa de inibição do processo corrosivo. Contudo essa técnica, se aplicado o excesso de NaOH, pode formar emulsões estáveis e o NaOH pode causar deposição, incrustação e fragilização cáustica. (ZETLMEIST, 1996).

## 1.1 JUSTIFICATIVA

Durante o processo de refino de petróleo, os equipamentos estão expostos à ação de compostos como sulfetos, cloretos, carbonatos e ácidos carboxílicos presentes no petróleo. Esses compostos podem deteriorar os equipamentos pela ação química, as quais podem ou não estar associada a esforços mecânicos.

A escolha de materiais utilizados para a execução do projeto de uma refinaria ou de uma planta petroquímica considera os diferentes compostos presentes no petróleo, porém as diferentes composições presentes nos óleos vindos de diferentes partes do mundo tornam essa tarefa mais complexa, dificultando ainda mais a escolha de materiais que possam resistir a todas essas condições do processo.

As refinarias presentes no Brasil exemplificam muito bem essa situação, pois foram inicialmente projetadas para processar petróleos importados. A partir dos anos

80 passaram a processar petróleos nacionais, com características muito distintas das então processadas.

Os petróleos que ocorrem no Brasil, especialmente na Bacia de Campos, apresentam razoável teor de acidez. Tal acidez decorre do teor de naftênicos com estruturas de anéis saturados, predominando os de cinco ou seis membros e uma única carboxila. O termo ácido naftênico corresponde a todos os tipos de ácidos acíclicos e cíclicos saturados, além dos aromáticos (GRUBER, 2009).

A presença de ácidos naftênicos nos óleos crus promove a chamada corrosão naftênica, causada pela ativação do ácido naftênico em altas temperaturas durante o processo de refino do petróleo. Sabe-se que esse grupo de ácidos são os principais responsáveis pela corrosão em fase líquida durante o refino.

Existem diversas técnicas utilizadas para monitoramento de corrosão, podendo-se citar as técnicas não-destrutivas (ultrassom), correntes parasitas, emissão acústica, radiografia, partícula magnética, líquido penetrante, exame visual termografia, etc. Técnicas analíticas também podem ser citadas, como as análises químicas, medidas de pH, teor de oxigênio e atividades microbiológicas. Além dessas, podem ser empregados métodos não-eletoquímicos, que são os cupons de corrosão, resistência elétrica e os provadores de hidrogênio. Também existem os métodos eletroquímicos como a resistência à polarização ou polarização linear, o potencial de corrosão, amperimetria de resistência nula, impedância eletroquímica e o ruído eletroquímico. Este último vem a ser o objeto deste trabalho.

O chamado Ruído Eletroquímico é um termo utilizado para descrever as variações espontâneas do potencial e/ou da corrente que ocorrem numa interface de um eletrodo. São flutuações de corrente e potencial geradas espontaneamente em reações corrosivas. Esse processo estocástico pode estar relacionado com a taxa de corrosão e ao mecanismo. (DING HONG-BO *et al.*, 1999).

Dentro do Grupo de Eletroquímica Aplicada da Universidade Federal do Paraná, diversos pesquisadores trataram do assunto Ruído Eletroquímico. SILVA (2010) comparou as taxas de corrosão e sua intensidade em diferentes técnicas (resistência de polarização linear e Voltametria linear) com a finalidade de validar a técnica de Ruído Eletroquímico. HASS (2013) avaliou o comportamento eletroquímico do aço AISI 316 em meio contendo diferentes concentrações de ácido naftênico sob condição de fluido estático, variando-se a temperatura. ABRANTES (2015) pesquisou os parâmetros de controle de corrosão por ácidos naftênicos

utilizando a técnica de Ruído Eletroquímico para o estudo e monitoramento da corrosão naftênica em diferentes materiais e em temperaturas e concentrações de ácidos semelhantes às utilizadas operacionalmente.

É dentro deste contexto que este trabalho está inserido, dando continuidade aos trabalhos desenvolvidos pelo grupo na busca de informações para uma análise quantitativa dos parâmetros envolvidos no processo de corrosão naftênica utilizando a técnica do Ruído Eletroquímico.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo desenvolver metodologia para avaliação quantitativa da corrosão naftênica por meio da técnica de ruído eletroquímico.

### 1.2.2 Objetivos específicos

1. Analisar as Condições Iniciais de Processo:
  - Avaliação do efeito da Desaeração na Carga de Reação, na sensibilidade do sistema;
  - Avaliar a estabilidade da solução utilizada;
2. Avaliar a Reversibilidade do processo de determinação da carga de reação;
3. Avaliar o efeito da Temperatura, NAT e da Agitação do fluido no processo de corrosão por ácidos naftênicos;
4. Encontrar correlações entre carga de reação e NAT para proposta de monitoramento on-line.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 O PETRÓLEO

Desde quando o primeiro poço de petróleo foi perfurado no estado da Pensilvânia, EUA, em 1859, o petróleo tem sido um dos mais importantes recursos naturais aproveitados pela humanidade.

Nas primeiras décadas desde o estabelecimento da indústria do petróleo, o fluido escuro que emerge dos reservatórios subterrâneos foi refinado para produzir querosene para lâmpadas de luz em todo o mundo. Após a introdução de lâmpadas elétricas, inventada por Thomas Alva Edison, o petróleo bruto tornou-se menos importante. No entanto, o desenvolvimento do motor de combustão interna e da gasolina, outro produto da refinação de petróleo bruto, iniciou uma nova era de petróleo e revolucionou a vida das pessoas.

A importância estratégica do petróleo a nível mundial caracteriza poder e gera conflitos entre países no mundo onde os recursos naturais são devastados progressivamente devido a interesses econômicos. Mesmo com o apelo de se atingir um desenvolvimento sustentável a matriz energética mundial é baseada no controle de recursos minerais. De acordo com a Agência Americana de Administração de Informação e Energia *United States Energy Information Administration* (EIA), atualmente o petróleo e gás são responsáveis por 63% da energia consumida no mundo e a projeção, de acordo com a mesmo órgão, para 2035 que o petróleo e gás ainda serão responsáveis por 52% dessa energia.

Atualmente, mesmo com a evolução das tecnologias para geração de energias renováveis, o petróleo continua tendo grande importância no desenvolvimento muitas nações.

#### 2.1.1 Classificação do Petróleo

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos resultante da decomposição de matéria orgânica como restos de animais e plantas junto com rochas sedimentares, que durante anos sofreu ação bacteriana e química devido ao aumento de pressão e temperatura (CAMPOS, 2005).

Sendo composto por mistura de hidrocarbonetos, os petróleos são classificados pelos constituintes que os caracterizam em função de aspectos geológicos, tipos de produtos que possam produzir, etc. Uma das classificações mais conhecidas é fornecida pela American Petroleum Institute (API) com referência a uma escala usada para medir a densidade relativa de líquidos que é o grau API (°API).

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d_{15,6/15,6}} - 131,5 \quad \text{Equação 1}$$

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

Quanto maior a densidade relativa, menor o grau API. Como referência de qualidade, cotado oficialmente no mercado, utiliza-se o petróleo tipo BRENT, petróleo do Mar do Norte, que tem em torno de 37,8 °API. Já o petróleo encontrado no Brasil, mais denso na faixa de 19 °API, exige para seu refino, uma mistura blending com outros tipos mais leves, sendo que nosso parque de refino não é apto a refinar esse tipo de petróleo (CARDOSO, 2005).

Alguns outros fatores podem afetar o grau API dos óleos, como:

- A idade geológica: as rochas antigas tendem a ter maior graduação;
- A profundidade do reservatório, quanto maior a profundidade, maior a graduação;
- O tectonismo: altas graduações são mais comuns em regiões com muitas camadas geológicas;
- A salinidade: os reservatórios de origem marinha tendem a ter maiores graduações do que as de origem de ambientes com água salobra ou fresca;
- O teor de enxofre: este teor é alto em óleos de baixa graduação.

A classificação mais utilizada para o petróleo está baseada em seu conteúdo químico primário: parafinas, naftênicos, aromáticos além dos compostos sulfurados, nitrogenados, asfaltenos e resinas.

- i. Classe Parafínica (75% ou mais de parafinas):

Nesta classe estão os óleos leves, fluidos ou com alto ponto de fluidez, com densidade inferior à 0,85, teor de resinas e asfaltenos menor que 10% e viscosidade baixa, exceto nos casos de elevado teor de n-parafinas com alto peso molecular (alto ponto de fluidez). Os aromáticos presentes são anéis simples ou duplos e o teor de enxofre é baixo. A maior parte dos petróleos produzidos no nordeste brasileiro é classificada como parafínica. Os óleos parafínicos são excelentes para a produção de querosene de aviação, diesel, lubrificantes e parafinas. Dentre petróleos nacionais, enquadram-se como parafínicos, os petróleos baianos e a maioria dos petróleos nordestinos (THOMAS *et al*, 2001).

#### ii. Classe Parafínica – Naftênica

Apresentam em geral, teor de resinas e asfaltenos entre 5 e 15% em peso, baixo teor de enxofre (0 a 1% em peso), teor de aromáticos entre 25 a 40% em peso e um moderado teor de benzeno e de dibenzotiofenos. A densidade e a viscosidade são maiores do que a classe parafínica, mas, são ainda moderadas. No Brasil, a maioria dos petróleos da bacia de Campos é deste tipo. Estas características físicas conferem a este óleo a classificação de médio para pesado (THOMAS *et al*, 2001).

#### iii. Classe Naftênica:

Nesta classe enquadram-se um número pequeno de óleos. Apresentam baixo teor de enxofre e se originam da alteração bioquímica de óleos parafínicos e parafínico-naftênicos. Os óleos naftênicos produzem frações significativas de gasolina, nafta petroquímica, querosene de aviação e lubrificantes (THOMAS *et al*, 2001).

#### iv. Classe Aromática Intermediária

Geralmente são óleos pesados, contendo de 10% a 30% em peso de asfaltenos e resinas. O teor de enxofre está acima de 1% em peso e o de hidrocarbonetos mono aromáticos é baixo, o contrário do teor de tiofeno e benzotiofenos. Sua densidade específica e viscosidade podem ser consideradas elevadas (THOMAS *et al*, 2001).

v. Classe Aromática – Naftênica

Óleos deste grupo geralmente sofreram algum processo de biodegradação no qual foram removidos os alcanos. São derivados dos óleos parafínicos-naftênicos e podem chegar a conter até mais de 25% em peso de resinas e asfaltenos. Seu teor de enxofre está entre 0,4 e 1% em peso (THOMAS *et al*, 2001).

vi. Classe Aromático-Asfáltica (>35% de asfaltenos e resinas):

Estes óleos são oriundos de um processo de biodegradação avançada em que ocorreria a reunião de monocicloalcenos e oxidação. Compreendem principalmente óleos pesados e viscosos, resultantes da alteração de óleos aromáticos intermediários. Assim, o teor de asfaltenos e resinas é elevado, havendo equilíbrio entre eles. O teor de enxofre varia entre 1 e 9% em casos extremos (THOMAS, *et al*, 2001).

### 2.1.2 Composição Química e Física do Petróleo

Embora sua composição varie de campo para campo e até entre poços em um mesmo campo, o petróleo é formado essencialmente de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, e pequenas quantidades de heterocompostos contendo átomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio. Alguns compostos inorgânicos estão presentes no petróleo em teores variados sendo considerados como impurezas. Metais também são encontrados na maioria dos petróleos em concentrações que vão de partes por bilhão (ppb) a partes por milhão (ppm). Basicamente, se apresentam em duas formas: como compostos organometálicos e como sais inorgânicos dissolvidos na água emulsionada ao petróleo. Os sais inorgânicos são facilmente removidos através do processo de dessalgação do petróleo. Os compostos em suspensão coloidal, tendem a se concentrar nas frações mais pesadas do petróleo (SPEIGHT, 2014).

A despeito da pequena variação da composição elementar dos petróleos, suas propriedades físicas podem variar bastante de acordo com a proporção dos diferentes tipos de compostos presentes, que podem ser divididos em duas grandes classes:

- Hidrocarbonetos propriamente ditos;
- Não hidrocarbonetos: compostos por contaminantes orgânicos sulfurados, oxigenados, nitrogenados e organometálicos (BRASIL, 2014).

## 2.2 ÁCIDOS NAFTÊNICOS

Os ácidos naftênicos são formados no petróleo pela degradação bacteriana. As bactérias atacam a cadeia parafínica formando preferencialmente compostos com anéis naftênicos e aromáticos de cadeia mais curta. A ação da biodegradação é citada como responsável pelo aumento dos compostos ácidos e dos compostos contendo nitrogênio e pela redução em compostos parafínicos (ALMEIDA, 2012).

A estrutura fundamental dos ácidos naftênicos foi determinada na década de 1960, segundo BRIENT *et al* (1995). De acordo com os autores, até 1955 somente dois ácidos naftênicos com 10 átomos de carbono haviam sido identificados. Desde então, devido às pesquisas desenvolvidas utilizando várias ferramentas analíticas, foi possível obter dados sobre a estrutura desse material, bem como descobrir que os processos de purificação, durante o processamento do petróleo, degradam os ácidos naftênicos.

Os ácidos naftênicos são uma mistura complexa de ácidos carboxílicos cicloalifáticos recuperados a partir do petróleo e de destilados de petróleo. São formados por um anel alifático com 5 (cinco) carbonos ligados a um grupo alquil com uma terminação carboxila. Integram uma fração constituída por milhares de compostos diferentes, sendo mais comuns os ácidos monocarboxílicos com a carboxila ligada a uma cadeia alicíclica contendo um ou mais cicloalcanos geminados. A carboxila pode estar ligada diretamente à estrutura naftênica, ou estar separada por um determinado número de unidades  $-CH_2-$ . O termo ácido naftênico, tal como utilizado na indústria petrolífera, refere-se a todos os ácidos carboxílicos presentes no petróleo bruto.

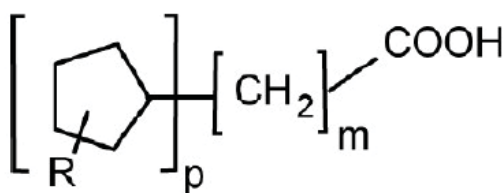
Os ácidos naftênicos promovem um tipo de corrosão chamada *Corrosão Naftênica*. Este tipo de corrosão é observado em regiões específicas nos equipamentos como pré-aquecedores, fornos, seções de alimentação e refluxo de colunas de destilação, colunas atmosféricas e de vácuo, permutadores de calor e condensadores. Estes são locais onde as temperaturas de processo são mais elevadas, favorecendo assim o processo de corrosão naftênica.

Os ácidos naftênicos estão presentes em muitos petróleos em quantidades variáveis e proporcionam uma classe de contaminantes que induzem a corrosão. As áreas especialmente observadas para a produção de óleos brutos contendo concentrações elevadas de ácido naftênico têm historicamente incluído a Califórnia, Venezuela, Índia, China e Rússia. Mais recentemente, essas áreas também incluíram algumas regiões não conhecidas historicamente por terem altos níveis de ácido naftênico, que incluem o Mar do Norte, África Ocidental, México e na área *offshore* do Brasil. (KANE, 2002).

### 2.2.1 Caracterização dos Ácidos Naftênicos

Uma forma de representar a estrutura do ácido é mostrada na FIGURA 1, onde “m” representa o número de unidades de  $-CH_2-$ , “p” é o número de anéis e “R” a cadeia alquílica ligada ao anel (KIRK-OTHMER, 1984).

FIGURA 1: MODELO DE ESTRUTURA MOLECULAR DO ÁCIDO NAFTÊNICO

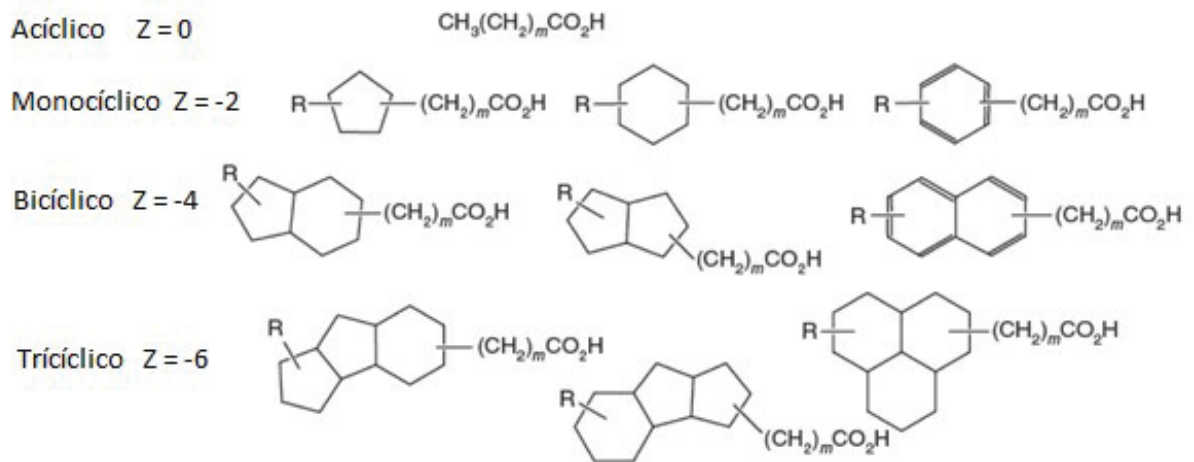


FONTE: CLEMENTE (2005)

Também tem como fórmula geral  $R(CH_2)_nCOOH$ , onde o R é usualmente um anel de ciclopentano, e sua fórmula empírica  $C_nH_{2n+z}O_2$  onde n indica o número de carbonos e z é 0 (zero) ou um número negativo, sempre inteiro. O valor de z especifica a deficiência de hidrogênio no composto, resultante da formação do anel, e seu valor absoluto dividido por dois fornece o número de anéis do composto. Tais anéis podem ser fundidos ou ligados através de uma ponte (CLEMENTE, 2005).

Estes ácidos podem conter mais de um anel em sua estrutura (FIGURA 2), podendo ser bicíclicos ( $12 < n < 20$ ), tricíclicos ( $n > 20$ ) e também policíclicos e, portanto, possuem maior peso molecular. Possuem temperatura de ebulição variando entre 177 °C e 343 °C (CAMPOS, 2005).

FIGURA 2: ESTRUTURA DE ALGUNS TIPOS DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS



FONTE: CLEMENTE (2005)

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

### 2.3 CORROSÃO

Segundo GENTIL (2011), o termo “corrosão” pode ser definido como a reação do metal com outros elementos do seu meio, no qual o metal é convertido a um estado não metálico. Quando isto ocorre, o metal perde suas qualidades essenciais, tais como resistência mecânica, elasticidade, ductilidade e os produtos de corrosão formados são muitos “pobres” em termos destas propriedades. A corrosão é conceituada como a destruição dos materiais metálicos pela ação química ou eletroquímica do meio, a qual pode estar, ou não, associada a uma ação física.

A corrosão é uma das principais causas de falhas em equipamentos e tubulações em uma refinaria. Essas falhas prejudicam o processo, atrasam o

cronograma operacional de produção, geram altos custos de manutenção, além de gerar riscos à saúde e ao meio-ambiente.

A corrosão nas indústrias petroquímicas varia muito com os diferentes processos de refino e com a natureza dos constituintes nos fluxos de processo.

Dada sua natureza apolar, os hidrocarbonetos não interagem quimicamente com sistemas de ligas metálicas. Não são, portanto, corrosivos. Essa é uma afirmativa que vale para ambos: o petróleo e seus derivados. No entanto, tanto um como o outro contém sempre, como contaminantes, em maior ou menor extensão, além dos compostos inorgânicos, (enxofre, sais inorgânicos, água), compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos, esses contendo os metais níquel e vanádio principalmente, compostos estes que podem iniciar um processo corrosivo.

A definição de SPEIGHT (2014) sobre a corrosão é a deterioração de um material como resultado de sua interação com seu ambiente e pode ocorrer em qualquer ponto ou a qualquer momento durante o processamento de petróleo e gás natural. Embora esta definição seja aplicável a qualquer tipo de material, é tipicamente reservada para ligas metálicas. Além disso, os processos de corrosão não só influenciam as propriedades químicas de um metal ou de ligas metálicas, mas também geram mudanças em suas propriedades físicas e comportamentos mecânicos.

### 2.3.1 Corrosão Naftênica

A corrosão naftênica pode ser seca ou úmida, dependendo da quantidade de água existente no meio oleoso. A corrosão seca ocorre na ausência de umidade e aumenta com o incremento da temperatura. A corrosão úmida requer a existência de água e quando a umidade relativa excede 70%, um filme invisível de água se forma na superfície do metal, provendo um eletrólito de baixa resistividade. Portanto, a corrosão úmida se torna mais prejudicial ao meio.

A corrosão naftênica é tipicamente associada às correntes secas de hidrocarbonetos, porém a corrosão úmida pode ocorrer se os ácidos se condensarem na fase aquosa (SPEIGHT, J G., 2014).

A corrosão por ácidos naftênico é um problema para refinarias que processam óleos crus contendo altos níveis de ácidos naftênicos. O comportamento da corrosão

do ácido naftênico pode ser variante do tempo, localizado e de difícil previsão. Os tipos de equipamentos em unidades de destilação sujeitas a ataque da corrosão por ácidos naftênicos inclui:

- Pré-aquecedores
- Fornos
- Linhas de transferência
- Seções de alimentação e refluxo de colunas
- Colunas atmosféricas e de vácuo
- Permutadores de calor / condensadores

### 2.3.1.1 Morfologia da Corrosão

Dependendo do local onde ocorre e das condições de trabalho, a corrosão naftênica pode se apresentar das seguintes formas:

- Corrosão Generalizada: com aspecto superficial uniforme que lembra “casca de laranja”. Este tipo de corrosão pode ser observado nos lados de baixo das bandejas onde altas concentrações de ácido condensam do vapor. Áreas mais finas também ocorrem quando o ácido condensado escorre na parede de um vaso.

FIGURA 3: TORRE DE DESTILAÇÃO A VÁCUO – DETALHE DA BANDEJA



FONTE: CURSO DE FORMAÇÃO DE OPERADORES – QUÍMICA APLICADA –  
CORROSÃO / PETROBRAS (2002)

- Corrosão por Pite: ocorre geralmente em tubulações ou em soldas. Pites possuem normalmente bordas acentuadas e semiesféricas, podem estar agrupados, ou associados ao formato das soldas ou outras características geométricas da superfície. Normalmente o metal ao redor dos pites é coberto por uma camada espessa escura de sulfito, enquanto a superfície dos pites apresenta apenas uma fina camada de cobertura;

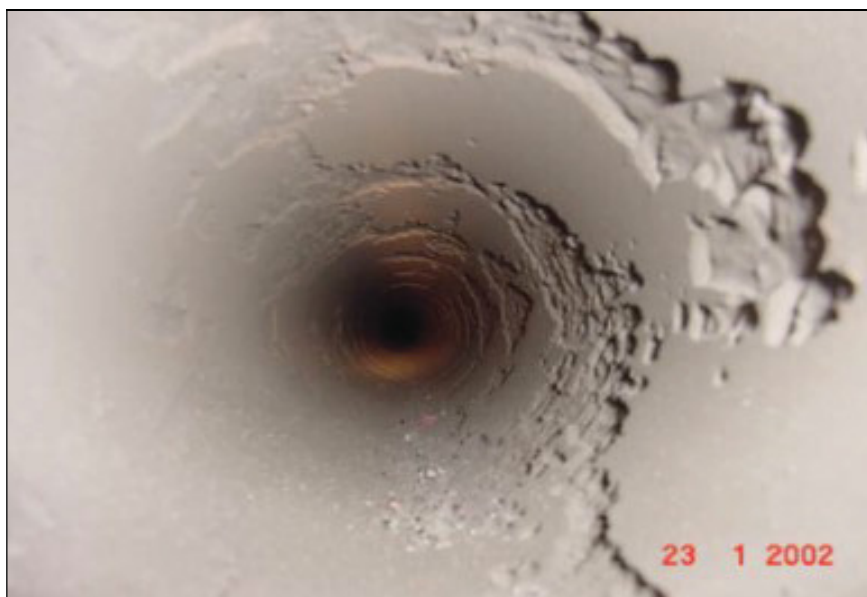
FIGURA 4: EXEMPLO DE ATAQUE DE ÁCIDO NAFTÊNICO EM BANDEJA DE AÇO TIPO 14% Cr



FONTE: NALCO COMPANY, NALCO CORROSION MANUAL, 2004

- Processo combinado de Erosão - Corrosão: relacionado à velocidade do fluido.

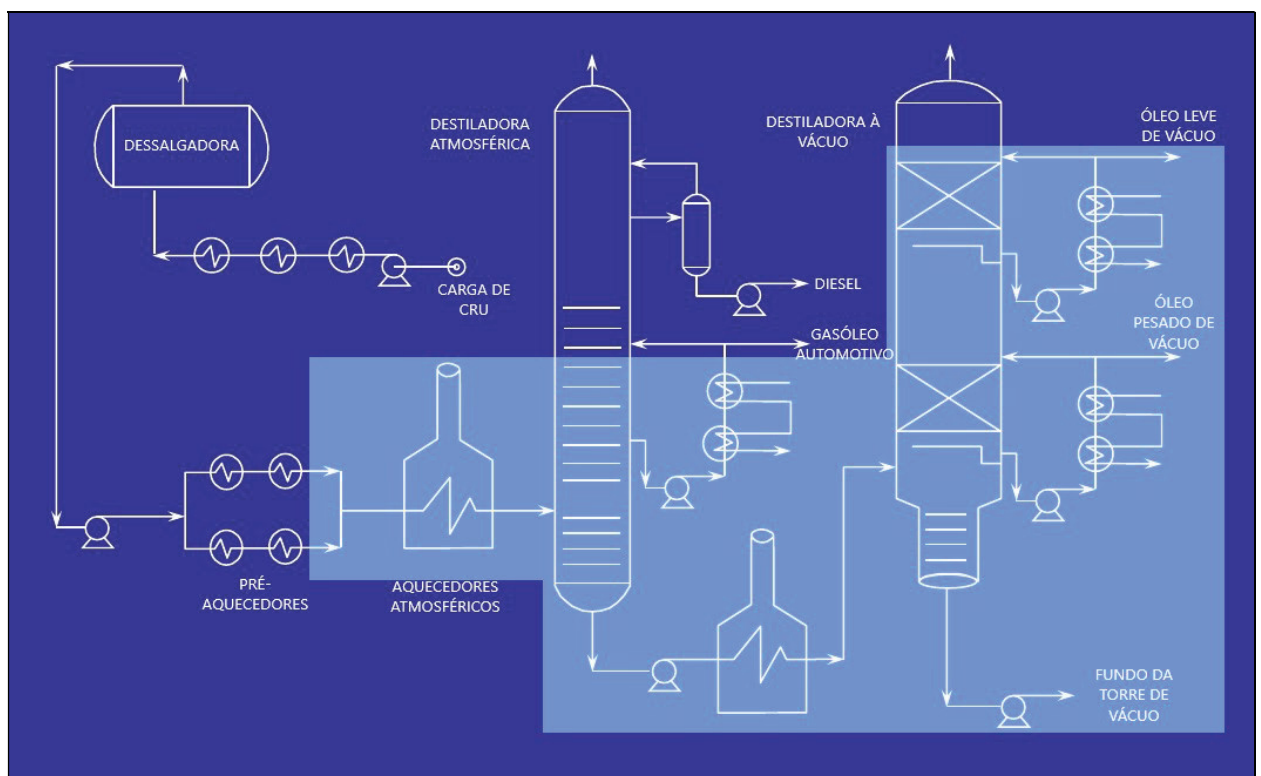
FIGURA 5: CORROSÃO EM LINHAS DE TRANSFERÊNCIA



FONTE: MARIANO, 2014

A corrosão do ácido naftênico ocorre principalmente em áreas de alta velocidade de unidades de destilação e na faixa de temperatura de 220 °C a 400 °C. Geralmente nenhum dano devido à corrosão é encontrado a temperaturas acima de 400 °C, muito provavelmente devido à decomposição dos ácidos naftênicos ou proteção contra o coque formado na superfície do metal. A corrosão por ácidos naftênicos pode ser retardada por compostos contendo enxofre inerentemente presentes em frações de petróleo cru sob a forma de sulfetos solúveis. Embora estes sulfetos possam ser corrosivos, podem também formar uma película de sulfeto de ferro em superfícies metálicas, oferecendo potencialmente um grau de proteção contra o ataque com ácido naftênico ([www.corrosionpedia.com](http://www.corrosionpedia.com), acesso em 22/05/2018). A FIGURA 6 mostra em destaque as regiões onde o ataque pelos ácidos naftênicos são mais observados.

FIGURA 6: ÁREAS SUJEITAS A ATAQUE DA CORROSÃO POR ÁCIDOS NAFTÊNICOS



FONTE: ADAPTADO DE SMARTGUARD NAPHTHENIC ACID CORROSION PROGRAM. DOWNSTREAM CHEMICAL SERVICES. BAKER HUGHES (2010)

A corrosão do ácido naftênico é diferenciada da corrosão sulfídrica pelo mecanismo de corrosão e pela morfologia do ataque. A corrosão sulfídrica é normalmente descrita como sendo uma perda de massa geral com a formação de

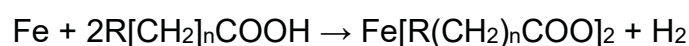
uma película de corrosão de sulfeto. A corrosão do ácido naftênico é tipicamente caracterizada por ter um ataque mais localizado particularmente em áreas de alta velocidade e onde a condensação de vapores ácidos concentrados pode ocorrer em unidades de destilação. O ataque é muitas vezes descrito como falta de produtos de corrosão superficial, expondo assim o metal. Consequentemente, o dano ocorre por taxas de corrosão inesperadamente altas e ataques localizados em ligas que normalmente resistiriam à corrosão sulfídrica (particularmente aços com mais de 9% de Cr). Em alguns casos, mesmo os materiais que possuam ligas mais nobres (12Cr, 316SS e 317SS e, em alguns casos raros, mesmo ligas de aço inoxidável de 6Mo) foram reportados como apresentando sensibilidade à corrosão (KANE, 2002).

Embora ácidos naftênicos com várias massas molares possam estar presentes no petróleo cru, em geral tendem a concentrar-se na gama com massa molar que corresponde a frações de hidrocarbonetos com pontos de ebulição coincidentes com os encontrados em plantas a vácuo (PIEHL, 1998).

Este fato ocorre no gasóleo de alto vácuo, que é a fração que normalmente adquire o maior Número de Acidez Total (NAT). A confiabilidade de tais plantas é fortemente dependente da sua metalurgia. Seus pontos críticos como tubos de forno e cotovelos, linha de transferência, paredes e bandejas de coluna de vácuo devem ser construídos com aço inoxidável com teor de molibdênio (Mo), como aço inoxidável AISI 316 e AISI 317 (WU, *et al*, 2004). Em certas circunstâncias e com determinado teor de molibdênio (particularmente para o aço AISI 316 com menos de 2,5% em peso), nenhum destes materiais pode resistir à corrosão naftênica, pelo que são necessárias ligas com maior teor de molibdênio.

### 2.3.1.2 Mecanismo da Corrosão Naftênica

A reação química conhecida entre o ácido naftênico e o Ferro é representada por:



Nos equipamentos, o material metálico, sem a formação de filme protetor, a reação implica no contato direto com o ligante  $\text{R}[\text{CH}_2]_n\text{COO}^-$  ocorrendo o fenômeno da corrosão do ferro. Verificou-se que Fe e  $\text{Fe}^{2+}$ , quando comparados com os átomos Cr, Ni, Mo, Mn e seus íons,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , possuem a maior

afinidade com o ligante  $R[CH_2]_nCOO^-$  uma vez que quanto mais negativa for a energia de estabilização do campo cristalino, mais estável será o complexo formado (ABRANTES, 2015).

Concluiu-se que o  $Fe[R(CH_2)_nCOO]_2$  corresponde a complexos mais estáveis que são formados a partir de "pontos ativos ricos em Fe", oferecendo uma explicação sobre a vulnerabilidade das ligas de base de Fe em relação aos ácidos naftênicos. (ALVISI, 2011).

Uma forma de corrosão do ácido naftênico é a corrosão seca, que ocorre na ausência de umidade e aumenta com o aumento da temperatura. À temperatura ambiente, este tipo de corrosão ocorre em metais que formam uma película termodinamicamente estável, tipicamente na presença de oxigênio. Estes filmes são desejáveis porque normalmente estão livres de defeitos e atuam como uma barreira protetora para um ataque corrosivo adicional dos metais. Metais como aço inoxidável, titânio e cromo são exemplos de materiais que desenvolvem este tipo de película protetora. Não são desejáveis filmes porosos e não aderentes que se formam espontaneamente em metais não passivos como aço não ligado. Embora a película de sulfeto de ferro (formada quando o sulfeto de hidrogênio está presente com ácidos naftênicos) ofereça proteção contra a corrosão ácida, retardando o processo de corrosão, se houver corrosão oxidativa a presença de sulfetos aumenta a probabilidade de defeitos na malha de óxido e, assim, na natureza da película natural (óxido), que conduz a uma corrosão por *pit*.

O mecanismo da corrosão naftênica consiste, basicamente, de 4 etapas principais (QING, 2010):

- 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.

A ligação entre os ácidos naftênicos e a corrosão das refinarias foi estabelecida por Derungs (1956) que observou que era difícil diferenciar entre a corrosão do ácido sulfídrico e naftênico. Ambos produziram altas taxas de corrosão a temperaturas elevadas.

As reações parciais da corrosão podem ser representadas abaixo, onde R é o radical naftênico:

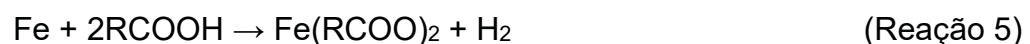


Resultando na reação global:



Observa-se que para a reação de corrosão ocorrer, há necessidade de liberação da área pela formação de  $\text{H}_2$ . Enquanto o  $\text{H}$  estiver na superfície haverá um sobrepotencial causado pela camada de  $\text{H}_2$ , o que dificulta a corrosão. Portanto, a agitação aumenta a taxa de corrosão pela remoção do  $\text{H}_2$  da superfície.

Tendo por referência o aço carbono e um ambiente contendo  $\text{H}_2\text{S}$ , a corrosão naftênica, que se desenvolve em meio exclusivamente líquido, se processaria segundo as reações abaixo (SLAVCHEVA, 1999):



Na reação 5, os naftenatos de ferro são formados a partir da reação dos ácidos naftênicos com o aço. Sendo solúvel em óleo, os naftenatos de ferro são transportados no fluxo do fluido.

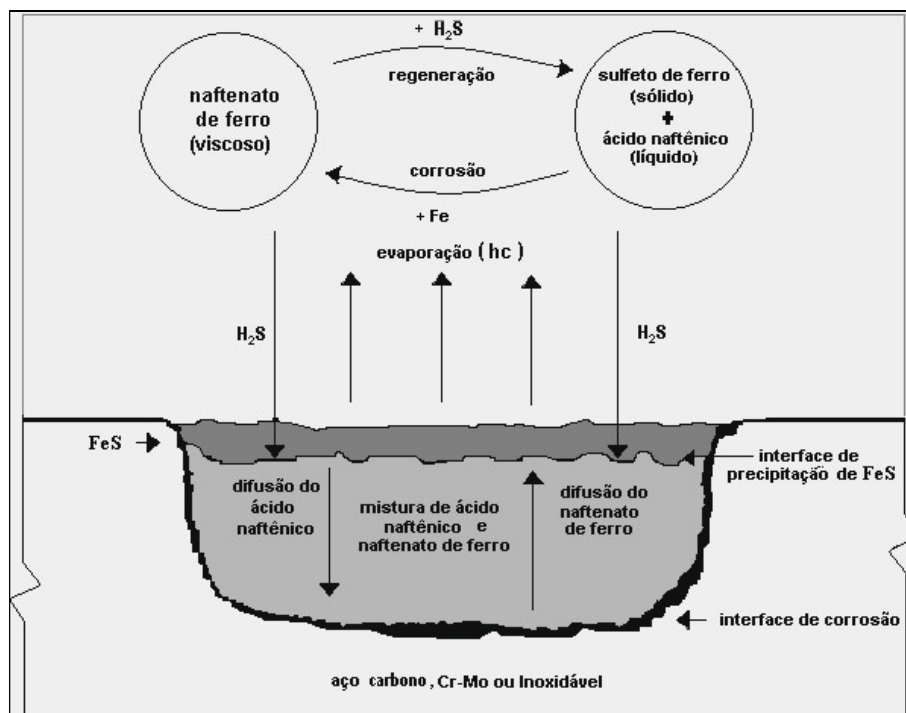
Simultaneamente, se houver o sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), ou outras espécies contendo sulfeto, estes reagem com o aço para formar um revestimento de sulfeto de ferro na superfície (Reação 6). Em certas quantidades, os compostos de enxofre promovem proteção contra corrosão, causados pela pseudo-passivação promovida pelos filmes de óxidos de sulfetos na superfície metálica. Os sulfetos de ferro são removidos da superfície pela turbulência e pela velocidade de fluxo, ou por não dar tempo de crescer aderidos à superfície metálica.

O sulfeto de hidrogênio reage com os naftenatos de ferro para formar sulfeto de ferro, resultando na regeneração dos ácidos naftênicos (Reação 7), deixando-os livres para atacar o ferro novamente.

Embora estas três reações formem o conhecido mecanismo de corrosão naftênica em petróleo bruto e enxofre, esta é, na verdade, mais complexa. Ela é afetada por muitos fatores, como temperatura e velocidade, bem como pelo teor de ácido e enxofre.

A intensidade de corrosão de ácidos naftênicos é maior em processos com temperaturas de acima de 220 °C. Em temperaturas de operação superiores a 420 °C, acredita-se que os ácidos naftênicos se decompõem em frações de destilação causando preocupação com a sua corrosividade. À medida que a temperatura do processo de operação aumenta, também aumenta a possibilidade de corrosão devido a esses ácidos orgânicos de cadeia curta.

FIGURA 7: ILUSTRAÇÃO DO MECANISMO DE CORROSÃO NAFTÊNICA



FONTE: MARIANO, 2014

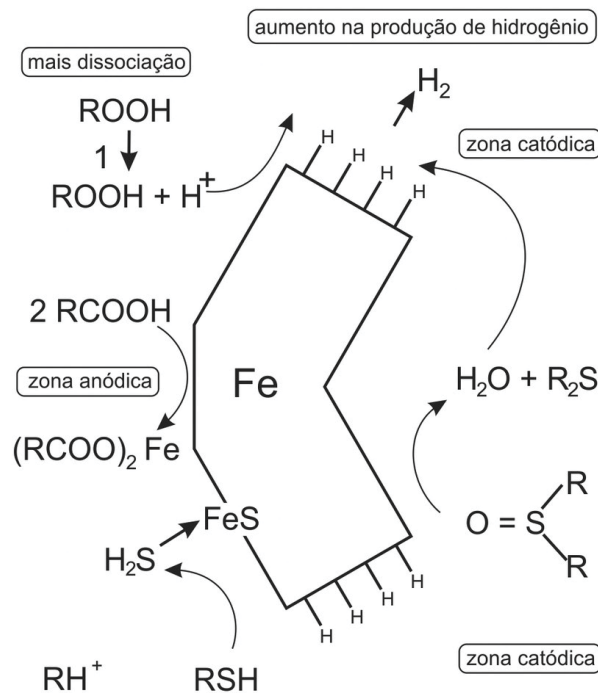
A FIGURA 7 acima ilustra o mecanismo de corrosão naftênica no qual o ácido é regenerado através da reação entre o naftenato e o  $H_2S$ , dando origem a cavidades geometricamente bem definidas.

Considerando uma superfície livre de películas protetoras, a reação acima implica que um contato direto  $R[CH_2]_nCOO^-$  com um sistema de liga como FeCrNiMoMn (aço inoxidável AISI 316 e 317) causando a corrosão de ferro. O naftenato de ferro  $[Fe(RCOO)_2]$  é solúvel em óleo e a superfície está livre de filmes. Na presença de  $H_2S$  é formada uma película de sulfeto que pode oferecer alguma proteção dependendo da concentração de ácido.

Os processos de reação líquidos descritos pelas reações 5, 6 e 7 acima podem aplicar-se igualmente a reações químicas ou eletroquímicas. A distinção com relação a esta última é que existem processos anódicos e catódicos separados de reação com movimento de íons através das soluções e elétrons do metal.

Este mecanismo pode ser resumido através da FIGURA 8.

FIGURA 8: MECANISMO DE ATIVAÇÃO E/OU PASSIVAÇÃO DA CORROSÃO NAFTÊNICA



FONTE: KANE et al., 2002

Independentemente da fonte, a presença de ácidos nos óleos causa corrosão nos equipamentos de refino, sendo a determinação titulométrica do número de acidez total (NAT) o procedimento mais comum para a avaliação da corrosividade.

Essa medida indica a possibilidade de corrosão, mas é insuficiente do ponto de vista quantitativo, porque há óleos pouco corrosivos com número de acidez

elevado, assim como o inverso, indicando que a corrosão depende da presença e da natureza de um determinado grupo de ácidos, cuja concentração não é explicitada pelo NAT.

Parte da corrosão nas unidades de refinaria é um problema atribuído aos ácidos naftênicos. Embora o mecanismo de ataque da superfície metálica por esse grupo de ácidos não seja suficientemente conhecido, a literatura registra a reação desses ácidos com o ferro, formando naftenatos de ferro. Estes sais são solúveis no óleo e desorvem facilmente da superfície metálica, expondo o metal a novo ataque ácido. Os naftenatos de ferro podem reagir com ácido sulfídrico, formando sulfeto de ferro e regenerando o ácido, o que causa corrosão adicional, originando um ciclo de processos interligados. A resistência à corrosão-erosão causada pela presença de produtos naftênicos foi avaliada em aço-carbono, aço-carbono aluminizado e aço-carbono com molibdênio. Os resultados desse trabalho indicaram que o aumento da velocidade de fluxo e/ou da temperatura experimental afeta de modo significativo a corrosão-erosão por ácidos naftênicos, o que pode ser atribuído à acelerada transferência de massa do material resultante da corrosão, bem como por seu rápido afastamento da superfície metálica. Além disso, a resistência à corrosão-erosão naftênica nos materiais aço-carbono contendo alumínio e/ou molibdênio foi mais alta do que no aço-carbono.

A corrosão e a corrosão-erosão naftênica foi investigada por (WU *et al*, 2004), através da avaliação da adição de molibdênio em aços inoxidáveis, com o propósito de aumentar a resistência a esses processos agressivos. Nesses trabalhos foram realizados ensaios com a duração de 700 dias, revelando a efetiva proteção dos revestimentos ao substrato, aço-carbono, por longo tempo de exposição em ambiente de refinaria. Os mesmos autores reportaram que a resistência à corrosão e à corrosão-erosão naftênica é favorecida porque metais como Cr, Ni, Mn, Mo e seus íons têm menor afinidade do que o Fe ou o  $Fe^{2+}$  com  $RCOO^-$ . Portanto, a presença destes elementos conduz à formação de filmes protetores na superfície do aço, diminuindo a área de Fe exposta e retardando significativamente a ligação entre o Fe e  $RCOO^-$ .

## 2.4 NÚMERO DE ACIDEZ TOTAL (NAT)

Embora sejam encontrados no petróleo diversos tipos de compostos oxigenados, as famílias mais importantes são as que conferem acidez ao derivado. Por isso, em vez da determinação do teor de oxigênio no petróleo, faz-se a determinação direta da sua acidez.

O número de acidez total (NAT) ou também chamado de índice de acidez total (IAT) é definido como a quantidade de Hidróxido de Potássio (KOH) necessária para se neutralizar os compostos ácidos presentes no óleo, determinado pelo ensaio ASTM D 974 (*Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration*), o correspondente método ABNT NBR 14248 - Determinação do número de acidez e de basicidade - Método do indicador, ou pelo ensaio ASTM D 664 (*Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration*). A determinação da acidez é expressa em miligramas de KOH por grama de petróleo.

No entanto, a acidez total é devida a diversos tipos de formas ácidas como os ácidos carboxílicos, com destaque para os ácidos naftênicos, os fenóis e derivados. Esse teste indica a possibilidade de ocorrer corrosão em equipamentos e tubulações de unidades de destilação de petróleo que estejam em temperaturas entre 220 °C e 440 °C. Materiais de construção especiais, como o aço AISI 316 são recomendados para suportar o ataque desses ácidos, especialmente os ácidos naftênicos. Nos casos em que não se tem tal tipo de material, costuma-se misturar petróleos de forma a obter valores de acidez abaixo de 500 mg de KOH por grama de petróleo (BRASIL, 2014).

O aumento do Número de Acidez Total (NAT) nem sempre está associado com a presença de maior quantidade de ácidos naftênicos, dificultando assim relacionar esse índice diretamente com a corrosão naftênica. Segundo BABAIAN-KIBALA (1993), outros fatores podem afetar a presença de corrosão naftênica, como por exemplo a presença de Enxofre (S). Compostos de enxofre como Sulfeto de Hidrogênio (H<sub>2</sub>S) podem reagir com aços formando uma película protegendo contra a ação de ácidos naftênicos e compostos acima de uma concentração máxima de enxofre por aumentar a corrosividade aumentando a taxa e corrosão.

## 2.5 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Existem várias técnicas diferentes que podem ser usadas para medir a taxa de corrosão no equipamento. O mais simples, o uso de cupons metálicos, geralmente faz com que o processo seja interrompido, seja intensivo em mão-de-obra e tenha um atraso de tempo na obtenção das informações de corrosão necessárias. Técnicas de Resistência Elétrica (ER) são frequentemente usadas, mas sua resposta é muito sensível à temperatura e eles não podem diferenciar entre corrosão geral e localizada. Técnicas eletroquímicas, como resistência de polarização linear (LPR), Ruído Eletroquímico (RE), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), análise de distorção harmônica (HDA) e modulação de frequência eletroquímica (EFM), têm a capacidade de resolver a maioria dessas desvantagens. As sondas eletroquímicas podem ser montadas permanentemente na maioria dos equipamentos, e fornecem medições regulares da intensidade da corrosão e algumas podem detectar corrosão localizada. De todas as técnicas eletroquímicas, a técnica de Ruído Eletroquímico tem apresentado o maior potencial para ser usada com sucesso para medir as taxas de corrosão geral bem como de identificação de ocorrência de processos de corrosão localizada em equipamentos sujeitos a meios de alta resistividade iônica.

A tecnologia de ruído tem sido usada para estudar sistemas submetidos a taxas de corrosão muito baixas a muito altas, por exemplo, desempenho de revestimentos, sistemas passivos, sistemas de condensação, sistemas submetidos a corrosão sob tensão e corrosão geral devido a processos de limpeza química.

## 2.6 RUÍDO ELETROQUÍMICO

Ruído é definido como qualquer perturbação indesejada que obscurece ou interfere com um sinal desejado. Também é definido como qualquer som indesejado. Por extensão, o ruído é qualquer perturbação indesejada dentro de uma banda de frequência útil, tal como ondas elétricas indesejadas em qualquer canal ou dispositivo de transmissão. Tal perturbação, quando produzida, é chamada de interferência. Além de seu significado óbvio como som audível ("ruído acústico"), o ruído também tem sido utilizado para denotar flutuações no fluxo de fluidos ("ruído hidrodinâmico") (LOTTO, 2012).

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

O potencial eletroquímico está relacionado com a força motriz (termodinâmica) da reação, enquanto a corrente de corrosão está relacionada à taxa de reação (cinética) da reação. A ideia é que eventos eletroquímicos aleatórios na superfície de um metal corrosivo geram ruído no potencial total e nos sinais atuais. Cada tipo de corrosão, por exemplo, corrosão geral, corrosão por pite, corrosão em fresta e corrosão sob tensão, terá uma característica "impressão digital" ou "assinatura" no ruído do sinal. Essa "impressão digital" pode ser usada para prever o tipo e a gravidade da corrosão que está ocorrendo. Por comparação, técnicas eletroquímicas convencionais como PRL (Resistência de Polarização Linear), EIS (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica), HDA (Análise de Distorção Harmônica) e EFM (Modulação de Frequência Eletroquímica) dependem de uma analogia de estado estacionário para a determinação de taxas gerais de corrosão.

Os primeiros estudos foram realizados utilizando-se potenciais medidos de Ruído Eletroquímico, utilizando análises no domínio do tempo, estatística e domínio de frequência para caracterizar a resposta eletroquímica de sistemas submetidos à corrosão localizada.

### 2.6.1 A Técnica do Ruído Eletroquímico

A utilização da técnica de ruído eletroquímico no monitoramento da corrosão é muito recente em comparação com outras técnicas já consagradas. Seu estudo iniciou no final dos anos 1960 e início dos anos 1970 com o desenvolvimento de técnicas eletrônicas que permitiram a filtragem, medição e análise de valores muito baixos de corrente e de potencial. IVERSON (1968), verificou que o ruído poderia ser visto como uma fonte de informação, ao invés de um "erro" na medição. Este registrou o ruído potencial e concluiu que as flutuações geradas poderiam ser aplicadas à detecção e o estudo da corrosão.

Na mesma época, TYAGAI (1967) examinou o ruído na eletroquímica e apresentou uma avançada interpretação das características do ruído. Embora tivesse sido descrito como ruído, vários pesquisadores, incluindo STEWART *et al.* (1982), registraram as flutuações na corrente e associaram com o fenômeno de corrosão. Este foi, assim, provavelmente, a primeira medição de ruído atual de eletroquímica.

O próximo grande avanço veio quando EDEN *et al.* (2011) perceberam que três eletrodos poderiam ser usados para fazer uma medição simultânea de potencial e corrente de ruído. A configuração de medição de três eletrodos tornou-se o padrão para as medições de ruído eletroquímico, embora inúmeras tentativas tivessem sido feitas para tentar fazer uma medição de ruído com um único eletrodo, e assim evitar alguns passos que são inerentes à análise da medição convencional.

A técnica da medição de ruído eletroquímico foi desenvolvida a partir das técnicas de corrente contínua para a avaliação da corrosão em metais. Esse tipo de medida envolve a aplicação de pequenas amplitudes de sinal (corrente ou potencial) em um metal, medindo-se a corrente ou o potencial resultante (COTTIS *et al.*, 1999).

Apesar do ruído eletroquímico ter sido estudado por tanto tempo, somente recentemente é que uma base teórica para esta técnica foi concretizada. Sabe-se atualmente que a técnica permite um método de determinação da resistência ao ruído eletroquímico, a qual permite a estimativa da intensidade de corrosão. Também parece muito provável que o ruído eletroquímico forneça informações sobre o tipo do processo corrosivo, embora a técnica ótima para isto ainda não esteja totalmente desenvolvida.

No entanto, para a estimativa da taxa de corrosão, as medidas de ruído eletroquímico são relativamente pobres quando comparadas com as técnicas convencionas. Entretanto, elas apresentam uma grande habilidade para identificar o tipo de processo de corrosão que está ocorrendo, a qual é a sua maior vantagem (COTTIS, 2006).

A aplicabilidade industrial do ruído eletroquímico tem sido crescente. Através da análise e a medição do ruído eletroquímico podem ser detectados vários tipos de corrosão: corrosão uniforme, corrosão por pites, corrosão por fendas, corrosão sob *stress* etc., além de possibilitar uma avaliação da performance dos inibidores (LEGAT, 2000 e WANG, 2005). Esta técnica também tem sido considerada para monitoramento das condições de formação de filmes finos, por exemplo na

condensação em tubulações de gás bem como na corrosão atmosférica (TULLMIN, 2000).

- Ruído Eletroquímico de Potencial

Em seu trabalho, COTTIS, *et al* (1999) sugere medir o ruído eletroquímico de potencial de duas formas: a primeira é fazendo a medição do potencial de um eletrodo de trabalho com relação a um eletrodo de referência de baixo ruído. A segunda é medir o potencial entre dois eletrodos idênticos, assim os dois produzirão quantidades iguais de ruído e o desvio padrão do ruído será maior do que a de um único eletrodo.

- Ruído Eletroquímico de Corrente

Da mesma forma que o ruído de potencial, COTTIS *et al.*, (1999) propôs duas formas de medição para o ruído de corrente. A primeira forma diz respeito à corrente que flui de um eletrodo de trabalho controlado medido potenciostaticamente. Esse método mostra algumas vantagens quando aplicado. Como o potencial do eletrodo é constante, a corrente envolvida na carga e recarga da capacitância da dupla-camada é pouca ou nula. Porém, utilizando um potencial controlado não se pode medir o ruído do potencial no mesmo eletrodo. A segunda forma diz respeito da medição de corrente entre os dois eletrodos de trabalho. Neste método o potencial dos eletrodos encontrará seu próprio nível, assumindo que o método utilizado para a medição da corrente é aproximadamente ideal, e os eletrodos de trabalho estão no mesmo potencial. Assim, pode-se medir o ruído eletroquímico de potencial ao mesmo tempo em que o ruído eletroquímico de corrente é medido.

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

Como entendimento da técnica de ruído eletroquímico, pode-se supor uma peça metálica imersa em um meio corrosivo. Todo metal apresenta diferenças estruturais como mais de uma fase metalúrgica, contornos de grãos, tensões

internas etc. Esta anisotropia propicia a existência de uma infinidade de pilhas galvânicas microscópicas distribuídas ao longo de toda a superfície imersa do metal. Essas pilhas são formadas por regiões ou sítios anódicos e catódicos que, com o passar de pequenos intervalos de tempo, aparecem, desaparecem, invertem seu potencial ou formam novas combinações de pilhas (FÓFANO, 2007).

Existe um processo espontâneo de corrosão onde múltiplas correntes podem inverter o seu sentido e até desaparecer.

Quando se coloca uma peça metálica ligada eletricamente a outra peça de forma e área idêntica a sua, ambos imersos no mesmo eletrólito, os sítios eletroquímicos dos dois metais, mesmo eles sendo idênticos, nunca serão iguais. Eles se modificam rapidamente com o tempo. Numa dada fração de tempo, o somatório relativo dos sítios anódicos em um dos metais pode ser maior do que o somatório dos sítios anódicos no outro, o que gera a possibilidade da passagem de elétrons de um metal para o outro nesse mesmo instante. Como os metais são idênticos, a condição pode se inverter de ânodo para cátodo. Na verdade, nestas condições, isso se dá várias vezes frações de segundos, dependendo do meio corrosivo (FÓFANO, 2007).

Quando há uma corrosão uniforme, os dois metais apresentam flutuação em uma mesma média de corrente, não existindo salto significativo de corrente. Para o caso da corrosão localizada, pode haver eventos com correntes elevadas e com duração bem definida. Tem-se então um alto fluxo de corrente entre os metais quando as quantidades instantâneas de seus pontos de corrosão forem diferentes. Como é mínima a probabilidade de o número de pontos ser idêntica aos dois espécimes no mesmo instante, o que levaria a um fluxo nulo de corrente, a corrente entre os espécimes pode ser detectada. O potencial de eletrodo dos espécimes também varia com o tempo devido aos vários processos superficiais como a formação de filmes e sua quebra. Assim, tanto a flutuação de corrente como a do potencial podem ser estudados (FÓFANO, 2007).

#### 2.6.2 Medição do Ruído Eletroquímico

As técnicas disponíveis para avaliar corrosão não contemplam a corrosão naftênica nas refinarias. A perda de massa em cupons é uma determinação demorada, pois até se obter o resultado, o fluido com as características medidas já pode ter sido modificado, caso ações sejam tomadas utilizando cupons como ferramenta, podem causar flutuações a mais no processo. Outra técnica bastante

utilizada, a resistência elétrica, seria uma boa opção se o meio oleoso não tivesse baixa condutividade iônica. Tendo em vista estas dificuldades, a técnica de ruído eletroquímico, introduzida por COTTIS (1995) proporciona a possibilidade 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 com baixa condutividade iônica.

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, o qual normalmente é idêntico aos dois primeiros em aplicações práticas (AL-MAZEEDI *et al*, 2004). A partir destes dados é possível obter a Resistência de Ruído ( $R_n$ ), a qual pode ser definida como a razão dos desvios padrões das flutuações de potencial e de corrente. Esta variável é semelhante à Resistência de Polarização ( $R_p$ ) de forma que seria possível calcular a taxa de corrosão a partir da relação de Stern-Geary, caso se possa obter os respectivos parâmetros de coeficiente de transferência de carga para as reações anódica e catódica (ABALLE, A. *et al*, 2001).

### 2.6.3 Avaliação dos Sinais

A medição do ruído de potencial é geralmente feita por dois métodos: (i) medição do potencial de um eletrodo de trabalho em relação a um eletrodo de referência com baixo ruído; (ii) medição do potencial entre dois eletrodos equivalentes, que produzirão quantidades iguais de ruído.

A medição do ruído da corrente também pode ser feita por um de dois métodos: (i) através da medição da corrente que flui de um eletrodo de trabalho controlado potenciostaticamente ou (ii) através da medição da corrente que flui entre dois eletrodos de trabalho (COTTIS *et al.*, 1999). Embora esta técnica não forneça diretamente a taxa de corrosão do sistema, ela permite a determinação da Resistência ao Ruído Eletroquímico ( $R_n$ ). Esta resistência é definida como o desvio padrão do potencial ( $\sigma E$ ) dividido pelo desvio padrão da corrente ( $\sigma I$ ), mostrada na Equação 2. Os valores de  $R_n$  são ditos como similares aos valores da resistência à

polarização ( $R_p$ ), podendo-se deduzir a taxa de corrosão através das relações de Stern-Geary (COTTIS, 2006).

$$R_n = \frac{\sigma E}{\sigma I} \quad \text{Equação 2}$$

AL-MAZEEDI e COTTIS (2001), consideraram que a corrente tem o formato de uma série de pacotes de carga estatisticamente independentes, onde cada pacote tem uma curta duração. A carga total passando durante um intervalo amostral é a amostra de uma distribuição binomial, a qual se aproxima de uma distribuição normal se a média do número de pulsos for grande.

Nestas condições, três parâmetros podem ser obtidos:

- Corrente de corrosão média ( $I_{CORR}$ );
- Carga média de cada evento, ( $Q_{MED}$ ); e
- Frequência de Eventos ( $f$ ).

Somente dois destes parâmetros são independentes, uma vez que:

$$I_{CORR} = Q_{MED} * f \quad \text{Equação 3}$$

Estes parâmetros não podem ser medidos diretamente, mas estimados a partir dos ruídos de corrente e potencial eletroquímicos através das equações que seguem.

$$I_{CORR} = \frac{B}{B_r} = \frac{B * \sigma_i}{\sigma_E} \quad \text{Equação 4}$$

$$Q_{MEDIO} = \frac{\sigma_i * \sigma_E}{B * b} \quad \text{Equação 5}$$

$$f = \frac{I_{CORR}}{Q_{MEDIO}} = \frac{B^2 * b}{\sigma_E^2}$$

Equação 6

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

A Equação 4 pode ser reescrita para fornecer a densidade de corrente de corrosão,  $i_{corr}$ , em  $\mu A/cm^2$ , considerando a Resistência de Ruído equivalente à Resistência a Polarização Linear em  $\Omega.cm^2$ .

$$i_{CORR} = \frac{10^6 * B}{R_p}$$

Equação 7

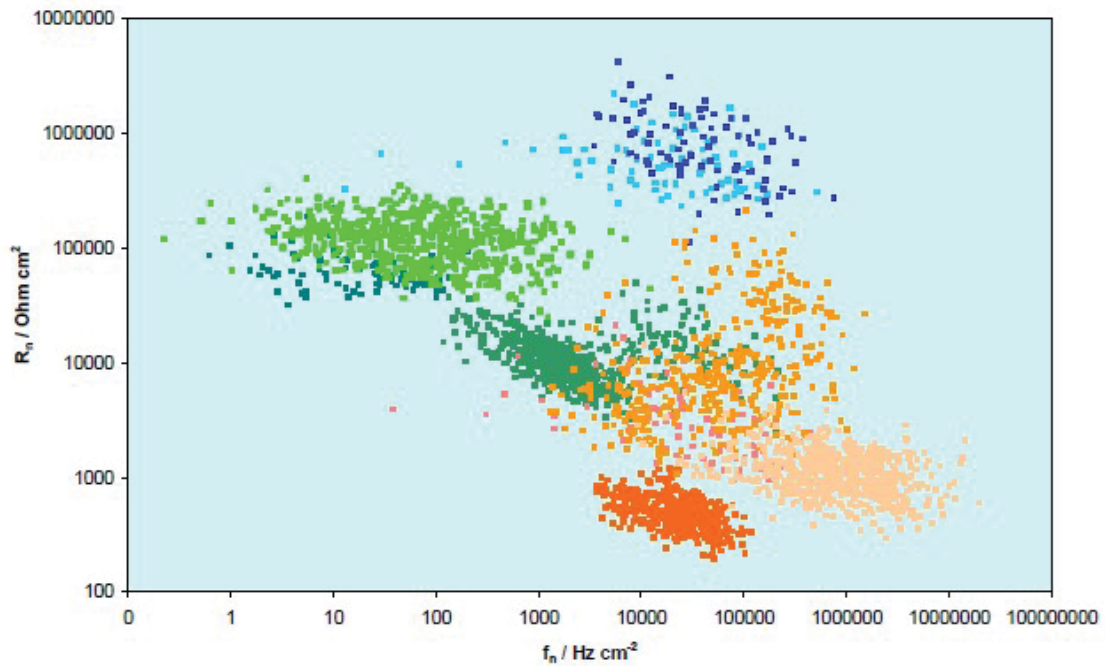
A partir desta equação, a taxa de corrosão,  $TC$  (mm/ano), pode ser determinada pela Equação 8 onde  $EW$  é a massa equivalente das espécies em gramas e  $\rho$  é a densidade do material em  $g/cm^3$ .

$$TC = 0,00327 * i_{CORR} * \frac{EW}{\rho}$$

Equação 8

O modelo proposto por AL-MAZEEDI e COTTIS (2004), FIGURA 9, analisa qualitativamente o mecanismo de corrosão, se é corrosão localizada, generalizada ou se está na região de passivação, relacionando a resistência de ruído com a frequência de eventos.

FIGURA 9: GRÁFICO FREQUÊNCIA VS RESISTÊNCIA

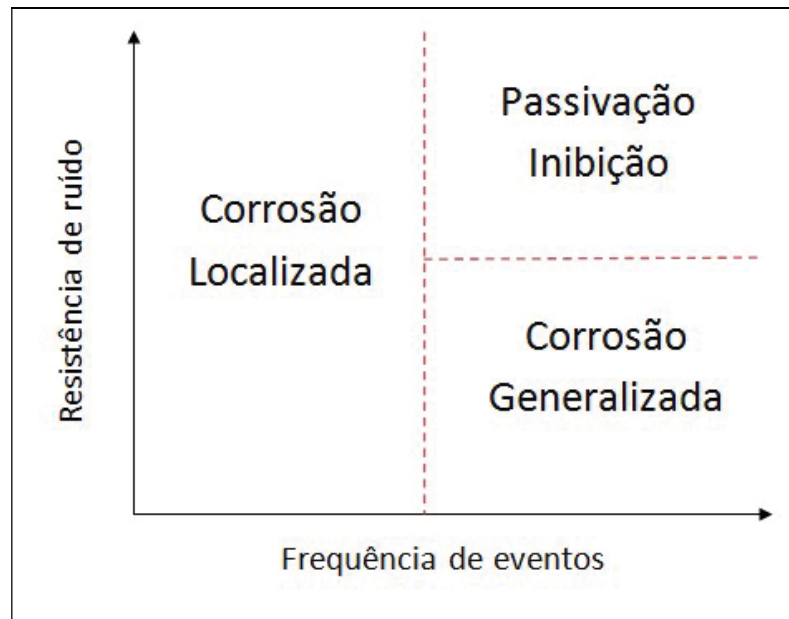


FONTE: AL-MAZEEDI e COTTIS (2004)

Segundo este modelo, o método do cálculo da Resistência de Ruído pode também resultar em um gráfico (FIGURA 10), onde:

- Alta Frequência e Alta Resistência: Corrosão Generalizada com formação de filme protetor, resultando em passivação e proteção;
- Alta Frequência e Baixa Resistência: Corrosão Generalizada sem formação de filme protetor;
- Baixa Frequência e Alta Resistência: indica Corrosão Localizada.

FIGURA 10: REPRESENTAÇÃO GRÁFICA SEGUNDO AL-MAZEEDI E COTTIS



FONTE: ABRANTES (2015)

Recentemente estão sendo realizados trabalhos que envolvem desenvolvimentos relativos ao wavelet e transformadas de Fourier, bem como suas derivadas, todavia a interpretação do sinal do ruído eletroquímico e a classificação dos tipos de corrosão continua qualitativa (ACUÑA-GONZÁLEZ N., *et al* (2019); RAMOS-NEGRON O.J., *et al* (2019); ARELLANO-PEREZ J.H., *et al* (2019)).

## 2.7 EFEITO DA TEMPERATURA

A temperatura é um fator importante que determina a taxa de reações químicas, incluindo a corrosão do ferro.

ESCORCIA (2015) estudou o processo de corrosão de 5% de aço Cr-1% Mo e chegou à conclusão de que a corrosão é mais agressiva quando exposto a condições de alta temperatura, uma vez que a temperatura promove a ativação do ácido naftênico para atacar o aço. Verificou-se corrosão grave e localizada nas superfícies de aço, no entanto, a agressividade deste mecanismo de corrosão também está relacionada à concentração de ácido.

Quando a concentração de ácido naftênico é alta, o sistema aumenta a disponibilidade de ácido que se combina com altos níveis de temperatura que podem ser ativos para gerar corrosão no aço. A agressividade do ataque naftênico diminuirá se o sistema estiver exposto a maiores velocidades de fluxo.

O efeito da temperatura pode ser avaliado de modo qualitativo ao se considerar que a constante de velocidade  $k$  da reação de corrosão seja dada por uma expressão do tipo Arrhenius,  $k \propto e^{\frac{-\Delta H}{RT}}$ , onde  $-\Delta H$  é a energia de ativação, isto é, aquela que os reagentes devem possuir para que efetivamente reajam. O aumento da temperatura  $T$  acarreta no aumento de  $k$  e, assim, agrava a severidade do processo corrosivo, a qual torna-se importante apenas acima de cerca de 220°C, atingindo-se um máximo de agressividade a cerca de 380°C. A temperaturas apenas pouco superior a 400°C, o ácido passa a decompor-se, o que ocorre em paralelo com o craqueamento do hidrocarboneto e a formação de coque (por essa mesma razão, o H<sub>2</sub>S perde sua agressividade), o qual deve depositar-se sobre filmes de sulfetos, reforçando-os. Ambos os fatos se traduzem por uma redução da severidade do ataque.

## 2.8 EFEITO DA VELOCIDADE E DA AGITAÇÃO

É esperado que a velocidade de escoamento e a agitação afetem a corrosão naftênica, visto que os aumentos destes fatores levam a um aumento da tensão cisalhante na superfície do metal, aumentando a possibilidade de remoção de produtos de corrosão com características protetoras que poderiam se formar.

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

A intensidade do fluxo tem uma influência muito grande nos processos de erosão-corrosão, uma vez que o aumento da velocidade geralmente resulta em um ataque mais acentuado (FERREIRA, 2012).

SILVA (2010), afirma que a velocidade do fluido é diretamente proporcional ao grau de vaporização, que é uma função da taxa de carga, da temperatura, da densidade do óleo e da taxa de vapor, então um aumento no fluxo reflete num aumento da corrosividade do petróleo cru.

JAYAMARAN (1986), afirmou em seus estudos que o aço carbono sofre corrosão naftênica em velocidades acima de 25 m/s e os aços inoxidáveis AISI 316 sofrem corrosão acima de 120 m/s. SIMON (1980) demonstrou que o aço carbono

pode sofrer taxas de corrosão na ordem de 0,5 a 1,5 mm/ano a uma velocidade do fluido de 5 m/s considerando o NAT entre 2,0 e 3,7 mg KOH/g e temperaturas entre 240 °C e 300 °C. Neste mesmo trabalho são observadas taxas de corrosão 15 vezes maiores quando se aumenta a velocidade de fluido para 20 m/s.

Estes trabalhos mostram a dificuldade de estabelecer uma velocidade de fluido crítica, pois a corrosão será influenciada por outros fatores, como a temperatura e acidez do petróleo.

Segundo DERUNGS (1956), locais de alta turbulência apresentam corrosão severa e locais de pouca turbulência ocorre corrosão leve.

WANG *et al.* (2015), mostraram em seus experimentos que a turbulência pode influenciar a taxa média de corrosão por ácidos naftênicos, mas essa influência é menor do que a influência da temperatura. Porém em áreas locais de alta turbulência, a influência da turbulência foi quase igual à máxima influência da temperatura.

GABETTA (2004), mostrou que o ataque corrosivo de ácidos naftênicos em tubos de forno depende fortemente da velocidade do fluido e do regime de escoamento.

A influência da velocidade e da turbulência é que torna a corrosão por ácidos naftênicos mais severa em áreas de alta turbulência, como derivações, cotovelos e bombas. Altas velocidades e turbulência podem acelerar este tipo de corrosão. No entanto, o efeito não é pronunciado em colunas de destilação, trocadores de calor e tubulações que transferem líquidos.

A velocidade tem um efeito marcante na corrosão de tubos de fornos e linhas de transferência devido à turbulência provocada pelo fluxo bifásico (líquido/vapor) (SLAVCHEVA, 1998).

## 2.9 O ESTADO DA ARTE

A compreensão total dos fenômenos que envolvem a corrosão naftênica ainda está aquém do necessário. A complexidade dos ácidos naftênicos no petróleo bruto dificulta um conhecimento fundamental de seu comportamento corrosivo. Os parâmetros de controle do processo, como taxa de alimentação e temperatura de operação, além da susceptibilidade do metal à corrosão, também dificultam o esclarecimento de como a corrosão naftênica atua para os diferentes tipos de óleos (ABRANTES, 2015).

Muito se tem feito em busca de informações que esclareçam este fenômeno. Trabalhos apresentados em diversos países demonstram o interesse em entender os fenômenos que envolvem a corrosão naftênica.

Várias metodologias têm sido propostas para estudar os processos de corrosão: perda de massa, detecção de corrente galvânica, resistência elétrica e medidas eletroquímicas (YANG, 2008), entre outras.

No petróleo bruto, no entanto, uma dificuldade importante no uso de uma técnica eletroquímica é a sua baixa condutividade iônica, que inviabiliza experimentos de corrente contínua (HACK, MORAN, SCULLY, 1990). Para superar este problema, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) (GOUAL, 2009) e ruído eletroquímico (TAN, 2009) têm sido propostos como métodos viáveis. É comum afirmar que o ruído eletroquímico é um resultado de mudanças na condição da superfície do metal, como a quebra e o reparo do filme superficial. Portanto, o ruído eletroquímico fornece informações valiosas sobre reações eletroquímicas complexas sob condições não estacionárias, o que permite que este método seja aplicado no estudo de rachaduras assistidas pelo ambiente (ACUÑA-GONZÁLEZ, GARCÍA-OCHOA, GONZÁLEZ-SÁNCHEZ, 2008), *pitting* (KIWILSZO, SMULKO, 2009), limites de grãos (CAO *et al*, 2006) e corrosão geral.

DEYAB *et al* (2007), estudou o comportamento eletroquímico e a corrosão do aço carbono em vários tipos de soluções aquosas de ácidos naftênicos estudados utilizando a técnica de voltametria cíclica. Os dados revelaram que os períodos de excursão anódica do aço carbono na solução de ácido naftênico são caracterizados pela ocorrência de um pico anódico bem definido (pico A), seguido por uma região passiva.

ESCORCIA *et al* (2015), mostrou em seu estudo os efeitos da temperatura, velocidade e concentração de ácidos naftênicos no mecanismo corrosivo do aço Mo-5% Cr-1%. O estudo foi feito em autoclave dinâmica por espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de polarização potenciodinâmica com uma célula eletroquímica de três eletrodos: referência e contra eletrodo feita em ouro (Au) e eletrodo de trabalho foi de 5% Cr - 1% Mo amostra. A amostra foi exposta a soluções de ácidos naftênicos e óleos minerais para diferentes concentrações e pressão atmosférica. Ao contrário do efeito velocidade, a temperatura apresentou grande influência na corrosão do aço, a 180 °C o aço apresenta menor taxa de corrosão, porém, o aumento da temperatura promove a decomposição térmica dos ácidos naftênicos complexos, refletindo uma redução na resistência eletroquímica à polarização a taxa de corrosão. Além disso, a temperatura está intimamente relacionada com o efeito ácido de concentração, uma vez que a cinética da corrosão muda significativamente quando o sistema é submetido a temperaturas mais elevadas. Estes resultados foram complementados com caracterizações de superfícies por MEV e EDX.

COTTIS, *et al* (2001), utilizou a técnica de ruído eletroquímico para medidas de detecção de corrosão usando um modelo “shot noise”. Dos vários parâmetros que foram examinados, a carga característica e a frequência característica foram propostas como indicadores gerais úteis da natureza do processo de corrosão. Este modelo produziu uma impedância de ruído eletroquímico, apesar do fato de que o modelo não incorporou um termo de resistência de transferência de carga, suportando a equivalência observada e prevista entre a impedância de ruído e a impedância eletroquímica convencional.

WANG (2005) aplicou a técnica de ruído eletroquímico em escoamento multifásico para a corrosão de CO<sub>2</sub> em aço carbono. A técnica foi utilizada no modo ZRA com três eletrodos nominalmente idênticos para estudar os processos de corrosão e o desempenho do inibidor no fluxo estacionário.

RIOS *et al*, (2014) aplicou o ruído eletroquímico acoplado a micrografias ópticas *in situ* para estudar os processos de corrosão em aço AISI 1020 imersos em água do mar. Os dados de ruído foram analisados usando transformada *wavelet*. Os resultados foram representados em diagramas de energia e mostraram que ocorreram mudanças consideráveis no mecanismo de corrosão durante a etapa inicial do experimento (até 7200 s). Durante essa etapa inicial, observou-se que a

corrosão era predominantemente localizada por meio de formação de pite e corrosão intergranular. Após aproximadamente 50.000 s (14 h) de imersão, os processos gerais de corrosão se tornaram dominantes.

HASS *et al* (2014), em seu trabalho, avaliou o efeito do número de acidez naftênica no comportamento de aços inoxidáveis através de ruído eletroquímico em meios oleosos. Este método provou ser o mais apropriado para soluções de alta resistividade iônica, como o caso do óleo, corrosivo e é comprovadamente sensível para processos de corrosão causados por ácidos naftênicos. Este estudo teve como objetivo avaliar a influência da temperatura (25 °C, 65 °C e 120 °C) e o número total de acidez (NAT) (0,5; 1,5 e 2,5 mg KOH/g) na corrosão do ácido naftênico em aços inoxidáveis austeníticos (ASTM 316). Como resultado, observou-se que quando a temperatura ou o TAN aumentam, tanto a suscetibilidade do aço 316 à corrosão geral quanto a incidência de corrosão localizada também aumentam.

ABRANTES (2015) propôs a utilização do uso da técnica de Ruído Eletroquímico como ferramenta de reavaliação de parâmetros de controle e de monitoramento da corrosão por ácidos naftênicos nas condições críticas de processo. Foi avaliado o material ASTM A335 P5 em meios oleosos com números de acidez total (NAT) de 2,5, 8,0 e 28,0 mg KOH/g em temperaturas entre 100 °C a 250 °C. Observou-se que, nas condições estudadas, a temperatura é a variável predominante, induzindo aumento da Carga de Reação com seu incremento. Além disso, a avaliação da Resistência de Ruído e a Frequência de Eventos demonstrou que existe a predominância da corrosão generalizada em temperaturas mais baixas, com incidência de corrosão localizada acima de 160 °C.

Diversos autores estudaram, além da influência da temperatura, a influência da velocidade de fluido na determinação da taxa de corrosão naftênica em materiais. HUIFENG (2015), estudou a corrosão naftênica através da turbulência em um sistema em circuito fechado (FIGURA 11). Foi adaptado um corpo de prova (aço carbono 20G) em um trecho da tubulação, onde variou-se o ângulo desse corpo de prova com o sentido de escoamento do fluido. O resultado indicou que a turbulência máxima existe no centro da amostra, a turbulência em outras zonas diminuiu não linearmente com a distância do centro. A taxa de corrosão média de 20G sob a abrasão de meios corrosivos de alta vazão dependeu principalmente da temperatura de corrosão, a taxa de corrosão média máxima existente na temperatura de 320 °C foi 2,5 vezes a taxa de corrosão média mínima na temperatura de 240 °C. A

influência da turbulência na corrosão do ácido naftênico foi demonstrada na profundidade de corrosão local em diferentes áreas de turbulência. Experimentos indicaram que a razão entre a máxima profundidade de corrosão em altas áreas de turbulência e a profundidade média de corrosão pode atingir 4 vezes ou mais em todas as temperaturas experimentais. A dinâmica de fluidos computacional (CFD) foi usada para calcular a distribuição de velocidade, a intensidade de turbulência e a tensão de corte da superfície da amostra sob fluxo de alta velocidade.

FIGURA 11: APARATO EXPERIMENTAL EM CIRCUITO FECHADO



FONTE: HUIFENG (2015)

Estudos envolvendo a influência do fluxo e da turbulência foram desenvolvidos e mostrados por FEIFEI *et al* (2015), em outro experimento utilizando o mesmo aparato experimental acima. Com a finalidade de investigar a influência da turbulência na corrosão naftênica, foi instalado em um trecho da tubulação um dispositivo com um corpo de prova (aço A335 - P5) em dois ângulos diferentes (0 ° e 90 °) no modo de fluxo de tubulação. A taxa de corrosão foi calculada através da Equação 9 abaixo:

$$Taxa\ média\ de\ Corrosão\ (mm * ano^{-1}) = \frac{3650 * massa\ perdida(g)}{d(g * cm^3) * A(cm^2) * t(dias)}$$

Resultados experimentais mostraram que a turbulência pode influenciar na taxa média de corrosão do ácido naftênico, mas esta influência foi menor que a da temperatura. Em áreas locais de alta turbulência foi muito significativa e a extensão foi quase igual à influência máxima da temperatura.

Outro trabalho similar desenvolvido por Sixian, *et al* (2014), onde foi analisada a corrosão naftênica de dois corpos de prova de aço baixo carbono (Aço ASME SA210C) e A335-P5. Também simulado em um sistema fechado, observou-se que a temperatura e o ângulo em que o corpo de prova fora disposto poderiam influenciar grandemente a taxa de corrosão de SA210C e A335-P5. Novamente o fator temperatura foi o mais importante.

A contribuição científica proposta no presente trabalho é avaliar a sensibilidade da técnica de Ruído Eletroquímico ao fator temperatura, a agitação do sistema, analisando-se a sua capacidade de reversibilidade e buscar uma correlação matemática em que se encontre uma forma confiável de medição e controle da corrosão naftênica com o intuito de chegar a um produto final de monitoramento *on-line* e de tempo real de corrosão.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 SISTEMA DE REAÇÃO

O sistema experimental de reação montado para aquisição dos dados para este trabalho foi composto de:

a) Reator:

- Reator Eletroquímico;
- Potenciostato / Galvanostato Gamry / ZRA Reference 600;
- Agitador Magnético com mostrador de velocidades digital;
- Barra Magnética;
- Bomba a Vácuo marca Tecnal, modelo TE-058, para alimentação e retirada da solução no reator eletroquímico;
- Tubulações e Válvulas;
- Sensor de Explosividade;
- Sonda de Corrosão;
- Eletrodos de trabalho (Aço A335 P5) e de referência (Aço inox AISI 316);
- Filtros;
- Serpentinhas de aço Carbono para resfriamento dos gases antes do tratamento;

b) Reagentes:

- Óleo mineral (Vaselina Líquida P.A.) marca NEON, com densidade 0,8500 g/ml e viscosidade 13,5 CSt, CAS Nº 8009-03-8;
- Mistura Comercial de Ácidos Carboxílicos Alquil-ciclopentanos (Ácidos Naftênicos) Marca Aldrich, acidez 230, densidade 0,92 g/ml a 20°C, CAS 1338-24-5 ;
- Gás Nitrogênio (N<sub>2</sub>) alimentado diretamente no reator eletroquímico para inertização durante o experimento;

c) Periféricos:

- Computador com software ESA 410 / Gamry para aquisição dos dados;
- Kitasato para alimentação e retirada da solução do reator via bomba à vácuo;
- Controlador de Temperatura e Pressão tipo PID (Proporcional-Integral e Derivativo), desenvolvido pela Novus, modelo N1200 acoplado ao painel elétrico;
- Capela de exaustão de gases com lavador de gases.

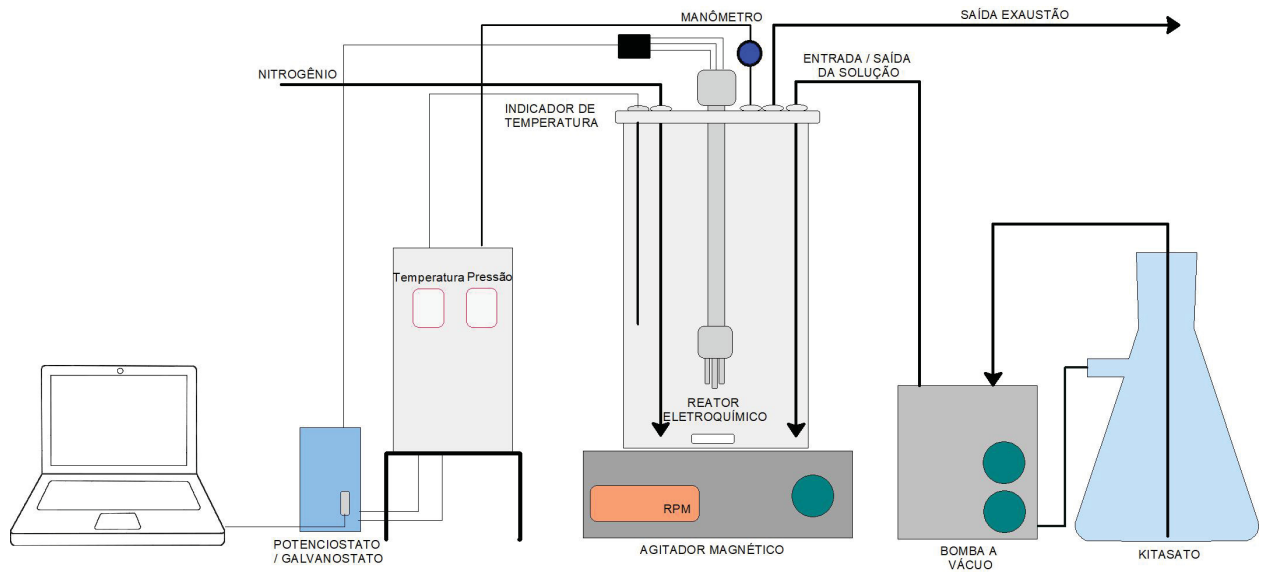
A FIGURA 12 mostra o sistema experimental de simulação de corrosão naftênica em bancada utilizado para aquisição dos dados neste trabalho, montado no Laboratório de Superfície e Corrosão (LESC) da Universidade Federal do Paraná, e na FIGURA 13, um desenho esquemático do sistema experimental.

FIGURA 12: SISTEMA ELETROQUÍMICO MONTADO EM LABORATÓRIO



FONTE: O AUTOR (2018)

FIGURA 13: DESENHO DO SISTEMA ELETROQUÍMICO EXPERIMENTAL



FONTE: O AUTOR (2019)

### 3.2 REATOR ELETROQUÍMICO

Neste trabalho foi utilizado um reator no formato cilíndrico, tipo vaso fechado, o qual foi chamado de *Reator Eletroquímico*, usinado em uma liga de alumínio 6351. A escolha desta liga de alumínio como material de construção do reator foi devido ao fato de conter cobre na sua composição (como mostra a TABELA 1), à sua alta resistência mecânica, boa usinabilidade, alta resistência à corrosão, principalmente à corrosão por ácidos naftênicos.

Buscou-se, desta forma a minimização dos efeitos externos, garantido assim maior confiabilidade nos resultados.

TABELA 1: COMPOSIÇÃO NOMINAL DA LIGA AL 6351

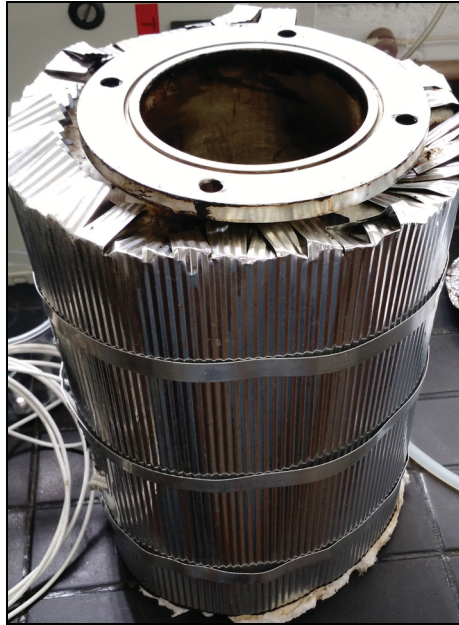
Al	%Cu	%Fe	%Mg	%Mn	%Si	%Ti	%Zn	%Cr
Base	0,10	0,50	0,40 a	0,40 a	0,70 –	0,20	-	-
			0,90	0,90	1,30			

Fonte: <http://dubronzemetals.com.br/produtos/aluminio/abnt-6351/>. Acesso em 26/05/2017.

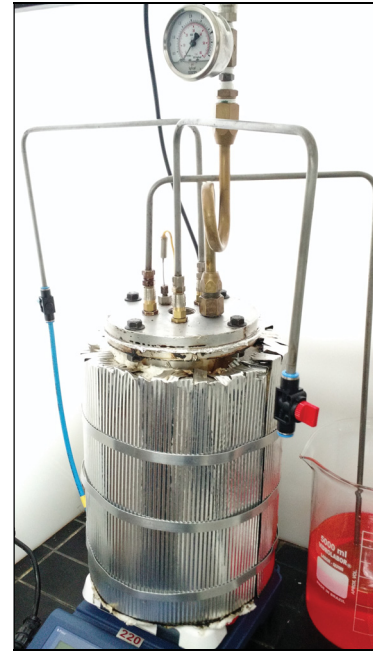
O reator possui 31,1 cm de altura, com 12 cm de diâmetro interno, totalizando um volume interno de 3,52 litros, ilustrado na FIGURA 14 a) e FIGURA 14 b). A interferência do sistema de aquecimento torna-se nula pois o reator funciona como

uma gaiola de Faraday para a célula eletroquímica (sonda e eletrodos). A carcaça do reator é ainda conectada a um fio terra flutuante do equipamento de aquisição.

FIGURA 14: a) REATOR ELETROQUÍMICO ABERTO; b) REATOR ELETROQUÍMICO FECHADO E MONTADO.



a)



b)

FONTE: O AUTOR (2017).

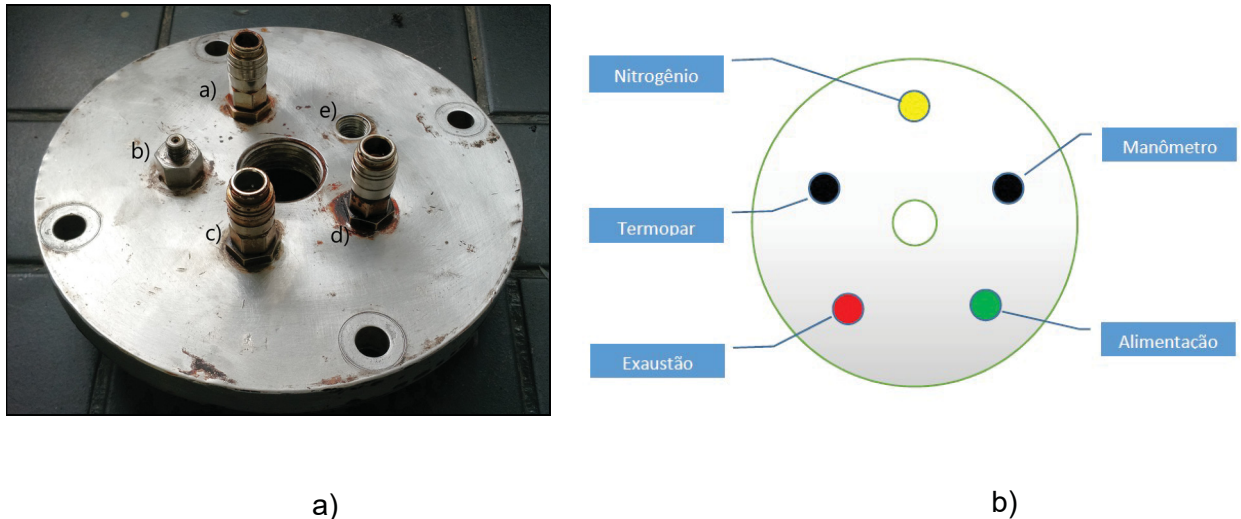
### 3.2.1 Sistema de Entradas e Saídas do Reator

Na parte superior do reator, mostrada na FIGURA 15 a), é colocada uma tampa flangeada, fixada no reator por quatro parafusos. No centro da tampa do reator existe um orifício central rosqueado para inserção da sonda de corrosão, e cinco outras entradas auxiliares também rosqueadas e com conectores tipo “engate rápido”, seguindo a ordem: a) uma entrada para alimentação do gás nitrogênio ( $N_2$ ), b) uma entrada para o sensor de temperatura, c) uma saída para o sistema de exaustão dos gases gerados durante o experimento, d) uma entrada para sensor de pressão (manômetro), e) uma entrada para alimentação da solução. A mesma entrada de alimentação da solução, item e), é utilizada para retirar a solução após o experimento, com o auxílio de uma bomba de vácuo.

Para assegurar maior vedação da tampa com o reator, utiliza-se ainda um anel de borracha, colocado entre a tampa e a parte superior do reator. Este anel de

borracha é envolto em papel alumínio para isolar termicamente e evitar o seu ressecamento.

FIGURA 15: POSIÇÃO DAS ENTRADAS E SAÍDAS NO REATOR ELETROQUÍMICO



FONTE: O AUTOR (2017)

### 3.2.1.1 Alimentação de Gás Nitrogênio (N<sub>2</sub>)

O nitrogênio é um gás inerte que evita a oxidação e a combustão do óleo mineral em altas temperaturas, fazendo com que os gases gerados no interior do reator circulem e saiam do mesmo.

A injeção de gás nitrogênio se fez através de um cilindro de gás situado em uma central de gases, fora do laboratório. A vazão desse gás foi controlada através de dois rotâmetros situados próximos ao reator eletroquímico, o primeiro rotâmetro controlando a entrada de gás no laboratório enquanto o segundo rotâmetro controlando a vazão na entrada do reator. A vazão de entrada no reator foi considerada sempre constante em todos os experimentos, onde se admitiu uma vazão mínima de aproximadamente 1 litro / minuto de gás, medido no próprio rotâmetro. Essa vazão foi suficiente para que o ar não entrasse no reator, deixando o reator com pressão próxima à atmosférica (0,1 psi – 0,007 kgf/cm<sup>2</sup>(g)).

### 3.2.1.2 Sensor de Temperatura

O aquecimento foi realizado por uma camisa de resistência elétrica instalada externamente ao reator e o controle de temperatura foi realizado através de um

microcontrolador acoplado a um termopar tipo “J” internamente ao reator, inserido até o seio da solução. Este tipo de sensor é um elemento primário de temperatura formado por fios de ferro puro, como termoelemento positivo, e Constantan como termoelemento negativo. É adequado para medição contínua desde 0 °C até 760 °C.

#### 3.2.1.3 Sistema de Exaustão do Reator

A corrente de exaustão passa por um tubo imerso em uma solução com água e fluido de arrefecimento (a base de etilenoglicol), agindo como um trocador de calor simples para reduzir a temperatura e assim evitar danos aos equipamentos utilizados. A corrente segue para tratamento em um filtro de carvão ativado, em seguida é liberado para a atmosfera através de uma capela e de um lavador de gases. O lavador de gases baseia-se em processos de transferência de massas garantindo a neutralização dos contaminantes através de uma bomba hidráulica.

Nesta corrente de tratamento dos gases, existe um desvio na tubulação que, ou passa por um filtro retirando o óleo que tenha sido arrastado pela corrente gasosa, ou segue para um sensor de explosividade.

#### 3.2.1.4 Sistema de Alimentação do Reator

As soluções foram preparadas e armazenadas em um kitasato de 5 litros de capacidade. A alimentação das soluções no reator foi feita com o auxílio de uma bomba a vácuo conectando ao kitasato na bomba a vácuo e este no reator. Para retirar a solução ao final do experimento, fez-se o procedimento invertendo as mangueiras que interligam o reator, a bomba a vácuo e o kitasato.

#### 3.2.1.5 Sistema de Pressão

Para medição e controle da pressão interna do reator, foi instalado um manômetro na tampa do reator, entrada e) da FIGURA 16 b). Essa pressão foi medida em um sensor de pressão no painel de controle e no manômetro situado no topo do reator, como mostra a FIGURA 16 a). A pressão do sistema se mostrou bastante estável durante os experimentos, ficando sempre em torno de 0,1 psig.

FIGURA 16: A) PAINEL DE CONTROLE DE TEMPERATURA E PRESSÃO, B) REATOR ELETROQUÍMICO



a)



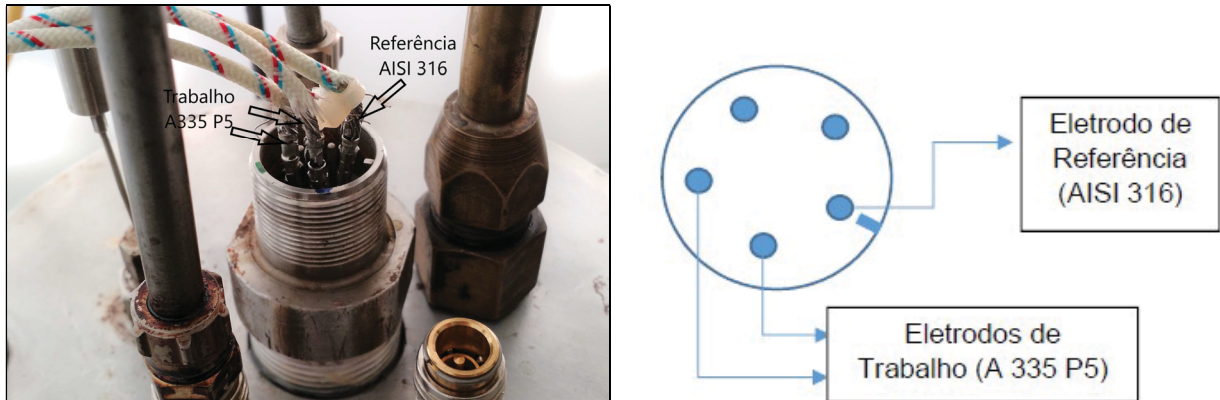
b)

FONTE: O AUTOR (2018)

### 3.3 ELETRODOS

No orifício central da tampa do reator é acoplado um dispositivo tipo sonda de corrosão. Essa sonda possui na sua parte superior conexões que ligam os cabos que detectam os dados eletroquímicos gerados durante o experimento, como é mostrado na FIGURA 17.

FIGURA 17: a) POSIÇÃO DAS CONEXÕES DOS ELETRODOS NA SONDA DO REATOR ELETROQUÍMICO, b) VISÃO SUPERIOR DAS CONEXÕES



a)

b)

FONTE: O AUTOR (2017)

Na parte inferior da sonda de corrosão são conectados três eletrodos, dois deles chamados de eletrodos de trabalho, feitos em aço A335 P5, maciços, e um eletrodo de referência, em aço inox AISI 316, maciço (FIGURA 18 a) e FIGURA 18b)).

FIGURA 18: a) SONDA DE CORROSÃO. b) ELETRODOS DE TRABALHO (A335 P5) E REFERÊNCIA (AISI 316)



a)

b)

FONTE: O AUTOR (2017)

### 3.3.1 Preparação dos Eletrodos

Como premissa de todos os experimentos, os eletrodos de aço A335 P5 foram submetidos a um lixamento com uma lixa grão MESH 600, acoplado o

eletrodo em uma furadeira elétrica para um lixamento mais eficiente. O lixamento serviu para retirar oxidações e imperfeições que poderiam estar contidas nos eletrodos.

Antes de inserir os eletrodos na sonda de corrosão foi realizada uma lavagem com solução alcoólica de Hidróxido de Potássio (KOH) como forma de desengravar os eletrodos. Em seguida foi feita uma lavagem com água destilada. Secou-se os eletrodos e as furações dos eletrodos com ar comprimido e papel toalha. O eletrodo de AISI 316 não sofreu lixamento.

As dimensões dos eletrodos são descritas na TABELA 2.

TABELA 2: DIMENSÕES DOS ELETRODOS UTILIZADOS

Material	Diâmetro (mm)	Comprimento (mm)	Área Exposta (cm <sup>2</sup> )
ASTM A335 P5	6,2	31,2	6,37 (erro 5%)
AISI 316	5,2	43,0	7,02 (erro 5%)

FONTE: O AUTOR (2018)

### 3.4 VARIÁVEIS ESTUDADAS

No desenvolvimento deste trabalho foram escolhidas três variáveis de estudo: Concentração de Ácido Naftênico, expresso em Número de Acidez Total ( $C_{NAT}$ ), Temperatura, expressa em graus Celsius (°C) e Agitação, expressa em rotações por minuto (rpm).

Trabalhos anteriores foram desenvolvidos pelo Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA) da Universidade Federal do Paraná contemplando a Temperatura e o Número de Acidez Total (NAT), porém em nenhum deles foi estudada a turbulência causada pela agitação do eletrólito.

#### 3.4.1 Concentração de Ácidos Naftênicos

Avaliou-se neste trabalho o processo corrosivo em soluções contendo óleo mineral em três faixas determinadas de concentração de ácidos naftênicos totais ( $C_{NAT}$ ), sem enxofre reativo.

O objetivo foi analisar as concentrações semelhantes às encontradas no processo de refino de petróleo processado conforme abaixo:

- Concentração (C<sub>1</sub>): C<sub>AN</sub> = 0,0 mg KOH/g, simulando o “Branco”; obtido como referência de corrosão nula por ácidos naftênicos;
- Faixa de Concentração (C<sub>2</sub>): entre C<sub>AN</sub> = 2,0 mg KOH/g e C<sub>AN</sub> = 2,5 mg KOH/g, simulando o petróleo estabilizado, isto é, após passar pelo processo de separação das fases gasosa, aquosa e oleosa, sendo esta a de interesse;
- Faixa de Concentração (C<sub>3</sub>): entre C<sub>AN</sub> = 6,0 mg KOH/g e C<sub>AN</sub> = 8,0 mg KOH/g, simulando derivados de petróleo nas saídas inferiores das colunas de destilação, onde há o aumento da concentração de ácidos naftênicos;
- Faixa de Concentração (C<sub>4</sub>): entre C<sub>AN</sub> = 23,0 mg KOH/g e C<sub>AN</sub> = 28,0 mg KOH/g, simulando regiões de condensação de vapores ricos em ácidos naftênicos na parte interna de torres de destilação.

Optou-se por trabalhar em faixas de concentração devido às informações obtidas pela refinaria referente à acidez naftênica e também pela composição do ácido naftênico utilizado, pois a mistura de ácidos naftênicos utilizada corresponde à ácidos com pesos moleculares distintos, podendo interferir na correta análise da acidez.

### 3.4.2 Temperatura

A temperatura tem uma grande influência do processo corrosivo. Apesar de se saber que a corrosão naftênica tem maior incidência a temperaturas entre 220 °C até 400 °C, os experimentos deste trabalho foram realizados entre as temperaturas de 50 °C e de 200 °C, onde nesta temperatura acredita-se que já inicie algum processo corrosivo.

Estas temperaturas foram adotadas para estudar o comportamento da corrosão por ácidos naftênicos desde temperaturas mais baixas até quase o limite da temperatura do reator, passando por outras restrições como temperatura de degradação do óleo mineral, material de fabricação do reator (liga de alumínio), faixa de temperatura de ebulição do ácido naftênico (SLAVCHEVA, 1999), e também resistência dos equipamentos utilizados e periféricos como válvulas e conexões.

### 3.4.3 Agitação (rpm)

Existem dois métodos disponíveis para estudar o efeito do fluxo na superfície de um eletrodo. O primeiro é criar fluxo movendo o eletrólito. O outro é girando o eletrodo no eletrólito.

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi escolhido o primeiro caso. O reator eletroquímico foi assentado em um agitador magnético e com o auxílio de uma barra magnética criou-se o fluxo de movimentação do eletrólito, onde variou-se a velocidade de agitação.

No presente trabalho, a agitação foi avaliada com o objetivo de simular a influência da turbulência ocorrida nas tubulações e equipamentos de uma refinaria. Esta agitação foi conseguida com o auxílio de um agitador magnético digital Marca *Go-Stirrer*, Modelo MS7-Pro, e uma barra magnética tamanho 37 mm por 10 mm.

## 3.5 METODOLOGIA DOS EXPERIMENTOS

A TABELA 3 apresenta de forma esquemática a metodologia de trabalho durante os experimentos.

Todos os experimentos foram realizados em triplicata, onde foi adotada uma faixa de concentração de ácidos naftênicos, utilizando para tanto as siglas C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub>, da seguinte forma:

- C<sub>1</sub>: C<sub>AN</sub> = 0,0 mg KOH/g (somente óleo mineral);
- C<sub>2</sub>: entre C<sub>AN</sub> = 2,0 mg KOH/g e C<sub>AN</sub> = 2,5 mg KOH/g;
- C<sub>3</sub>: entre C<sub>AN</sub> = 6,0 mg KOH/g e C<sub>AN</sub> = 8,0 mg KOH/g;
- C<sub>4</sub>: entre C<sub>AN</sub> = 23,0 mg KOH/g e C<sub>AN</sub> = 28,0 mg KOH/g;

A metodologia de trabalho consistiu em utilizar uma solução previamente preparada de concentração determinada (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> ou C<sub>4</sub>). As temperaturas de aquisição foram de 50 °C, 100 °C, 150 °C, 175 °C e 200 °C. A agitação foi conseguida através de um agitador magnético fixando-se as velocidades em 150 rpm, 300 rpm, 450 rpm e 750 rpm, além de uma tomada de dados sem agitação (0 rpm). A aquisição dos dados de potencial e corrente foi realizada durante 10 minutos através de um potenciostato / galvanostato. Essa contagem de tempo foi feita de forma regressiva após fixar o tempo no software de aquisição ESA 410 / *Gamry*.

Para a tomada de dados iniciais, fixou-se a temperatura de 50 °C no painel de aquecimento. Após a estabilização da temperatura no reator, o potenciostato foi ligado nas condições propostas. Inicialmente foi feita a aquisição dos dados sem agitação. Após passarem 10 minutos, o software desligou a sonda automaticamente e parou a gravação dos dados.

Para iniciar a segunda tomada de aquisição de dados a temperatura foi mantida sendo alterada apenas a velocidade de agitação. Após esta estabilizar, ligou-se o potenciostato e fez-se a aquisição na nova condição. Este procedimento foi feito para todas as velocidades de agitação (0 rpm, 150 rpm, 300 rpm, 450 rpm e 750 rpm).

Terminadas as aquisições para a 50 °C, fez-se o mesmo procedimento para as demais temperaturas, isto é, 100 °C, 150 °C, 175 °C e 200 °C.

TABELA 3: METODOLOGIA DOS EXPERIMENTOS

	FAIXA DE CONCENTRAÇÃO (NAT)				
C <sub>1</sub>	0,0 mg KOH/g (somente óleo mineral)				
C <sub>2</sub>	De 2,0 mg KOH/g a 2,5 mg KOH/g				
C <sub>3</sub>	De 6,0 mg KOH/g a 8,0 mg KOH/g				
C <sub>4</sub>	De 23,0 mg KOH/g a 28,0 mg KOH/g				
TEMPERATURA (°C)	50 °C	100 °C	150 °C	175 °C	200 °C
AGITAÇÃO (rpm)	0 rpm	0 rpm	0 rpm	0 rpm	0 rpm
	150 rpm	100 rpm	100 rpm	100 rpm	100 rpm
	300 rpm	200 rpm	200 rpm	200 rpm	200 rpm
	450 rpm	400 rpm	400 rpm	400 rpm	400 rpm
	750 rpm	750 rpm	750 rpm	750 rpm	750 rpm

FONTE: O AUTOR (2018)

### 3.6 MATERIAIS ANALISADOS

O material analisado neste trabalho foram o aço ASTM A335 P5 (5%Cr-0,5%Mo), utilizado como eletrodo de trabalho. O aço inox AISI 316 não foi analisado, foi utilizado como eletrodo de referência.

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

TABELA 4: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LIGA A335 P5 (EM %)

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

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

Acesso em 17/05/2017.

O aço inox AISI 316 foi utilizado por possuir maior resistência à corrosão.

TABELA 5: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO INOX AISI 316 (EM %)

ABNT/SAE/AISI	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo
	<i>máx.</i>	<i>máx.</i>	<i>máx.</i>	<i>máx.</i>	<i>máx.</i>			
316	0,08	2,00	0,045	0,030	0,75	10 a	16 a	2 a
						14	18	3

FONTE: <http://www.favorit.com.br/produtos/acos-inoxidaveis/aco-aisi-316-aisi-316-> Acesso em

16/05/2017

### 3.7 MEIO REACIONAL

O petróleo no seu estado cru é composto por mais de 90% de hidrocarbonetos, sendo o restante formado pelos chamados contaminantes, como compostos contendo enxofre, íons metálicos (níquel e vanádio), oxigênio e nitrogênio. A utilização de petróleo cru neste trabalho traria interferências não desejáveis dos contaminantes. Como o objetivo foi estudar as interferências apenas dos ácidos naftênicos, se optou por realizar os experimentos com um material isento

de contaminantes naturais, utilizando-se, então, um óleo mineral (Vaselina líquida P. A.).

Foram preparadas soluções utilizando óleo mineral e três diferentes faixas de concentrações de ácidos naftênicos, totalizando quatro condições de trabalho. O óleo mineral utilizado 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 utilizado foi da marca Sigma-Aldrich, composto por ácidos carboxílicos do tipo alquil-ciclopentanos. Este óleo apresenta densidade 0,92 à temperatura de 20°C e acidez de 230.

A relação entre a variação do número de acidez naftênica ( $C_{NAT}$ ) e a concentração (%) de ácidos naftênicos foi mostrada por HAU (2003), onde foi correlacionado esses dois parâmetros. No seu experimento ele adicionou 0,2 % em massa de ácido naftênico ao óleo mineral resultando um NAT de 0,5 mg KOH/g. Após foi adicionado 0,4% de ácido naftênico resultando em um NAT de 0,9 mg KOH/g. Igualmente foi adicionado 1,0 % de ácido naftênico e resultou em um NAT de 2,3 mg KOH/g. Para as concentrações de 2,0 %, 4,0 % e 8,0 % foram obtidos os Números de Acidez Total de 4,6; 9,2 e 18,4, respectivamente. Dessa forma pôde-se tirar a relação abaixo:

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

<i>% em massa de Ácido Naftênico</i>	<i><math>C_{AN}</math> 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, J. L.; *et al.* (2003) *Measuring naphthenic acid corrosion potential with the Fe powder test*. Revista de Metalurgia, Madrid, v. extr., p. 116-123, 2003.

Baseado no trabalho de HAU (2003), PAVANELI (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*. Esta massa de ácido foi utilizada na preparação das soluções utilizadas neste trabalho para um volume de 2 litros de óleo mineral.

A TABELA 7 com os valores encontrados é mostrada abaixo:

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

NAT (mg KOH/g)	Massa de Ácido Naftênico (g)
0	0,0
2,5	18,2
8,0	59,9
18,0	144,0
27,0	230,5

FONTES: HAU, J. L.; *et al.* (2003) *Measuring naphthenic acid corrosion potential with the Fe powder test*. Revista de Metalurgia, Madrid, v. extr., p. 116-123, 2003.

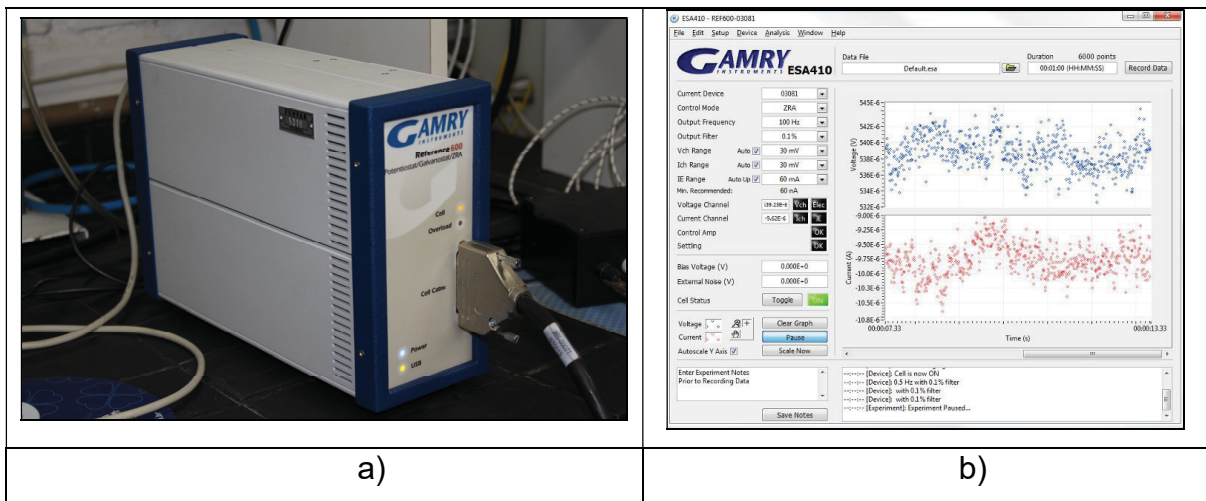
Foi realizada uma caracterização em laboratório Das soluções utilizadas com o objetivo de verificar se a acidez naftênica encontrava-se dentro das faixas esperadas.

### 3.8 REGISTRO DOS DADOS OBTIDOS

A obtenção dos dados de Ruído Eletroquímico (RE) de potencial e de corrente foram registrados através de um Galvanostato / Potenciostato/ZRA Reference 600 da *Gamry Instruments*. Para isso foi utilizada uma sonda de corrosão contendo dois eletrodos de trabalho e um eletrodo de referência conectada ao Galvanostato / Potenciostato. O registro dos dados foi feito pelo software do equipamento (*Gamry* ESA 410). A frequência utilizada na aquisição foi da 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 29 mostra o equipamento utilizado e a tela de aquisição de dados do software ESA410, *Gamry*.

FIGURA 19: a) GALVANOSTATO/POTENCIOSTATO/ZRA REFERENCE 600 DA GAMRY INSTRUMENTS. b) TELA DO SOFTWARE DE AQUISIÇÃO DOS DADOS GAMRY ESA 410



FONTE: O AUTOR E GAMRY INSTRUMENTS (2017)

### 3.9 AQUISIÇÃO DOS DADOS

Cada experimento foi realizado fixando-se as concentrações de ácidos naftênicos ( $C_{NAT}$ ) trabalhadas, variando-se as temperaturas ( $^{\circ}C$ ) e as velocidades de agitação (rpm) ao longo do tempo (s).

Antes de se iniciar cada experimento, a solução foi submetida a uma desaeração dentro do reator com injeção de gás nitrogênio durante um período de 2 a 3 horas.

O reator eletroquímico foi aquecido inicialmente até  $50^{\circ}C$ , aguardou-se a estabilização da temperatura e com o agitador magnético desligado ( $\omega = 0$  rpm), foi feita a aquisição dos dados durante 10 minutos.

Conforme a metodologia mostrada, o processo de aquisição de dados se repetiu para as velocidades de agitação 150 rpm, 300 rpm, 450 rpm e 750 rpm, e temperaturas de aquecimento ( $50^{\circ}C$ ,  $100^{\circ}C$ ,  $150^{\circ}C$ ,  $175^{\circ}C$  e  $200^{\circ}C$ ). Para análise da reversibilidade do sistema, alguns experimentos foram feitos tomando-se também os dados nas temperaturas de resfriamento ( $175^{\circ}C$ ,  $150^{\circ}C$ ,  $100^{\circ}C$ ,  $50^{\circ}C$ ).

A frequência de operação utilizada no potenciostato foi de 500 Hz e a frequência de aquisição dos dados foi de 10 Hz.

O registro dos dados de ruídos eletroquímico foi realizado através do potenciostato/galvanostato ZRA Reference 600 da Gamry Instruments, conforme mostrado na FIGURA 19.

### 3.10 TRATAMENTO DOS DADOS

Os dados de ruído de corrente e de potencial foram trabalhados utilizando as equações 2, 3 e 4 e avaliados conforme metodologia proposta por COTTIS (2001) considerando:

- Divisão dos pontos em blocos de dados de 1024 pontos.
- Coeficiente de Stern-Geary (B) de 26 mV/dec.
- Áreas dos eletrodos de trabalho descritas na Tabela 2.
- Frequência de operação do equipamento (b) de 500Hz.

Paralelamente, o ruído de corrente também foi analisado através da Carga de Reação ( $Q$  em  $C/cm^2$ ) 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.

$$Q = \int I dt$$

Equação 9

### 3.11 ANÁLISE MICROSCÓPICA

As análises microscópicas dos dados foram realizadas em colaboração com o Laboratório de Análises Mineraias e Rochas (LAMIR), com o uso de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca JEOL, modelo JSM-6010LA.

Essas análises ajudaram a entender o comportamento do processo corrosivo, auxiliando a identificar e pontuar os locais de corrosão naftênica.

FIGURA 20: MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA



FONTE: LABORATÓRIO DE ANÁLISES DE MINERAIS E ROCHAS - LAMIR (2019)

## 3.12 RESUMO DOS PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO

A Tabela 8 abaixo mostra um resumo dos experimentos válidos realizados juntamente com as variáveis de trabalho.

TABELA 8: RESUMO DOS PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO (MATERIAL ASTM 335 P5)

<b>Experimento</b>	<b><math>C_{AN}</math> (mg KOH / g)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Velocidade de Agitação (rpm)</b>
1	0,0	Aquecimento: 50; 100; 150; 175; 200 Resfriamento: 175; 150; 100; 50	0; 200; 400
2	0,0	Aquecimento: 50; 100; 150; 175; 200 Resfriamento: 175; 150; 100; 50	0; 200; 400
3	0,0	Aquecimento: 50; 100; 125; 160; 175; 200	0; 150; 300; 450; 750
4	1,5 – 2,5	Aquecimento: 50; 100; 150; 175; 200 Resfriamento: 175; 150; 100; 50	0; 200; 400
5	1,5 – 2,5	Aquecimento: 50; 100; 150; 175; 200	0; 200; 400
6	1,5 – 2,5	Aquecimento: 50; 100; 125; 160; 175; 200	0; 100; 200; 400
7	6,0 – 8,0	Aquecimento: 50; 100; 150; 175; 200 Resfriamento: 175; 150; 100; 50	0; 200; 400
8	6,0 – 8,0	Aquecimento: 50; 100; 137,5; 160; 175; 200	0; 150; 300; 450; 750
9	6,0 – 8,0	Aquecimento: 50; 100; 137,5; 160; 175; 200	0; 150; 300; 450; 750
10	23,0 – 28,0	Aquecimento: 50; 100; 150; 175; 200 Resfriamento: 175; 150; 100; 50	0; 200; 400
11	23,0 – 28,0	Aquecimento: 50; 100; 137,5; 160; 175; 200	0; 150; 300; 450; 750
12	23,0 – 28,0	Aquecimento: 50; 100; 125; 160;	0; 150; 300; 450;

13	15,0	175; 200 Aquecimento: 50; 100; 125; 160; 175; 200	750 0; 150; 300; 450; 750
----	------	---	---------------------------------

FONTE: O AUTOR (2018)

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CONDIÇÕES INICIAIS DE PROCESSO

Antes de iniciar os experimentos de ruído eletroquímico foi necessário verificar as condições iniciais do processo. Essa análise constou em verificar as condições de fluxo dentro do reator e analisar as concentrações de ácidos naftênicos antes e depois de cada experimento.

#### 4.1.1 Análise das Condições de Fluxo do Reator

As condições de regime do fluido são dadas em função do Número de Reynolds ( $Re$ ), que é a razão entre as forças inerciais e forças viscosas. Este é um parâmetro utilizado para prever se a condição do fluido é laminar ou turbulenta.

Em sistemas que constem de agitação por meio de eletrodos rotatórios ou mesmo de cilindros rotatórios existem correlações bem definidas para determinação do regime de escoamento. Para o sistema apresentado neste trabalho, no qual a agitação é feita através de um agitador magnético, ainda não existem correlações definidas para determinação das condições de escoamento. O que se propôs foi apresentar simulações realizadas em laboratório para a verificação da ocorrência ou não de vórtices dentro do reator.

Como os experimentos ocorreram em um sistema fechado, impossibilitando a visualização de formação de vórtices no reator, simulou-se então em um recipiente aberto (Becker) de tamanho e capacidade equivalente ao do reator.

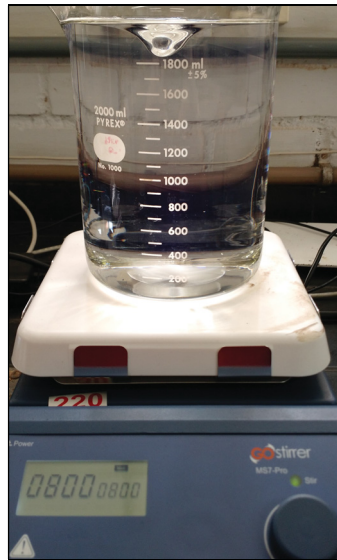
O experimento consistiu em três etapas: a primeira foi a de colocar óleo mineral em um Becker de 2 litros de capacidade assentado em um agitador magnético, variando-se a velocidade de agitação de 0 rpm até 800 rpm.

Verificou-se que formação de vórtice é pequena, assegurando que não haveria problema quanto aos eletrodos ficarem sem contato com a solução, como mostra a FIGURA 21 a). A segunda etapa foi fazer o mesmo experimento com água. Observou-se uma formação de vórtice crescente com o aumento da agitação, mostrado na FIGURA 21 b). Uma terceira etapa foi feita adaptando-se o sistema montado com a sonda de corrosão imersa na solução. Verificou-se que mesmo a

velocidades maiores, próximas a 800 rpm não houve a formação de vórtice, assegurando-se que assim que os eletrodos estiveram sempre imersos na solução.

De acordo com os experimentos simulados em um Becker de diâmetro e altura similar ao do reator eletroquímico, se pode observar que a viscosidade é um fator que influencia diretamente na agitação.

FIGURA 21: SIMULAÇÃO DE VÓRTICES COM ÓLEO MINERAL NA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO DE 800 RPM. a) EM ÓLEO MINERAL b) EM ÁGUA



a)



b)

FONTE: O AUTOR (2018)

As mesmas substâncias foram analisadas em diversas velocidades de agitação em um Becker após a inserção da sonda de corrosão. A simulação (FIGURA 22) mostrou que a sonda de corrosão age como um quebra-vórtice, mesmo em velocidades maiores, mostrando que os eletrodos continuam mergulhados dentro da solução, descartando a hipótese de que os eletrodos não estivessem em contato com a solução.

FIGURA 22: ÓLEO MINERAL SUBMETIDO À VELOCIDADE DE AGITAÇÃO DE 800 rpm



FONTE: O AUTOR (2018)

#### 4.1.2 Análise das Concentrações de Ácidos Naftênicos

Como já mostrado anteriormente, os experimentos foram realizados em triplicata de acordo com a metodologia da TABELA 8.

A determinação da concentração de ácidos naftênicos ( $C_{AN}$ ) inicial e final foram feitas através de titulação volumétrica, seguindo a norma ASTM D 974 – 04.

Após a preparação da solução para o experimento, foi reservada uma amostra de aproximadamente 100 ml de solução para determinação inicial do NAT.

Os resultados são mostrados abaixo na TABELA 9:

TABELA 9: RESULTADOS DO NAT - TITULAÇÃO VOLUMÉTRICA

ANÁLISE	C1		C2		C3		C4	
	INICIAL	FINAL	INICIAL	FINAL	INICIAL	FINAL	INICIAL	FINAL
1	0,0	0,58	2,19	0,97	6,77	5,10	23,46	19,89
2	0,0	0,58	2,15	0,98	7,31	4,91	23,47	15,59
3	0,0	0,55	1,57	1,03	7,13	5,13	-	20,09

FONTE: O AUTOR (2018)

As análises das concentrações iniciais mostram que elas estão dentro da faixa da ácidos naftênicos inicialmente propostas, porém mostrando erros que

podem ser relativos ao equipamento utilizado, a metodologia de titulação aplicada ou mesmo erro de operação.

As concentrações finais de ácidos naftênicos para a condição C1 confirmaram que existe uma formação de ácidos carboxílicos que concorrem com os ácidos naftênicos. As condições C2, C3 e C4 mostraram um valor menor do que o esperado. Esperava-se uma concentração final maior do que a inicial, porém as análises mostraram valores inferiores à concentração de ácidos naftênicos inicial.

Acredita-se que por trabalhar com temperaturas chegando a 200 °C, à medida que se aumenta a temperatura, aumenta-se as perdas de solução (óleo mineral + ácidos naftênicos) para a atmosfera, pois todas as válvulas do sistema operam 100% abertas. Sabe-se também que o ensaio de determinação da concentração de ácidos naftênicos é sujeito a interferentes. Acredita-se que ácidos muito mais fracos que os naftênicos sejam também quantificados, fazendo com que espécies não-corrosivas sejam somadas à concentração de ácidos naftênicos. Slavcheva (1998) cita em seu trabalho que existe uma relação entre a estrutura molecular do ácido naftênico e a sua corrosividade.

Via de regra, ácidos com a carboxila impedida estericamente, ou de maior peso molecular, são menos corrosivos. Isto aponta a necessidade de se conhecer mais a fundo a composição dos ácidos naftênicos do petróleo, como fizeram por exemplo Tomczik *et al.* (2001), Qian *et al.* (2001) e Hsu *et al.* (2000), que utilizaram espectrometria de massas associadas a técnicas de ionização suave.

Nestes trabalhos, no entanto, não foram demonstradas nenhuma tentativa de se relacionar estruturas moleculares e respectivas taxas de corrosão. Soma-se a isso o fato de algumas das técnicas empregadas envolverem equipamentos caros e de operação complexas demais para um acompanhamento rotineiro dos ácidos de petróleos e suas correntes. (ALBUQUERQUE, *et. al.*, 2005).

#### 4.1.3 Avaliação do Efeito da Desaeração na Carga de Reação

MATANA (2014), estudou o controle de desaeração com Nitrogênio (N<sub>2</sub>) em laboratório avaliando a influência do nível de desaeração em óleo mineral puro e na solução de óleo mineral com ácidos naftênicos nas medidas de Ruído Eletroquímico. Foi verificada a redução da resistência de ruído em soluções com maior tempo de desaeração. Concluiu-se assim que este comportamento pode ser devido a uma

formação de camada de passivação sobre o aço em um experimento com menor concentração de oxigênio em solução após a realização da desaeração, expondo o material à corrosão generalizada.

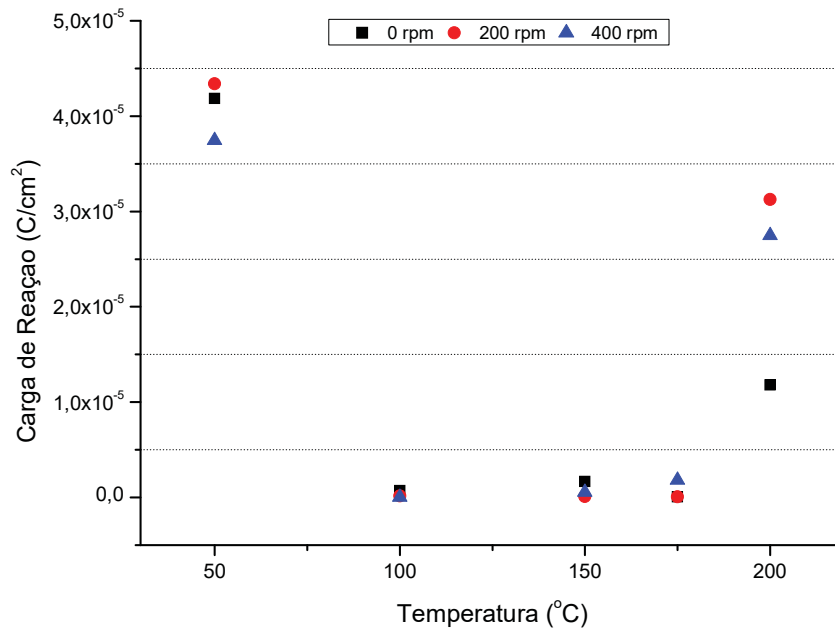
Após 60 minutos de desaeração, a resistência de ruído subiu a níveis de solução com baixo nível de desaeração. Como o meio reacional não possuía outro composto potencialmente corrosivo, a redução de  $O_2$  tendeu a reduzir o processo corrosivo, o qual é proporcional a variação de corrente medida pelo ruído Eletroquímico.

Considerando que a resistência de ruído é a razão da variação do desvio de potencial pela variação do desvio de corrente, a diminuição da corrente leva ao incremento da resistência do sistema, justificando o comportamento encontrado.

O presente trabalho procurou estabelecer duas condições operacionais, uma com desaeração com nitrogênio e outra propositalmente sem a devida desaeração, ou seja, sem a remoção do oxigênio. Foram estudadas as quatro condições de concentração. O objetivo foi mostrar que o efeito da técnica de Ruído Eletroquímico pode detectar níveis de corrosividade satisfatório no sistema estudado.

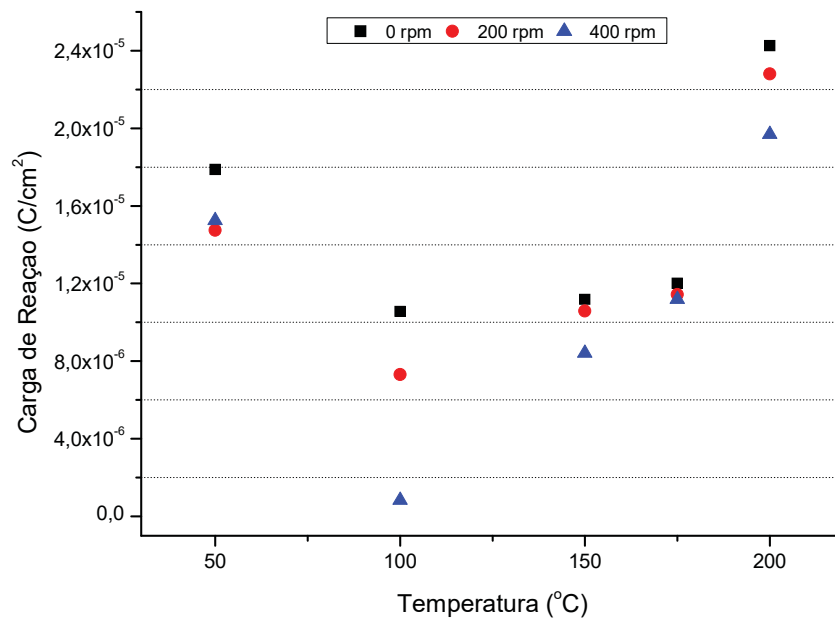
Os experimentos foram iniciados com as soluções sendo aquecidas a partir da temperatura ambiente do laboratório ( $\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$ ). Quando a temperatura chegou em  $50\text{ }^\circ\text{C}$  aguardou-se a estabilização do sistema e a partir daí iniciou-se a aquisição dos dados. Os resultados mostraram que, durante os experimentos sem a desaeração, houve uma redução na carga de reação durante o aquecimento entre  $50\text{ }^\circ\text{C}$  e  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , exemplificada no GRÁFICO 1 (Condição C1 - Experimento 1), GRÁFICO 2 (Condição C2 – Experimento 1) e GRÁFICO 3 (Condição C4 – Experimento 3). No aquecimento entre  $100\text{ }^\circ\text{C}$  e  $200\text{ }^\circ\text{C}$  a carga de reação aumentou. Nos experimentos onde as soluções foram desaeradas com Nitrogênio durante 2 a 3 horas não houve redução na carga de reação, esta aumentou gradativamente de  $50\text{ }^\circ\text{C}$  até a temperatura de  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , mostrada no GRÁFICO 4 (Condição C2 – Experimento 2).

GRÁFICO 1: EFEITO DO OXIGÊNIO – CONDIÇÃO C1 - EXP. 1



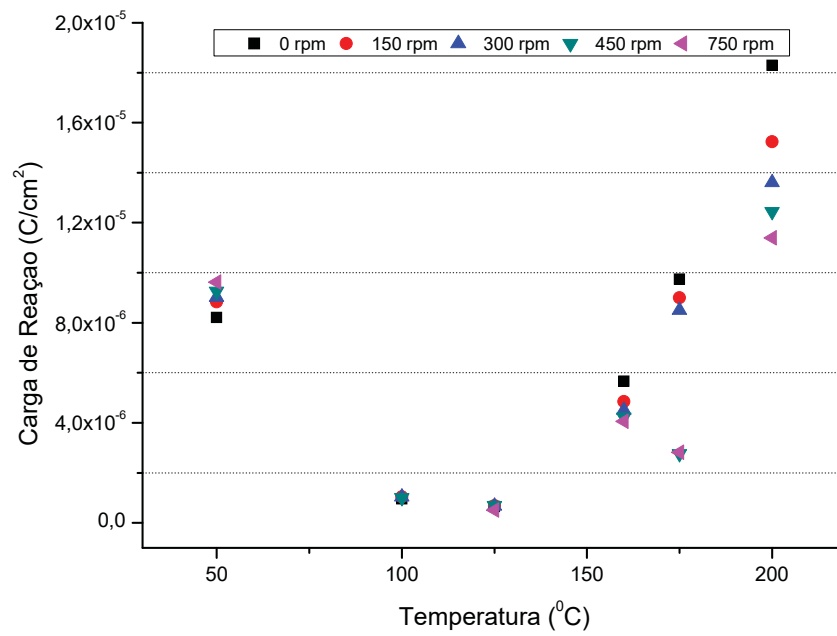
FONTE: O AUTOR (2018)

GRÁFICO 2: EFEITO DO OXIGÊNIO – CONDIÇÃO C2 - EXP. 1



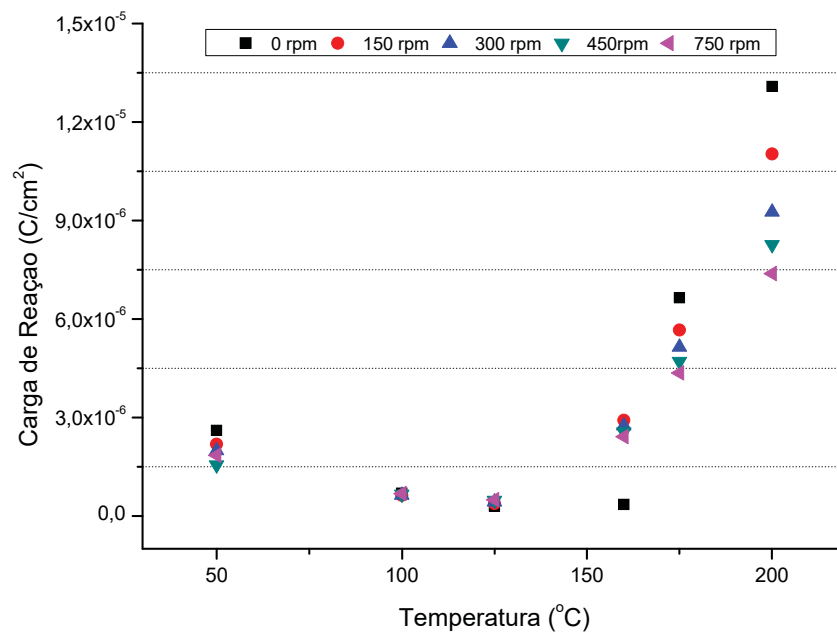
FONTE: O AUTOR (2018)

GRÁFICO 3: EFEITO DO OXIGÊNIO - CONDIÇÃO C4 - EXP. 3



FONTE: O AUTOR (2018)

GRÁFICO 4: EFEITO DO OXIGÊNIO - CONDIÇÃO C2 - EXP. 2



FONTE: O AUTOR (2018)

Pode-se concluir que a carga de reação decai entre as temperaturas de 50 °C e 100 °C devido à injeção de Nitrogênio e consequente diminuição da viscosidade da solução favorecendo a liberação de oxigênio da solução. A partir de 100 °C a carga de reação volta a aumentar, aumentando o arraste do oxigênio para a atmosfera. Isto ocorre devido à injeção de nitrogênio no sistema e pela diminuição da viscosidade da solução. É importante salientar que a técnica de ruído eletroquímico utilizada é sensível e detecta a carga de reação mesmo em baixas temperaturas.

Estes experimentos demonstraram que o oxigênio dissolvido na solução interfere na corrosividade do sistema.

#### 4.1.4 Avaliação da Estabilidade do Óleo Mineral

Todos os experimentos realizados mostraram, de alguma forma, a influência do óleo mineral no processo corrosivo. Nos experimentos da condição C1, sem adição de ácidos naftênicos, percebe-se que há uma relação direta do aumento da carga de reação com o aumento da temperatura, principalmente a partir de 160 °C, que é a temperatura onde se inicia a degradação do óleo mineral. Como a solução é formada exclusivamente de óleo mineral, não há nenhum outro fator que possa contribuir para o aumento da carga de reação, como por exemplo, influência de ácidos naftênicos ou do enxofre, então o aumento na carga de reação é devido à formação de ácidos carboxílicos em reações secundárias formados pela degradação deste óleo mineral, conforme demonstrado na TABELA 9.

Nos experimentos das condições C2 ( $1,5 \text{ mg KOH/g} < C_{AN} < 2,5 \text{ mg KOH/g}$ ), C3 ( $6,0 \text{ mg KOH/g} < C_{AN} < 8,0 \text{ mg KOH/g}$ ) e C4 ( $23,0 \text{ mg KOH/g} < C_{AN} < 28,0 \text{ mg KOH/g}$ ) onde existe uma contribuição maior dos ácidos naftênicos, percebe-se que a carga de reação prevalece sobre a contribuição da formação de outros tipos de ácidos do óleo mineral.

Na condição C4 ( $23,0 \text{ mg KOH/g} < C_{AN} < 28,0 \text{ mg KOH/g}$ ) a degradação do óleo mineral tem pouca influência sobre a reação global, pois a concentração de ácidos naftênicos na solução é muito grande e prevalece sobre a formação de ácidos carboxílicos.

Estes experimentos mostraram que a técnica de Ruído Eletroquímico consegue detectar níveis de carga muito baixos, mostrando a sensibilidade ao

sistema, podendo ser um instrumento de utilização em sistemas de monitoramento *on-line* e de tempo real de corrosão.

A análise do óleo mineral (Condição C1) serviu para verificar outro fator importante, a reversibilidade do sistema. A reversibilidade da técnica se comprova quando o sistema se mostra estável tanto quando no aumento de temperatura (100 °C a 200 °C) quando no seu resfriamento (200 °C a 100 °C).

#### 4.2 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REVERSIBILIDADE DO SISTEMA

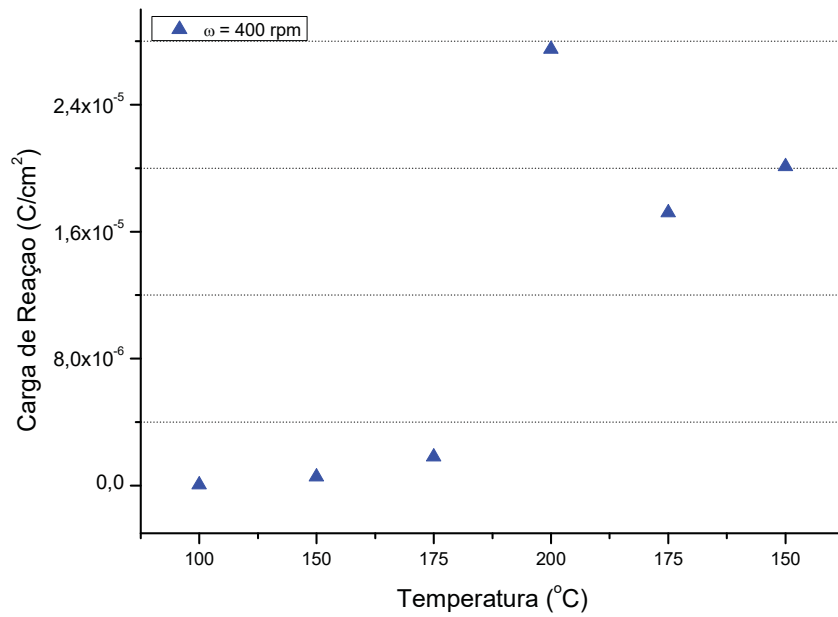
Para avaliar a capacidade de reversibilidade do sistema, desconsiderou-se a temperatura de 50 °C, condição esta que foi analisada para avaliação do efeito do oxigênio no sistema.

Os experimentos foram realizados aquisitando dados durante o aumento de temperatura (de 100 °C até 200 °C) e, posteriormente durante o resfriamento do reator (200 °C até 100 °C), nas mesmas temperaturas que foram tomadas durante a fase de aquecimento. Alguns dados de carga de reação não puderam ser coletados, fato este que não deixou de validar os demais dados aquisitados. Os dados foram tratados e colocados em gráficos de Temperatura (°C) versus Carga de Reação (C/cm<sup>2</sup>).

Para a condição de óleo mineral puro, denominado C1 ( $C_{AN} = 0,0$  mg KOH/g), foram analisados dois experimentos com aquecimento e resfriamento da temperatura. É possível observar que há um aumento gradual da Carga de Reação com a elevação da temperatura, até 200 °C. A partir do seu resfriamento, ou seja, quando foi desligado o reator, houve uma tendência de queda da Carga de Reação, como pode ser observado no GRÁFICO 5 e GRÁFICO 6. Este fato pode ser explicado pela provável formação de ácidos carboxílicos através de reações paralelas, influenciando no aumento da carga de reação. É importante mostrar que os valores da carga de reação não voltaram para as condições iniciais devido à degradação da vaselina.

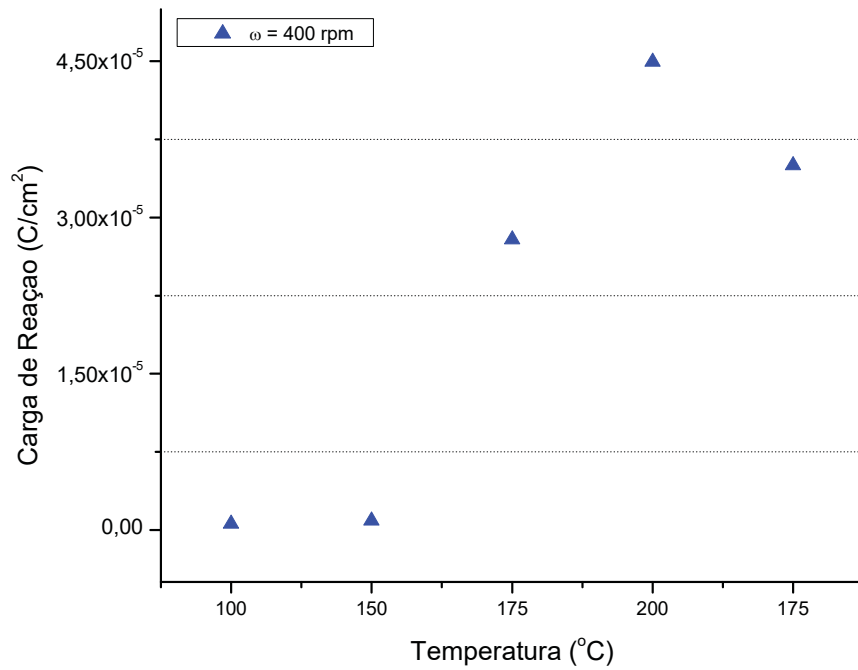
Apesar de que o primeiro experimento da condição C1 tenha sido aquisitado até 150 °C, e o segundo experimento da condição C1 até 175 °C durante o resfriamento, notou-se que há uma preservação das condições de processo. Isto mostra a capacidade de reversão do sistema, situação esta que se repete nos experimentos.

GRÁFICO 5: CARGA DE REAÇÃO PARA ASTM A335 P5 NA CONDIÇÃO C1 - EXP. 1



FONTE: O AUTOR (2019)

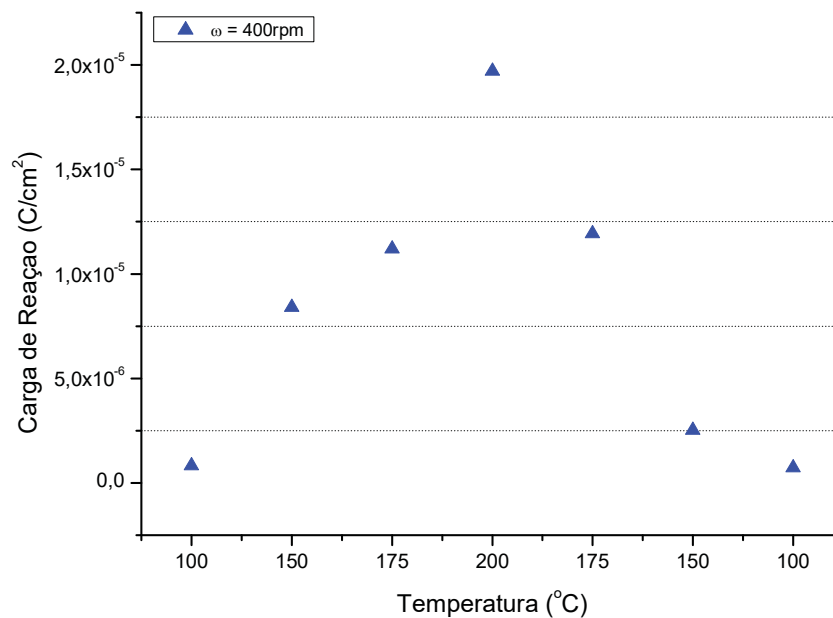
GRÁFICO 6: CARGA DE REAÇÃO PARA ASTM A335 P5 NA CONDIÇÃO C1 - EXP. 2



FONTE: O AUTOR (2019)

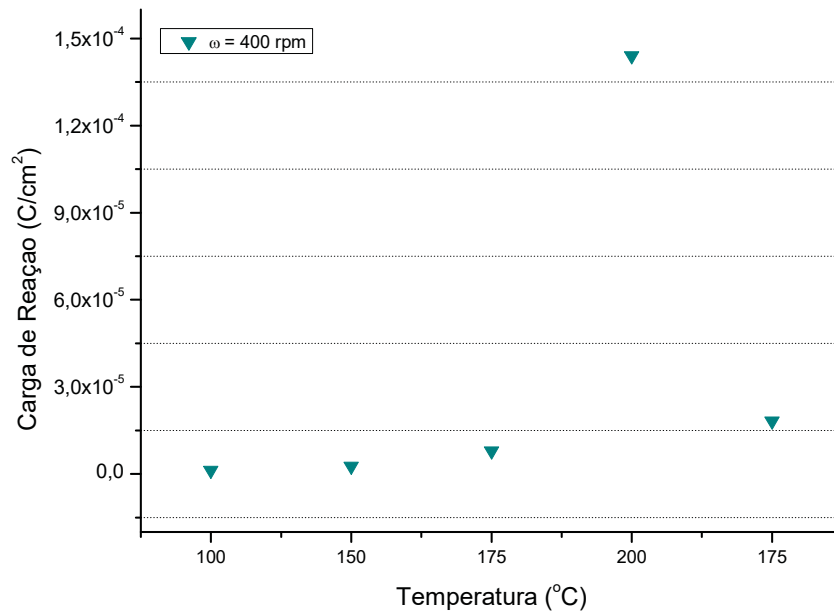
Para a condição de concentração C2 ( $1,5 \text{ mg KOH} < C_{AN} < 2,5 \text{ mg KOH}$ ), foram analisados dois experimentos. No primeiro experimento (GRÁFICO 7) foram aquiritados dados até a temperatura de resfriamento de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , e no segundo experimento (GRÁFICO 8) até  $175 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os valores demonstraram, assim como a condição anterior, que há bastante semelhança entre os valores durante o aquecimento e o resfriamento do sistema, levando mais uma vez à condição de preservação dos eletrodos.

GRÁFICO 7: CARGA DE REAÇÃO PARA ASTM A335 P5 NA CONDIÇÃO C2 - EXP. 1



FONTE: O AUTOR (2018)

GRÁFICO 8: CARGA DE REAÇÃO PARA ASTM A335 P5 NA CONDIÇÃO C2 - EXP. 2



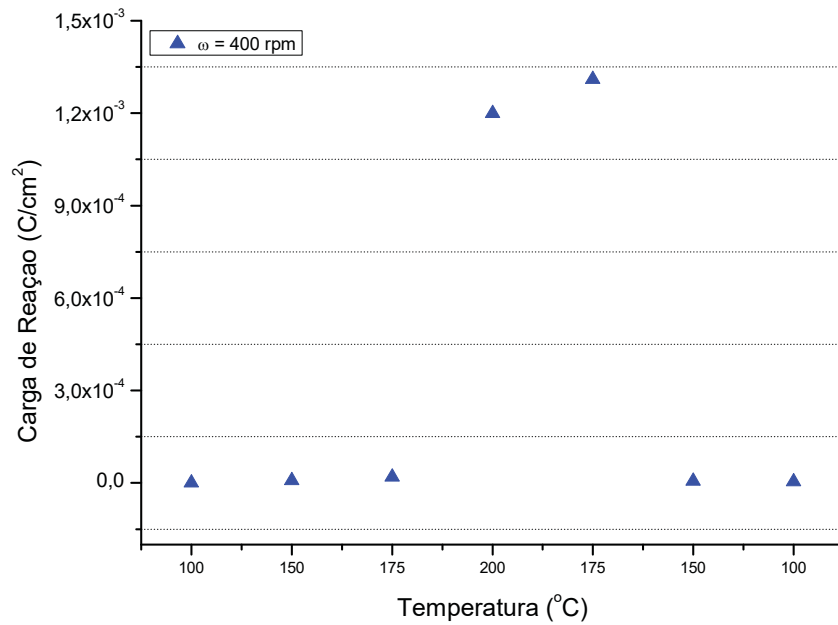
FONTE: O AUTOR (2018)

Na condição de concentração C3 ( $6,0 \text{ mg KOH} < C_{AN} < 8,0 \text{ mg KOH}$ ), mostrado no GRÁFICO 9 e para a condição C4 ( $23,0 \text{ mg KOH} < C_{AN} < 28,0 \text{ mg KOH}$ ), mostrado no GRÁFICO 10 foi realizado apenas um experimento de cada.

Os resultados demonstraram mais claramente a situação de preservação dos eletrodos. Há um aumento gradual da Carga de Reação com a Temperatura e posteriormente um decréscimo da Carga de Reação com o decréscimo da temperatura praticamente nos mesmos pontos de temperatura que durante o aquecimento.

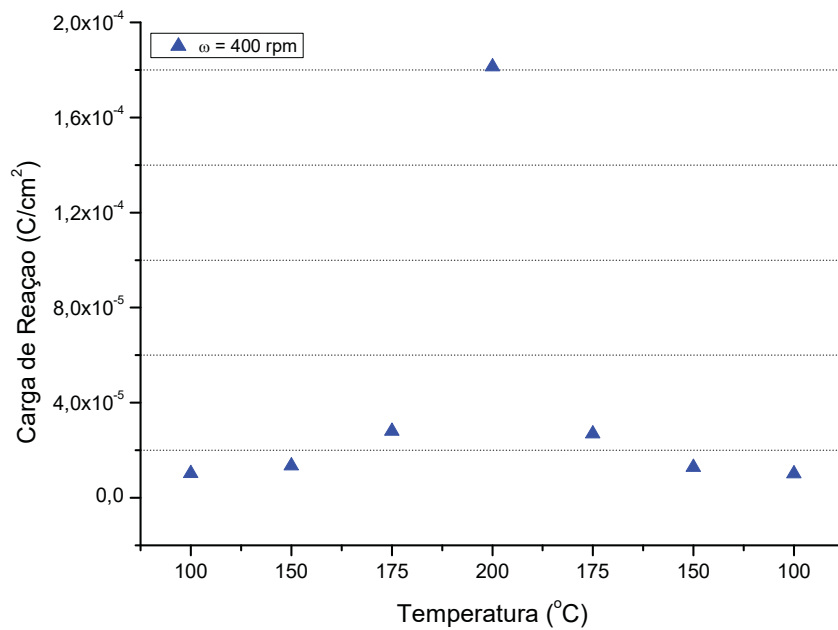
Interessante salientar que a velocidade de agitação apresenta pouca influência nas últimas condições de processo. Os experimentos mostraram que nas velocidades de agitação estudadas, principalmente quando em solução com ácidos naftênicos, os valores das cargas de reação permaneceram próximas.

GRÁFICO 9: CARGA DE REAÇÃO PARA ASTM A335 P5 NA CONDIÇÃO C3 - EXP. 1



FONTE: O AUTOR (2018)

GRÁFICO 10: CARGA DE REAÇÃO PARA ASTM A335 P5 NA CONDIÇÃO C4 - EXP. 1



FONTE: O AUTOR (2018)

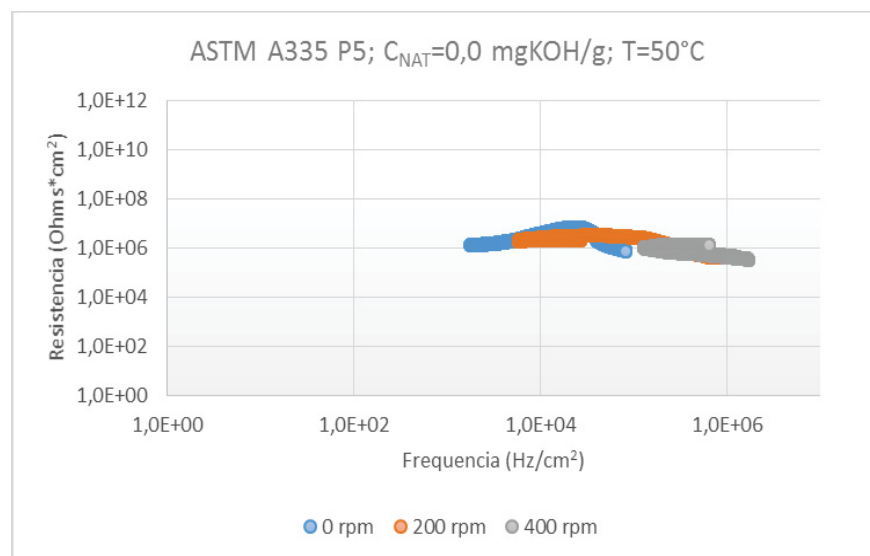
### 4.3 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA, $C_{NAT}$ E DA AGITAÇÃO DO FLUIDO NO PROCESSO DE CORROSÃO NAFTÊNICA

Como mostrado na fundamentação teórica, diversos autores já demonstraram o comportamento da temperatura e/ou da agitação no processo de corrosão naftênica.

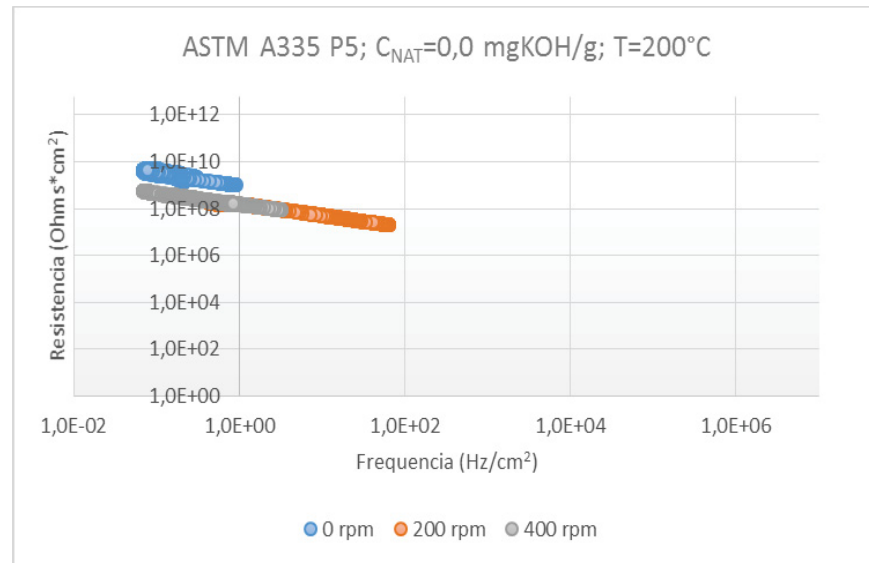
Neste trabalho foram analisados os comportamentos do aço ASTM A335 P5 em óleo mineral puro e em solução de óleo mineral adicionado de ácidos naftênicos em várias concentrações, nas temperaturas de aquecimento (50 °C, 100 °C, 150 °C, 175 °C e 200 °C), inicialmente sem agitação e posteriormente com agitação nas rotações de 150 rpm, 300 rpm, 450 rpm e 750 rpm.

De acordo com a metodologia de Al-Mazeedi e Cottis (2001), apresentada no GRÁFICO 11 a) e no GRÁFICO 11 b), quando analisados parâmetros como frequência e resistência, percebeu-se nos experimentos realizados neste trabalho que houve um deslocamento da frequência, com o aumento da temperatura e da velocidade de agitação, da região de passivação para a região da corrosão localizada, fenômeno já observado nos trabalhos anteriores realizados pelo Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA), para variação de temperatura.

GRÁFICO 11: RESISTÊNCIA DE RÚIDO VS FREQUÊNCIA DE EVENTOS.  $C_{AN} = 0,0$  mg KOH/g (1º EXPERIMENTO)



a)



b)

FONTE: O AUTOR (2017)

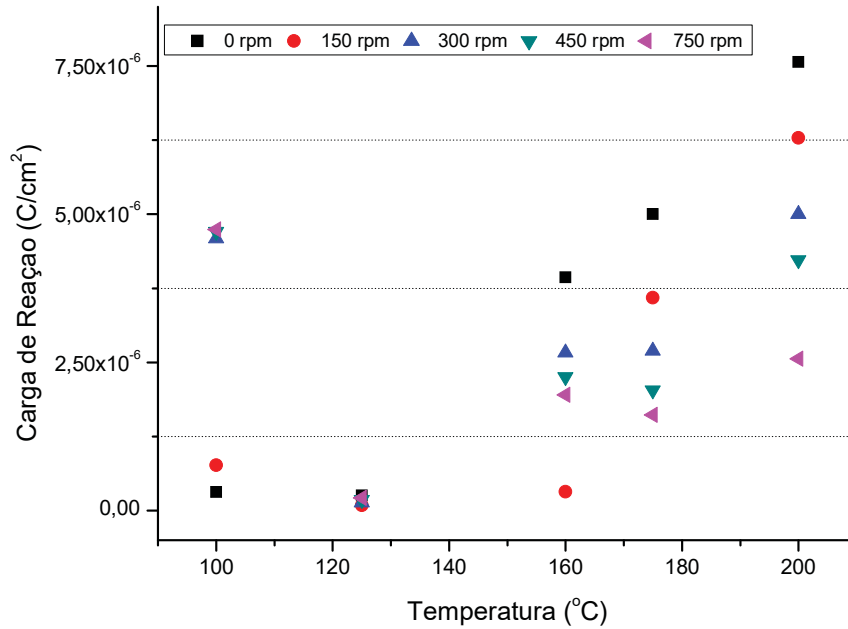
#### 4.3.1 Avaliação do Comportamento da Temperatura no Processo de Corrosão por Ácidos Naftênicos

##### 4.3.1.1 Condição C1 ( $C_{\text{an}} = 0,0 \text{ mg KOH/g}$ )

O objetivo destes experimentos foi avaliar o comportamento do sistema somente em óleo mineral (“branco”) e obter uma condição de comparação com as demais condições de trabalho.

Apesar da solução conter apenas óleo mineral, percebe-se que há aumento da carga de reação com a temperatura, mais evidente a partir de  $160^\circ\text{C}$  (GRÁFICO 12). Isso pode caracterizar a existência de formação de ácidos carboxílicos através de reações secundárias, fazendo com que haja um aumento da carga de reação.

GRÁFICO 12: GRÁFICO TEMPERATURA (°C) VS CARGA TOTAL DE REAÇÃO (C/cm<sup>2</sup>) - (C = 0,0 mg KOH/g)

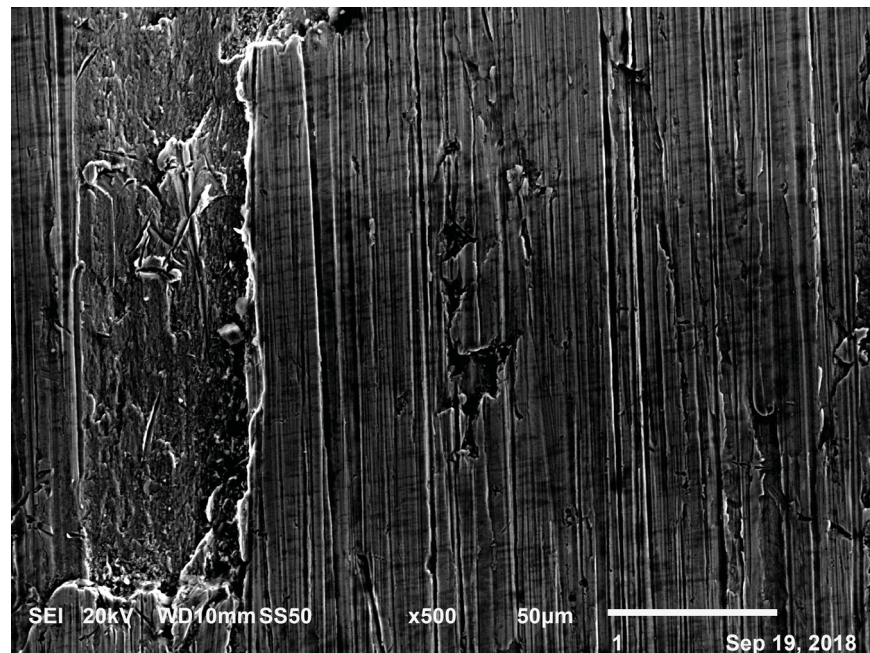


FONTE: O AUTOR (2017)

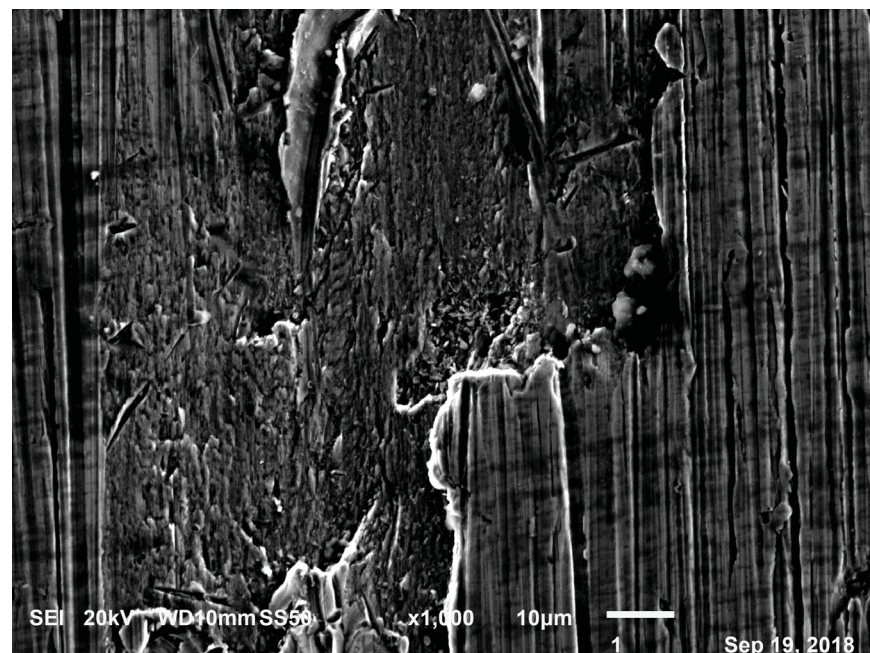
Analisando os eletrodos através de microscopia eletrônica de varredura - FIGURA 23 a) e FIGURA 23 b) - percebe-se que não houve diferença aparente significativa na caracterização na condição C1. Observa-se alguns pontos de corrosão causada pelo meio, portanto a corrosão mostrada neste caso ocorre aparentemente em regiões de acúmulo de tensões e de forma mais generalizada.

É provável que o tempo de exposição do eletrodo no meio corrosivo não tenha sido suficiente para que o processo de corrosão fosse mais intenso.

FIGURA 23: MICROGRAFIA OBTIDA DE AMOSTRA EXPOSTA NA CONDIÇÃO C1; A) AUMENTO DE 500 X; B) AUMENTO DE 1000 X



a)



b)

FONTE: O AUTOR (2018)

Em todas as condições analisadas foi percebido que houve influência da agitação nos experimentos.

Em situação real de uma refinaria de petróleo, as condições impostas ao fluido propiciam velocidades muito mais elevadas em regiões determinadas e conseqüentemente uma maior influência da carga de reação. Quanto mais agitação,

maior o transporte de espécies reativas para fora da superfície do metal, tal como no mecanismo de reação mostrada por Qing (2010), onde apresenta uma transferência das moléculas de ácidos naftênicos até a superfície do metal, adsorção das moléculas na superfície metálica, reação com os centros ativos na superfície e uma dessorção dos produtos de corrosão.

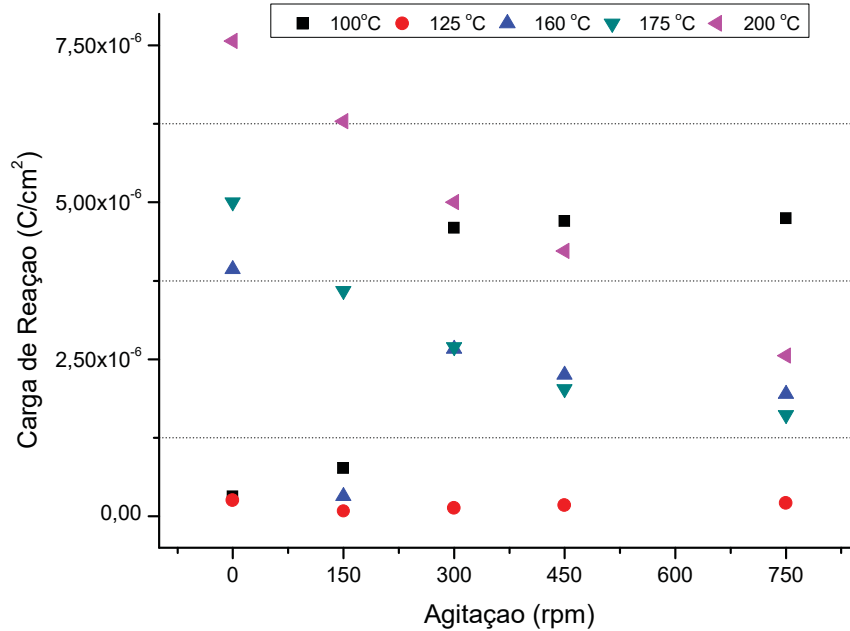
Nos experimentos realizados em laboratório, como houve uma limitação da agitação promovida pelo agitador magnético e também pelo tempo de realização e medição dos experimentos, pode-se dizer que a influência da temperatura prevaleceu sobre a agitação na carga de reação, mesmo assim a influência da agitação é percebida quando se analisa os valores obtidos de carga de reação das condições analisadas.

O processo de corrosão naftênica ocorre em duas etapas, a primeira etapa é função da temperatura, a qual afeta a ionização dos ácidos naftênicos e a quebra das cadeias. Neste processo ocorre a adsorção dos ácidos naftênicos na superfície do metal. Este processo é diretamente influenciado pelo aumento da temperatura. Então, à medida que se aumenta a temperatura do meio a carga de reação tende a aumentar.

A segunda etapa é dependente do transporte da espécie. À medida que se aumenta a agitação do meio, seria esperado um aumento da carga de reação. Entretanto, o resultado obtido é inverso ao esperado indicando que um mecanismo distinto deve estar atuando. Uma suposição para este resultado é o curto tempo de reação aplicado. Este mecanismo não foi avaliado por não fazer parte do escopo deste trabalho.

O gráfico da condição C1 (GRÁFICO 13) mostra que, mesmo quando não há a adição de ácidos naftênicos, os valores da carga de reação diminuem com a condição de agitação. Há um aumento da carga de reação com a temperatura. No caso dos resultados obtidos a 100 °C parece ter havido influência de oxigênio residual o que gerou uma carga de reação superior à obtida para maiores temperaturas e condição de agitação.

GRÁFICO 13: GRÁFICO AGITAÇÃO (rpm) VS CARGA TOTAL DE REAÇÃO (C/cm<sup>2</sup>) – CONDIÇÃO C1

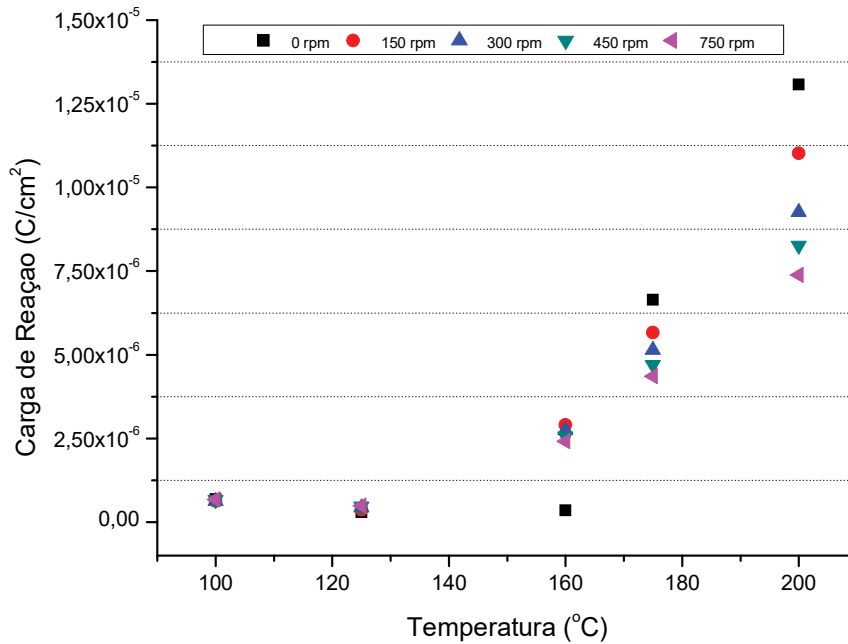


#### 4.3.1.2 Condição C2 (1,5 mg KOH/g < C<sub>an</sub> < 2,5 mg KOH/g)

Neste caso percebe-se uma maior influência da concentração de ácidos naftênicos atuando na carga de reação (GRÁFICO 14), pois em comparação com o GRÁFICO 15 há um aumento de escala de 10<sup>-6</sup> para 10<sup>-5</sup> C/cm<sup>2</sup> na temperatura de 200 °C.

Novamente isso mostra a sensibilidade da técnica de ruído eletroquímico aplicado neste trabalho.

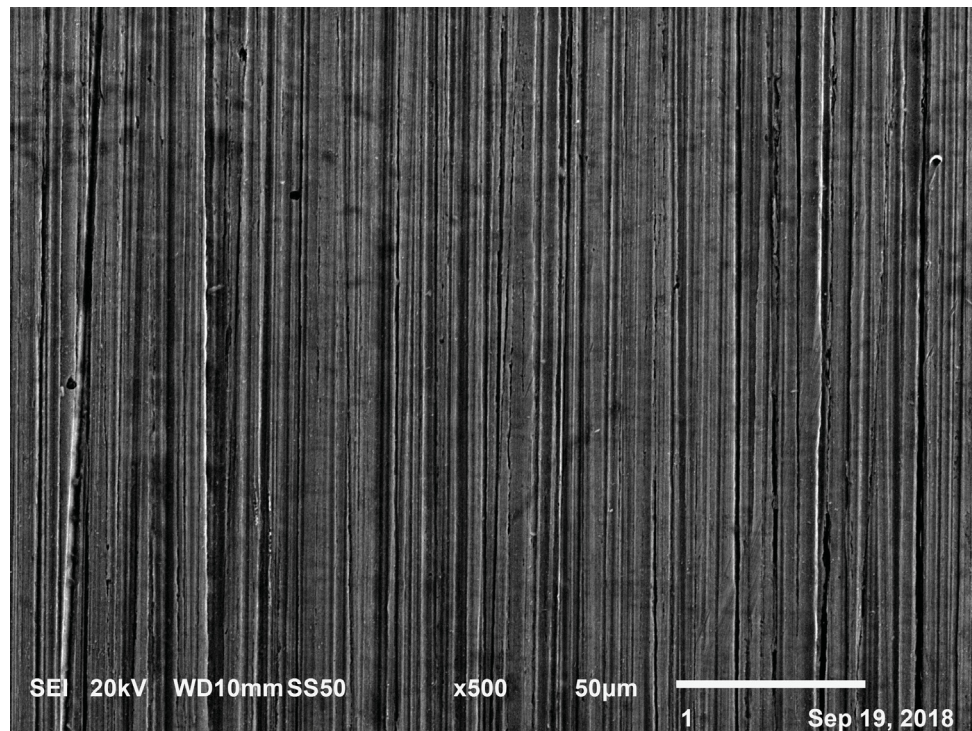
GRÁFICO 14: GRÁFICO TEMPERATURA (°C) VS CARGA TOTAL DE REAÇÃO (C/cm<sup>2</sup>) - (1,5 mg KOH/g < C<sub>AN</sub> < 2,5 mg KOH/g)



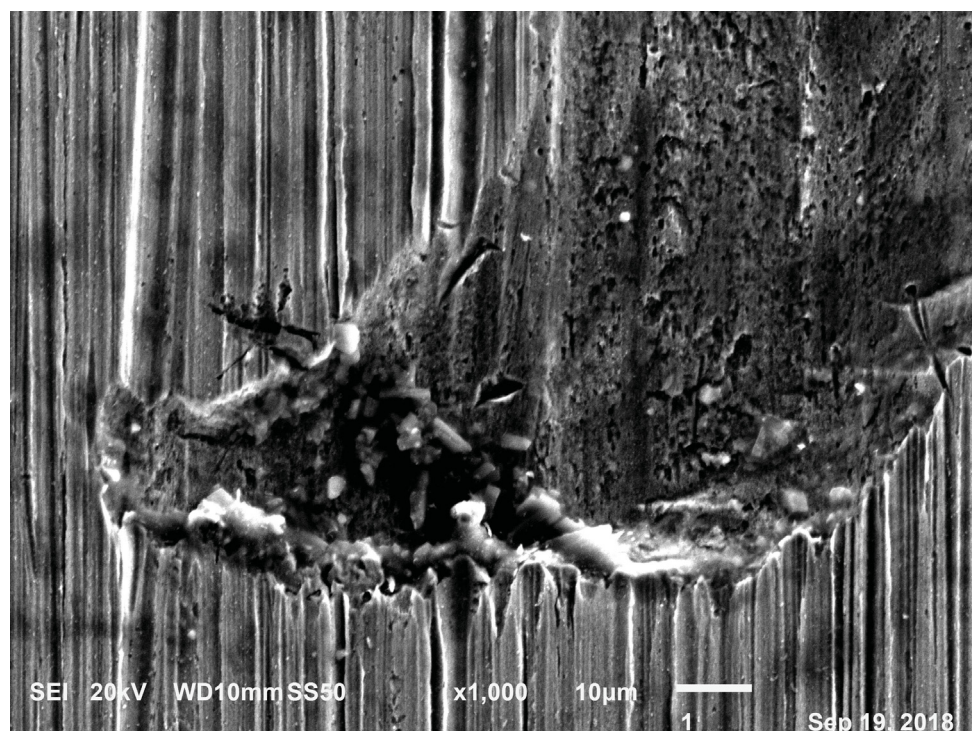
FONTE: O AUTOR (2017)

Ao analisar a microscopia eletrônica de varredura, na FIGURA 24 a) e FIGURA 24 b), observa-se alguns pequenos pontos de corrosão distribuídas ao longo da figura, aparentemente de uma corrosão generalizada. Porém, dentro das imperfeições do metal, há uma maior concentração de pontos de corrosão.

FIGURA 24: MICROGRAFIA OBTIDA DE AMOSTRA EXPOSTA NA CONDIÇÃO C2; A) AUMENTO DE 500 X; B) AUMENTO DE 1000 X



a)

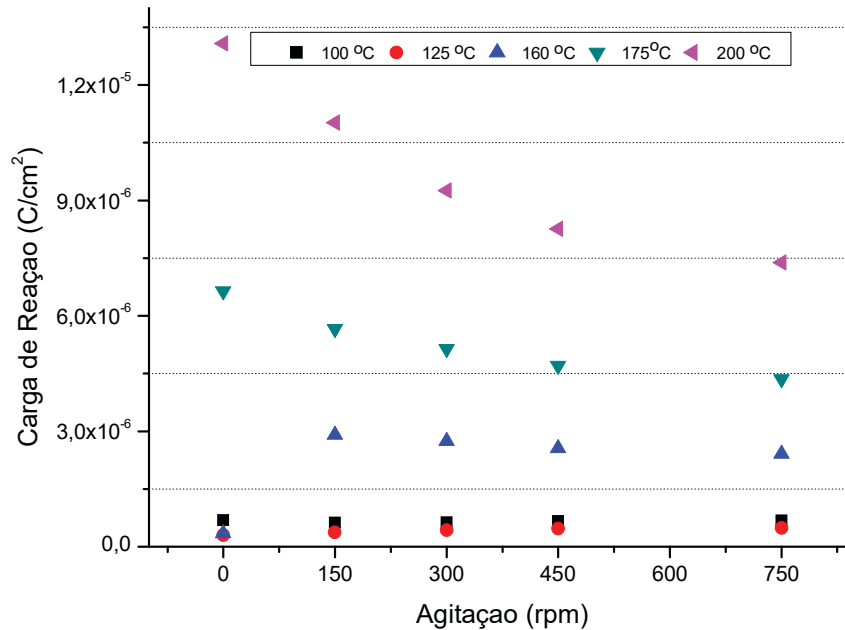


b)

FONTE: O AUTOR (2018)

A Condição C2 (GRÁFICO 15) também mostra que existe a interferência da agitação na inibição do processo corrosivo, porém, mostrada em uma escala maior que a da condição C1, pois neste caso existe a influência dos ácidos naftênicos.

GRÁFICO 15: GRÁFICO AGITAÇÃO (rpm) VS CARGA DE REAÇÃO (C/cm<sup>2</sup>) – CONDIÇÃO C2

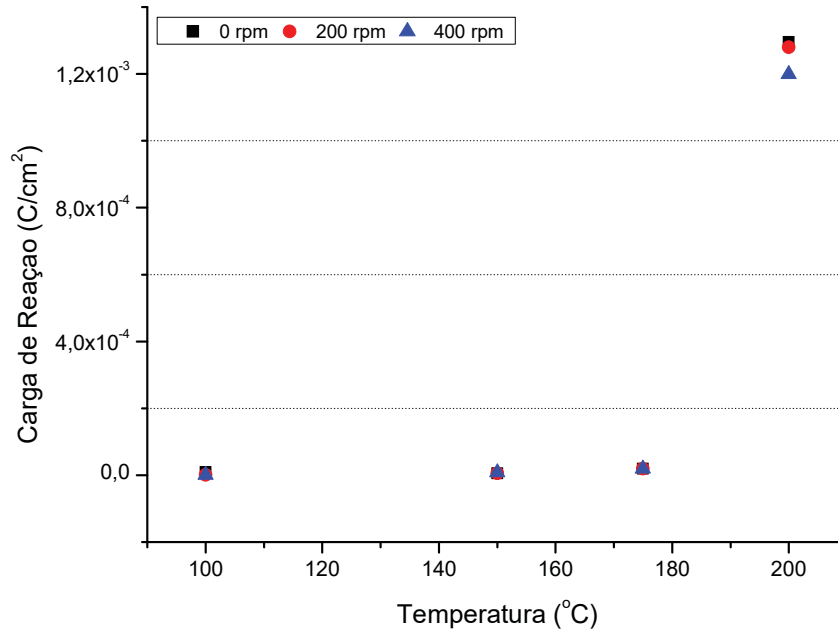


#### 4.3.1.3 Condição C3 (6,0 mg KOH/g < C<sub>an</sub> < 8,0 Mg KOH/g)

Esta condição de trabalho mostrou que a corrosão é praticamente dada pela concentração de ácidos naftênicos. A agitação quase não apresenta influência, pois o tempo de agitação é muito pequeno.

Percebe-se uma elevação da carga de reação na ordem de 100 vezes relação ao caso da condição de trabalho C2.

GRÁFICO 16: a) GRÁFICO TEMPERATURA (°C) VS CARGA TOTAL DE REAÇÃO (C/cm<sup>2</sup>) - (6,0 mg KOH/g < C<sub>AN</sub> < 8,0 mg KOH/g)

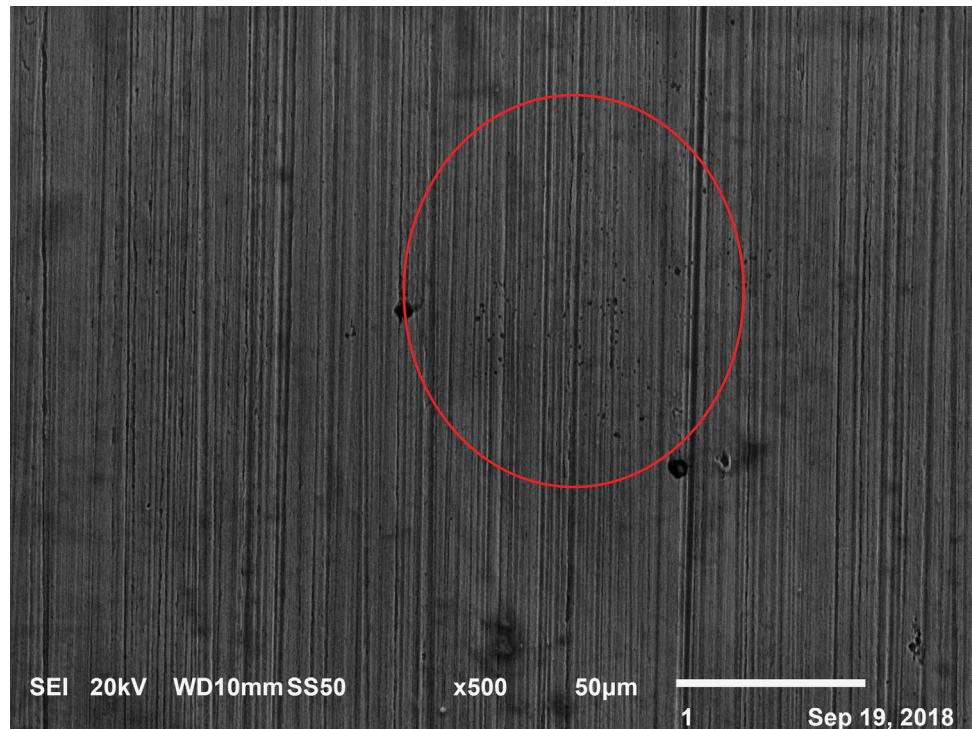


FONTE: O AUTOR (2017).

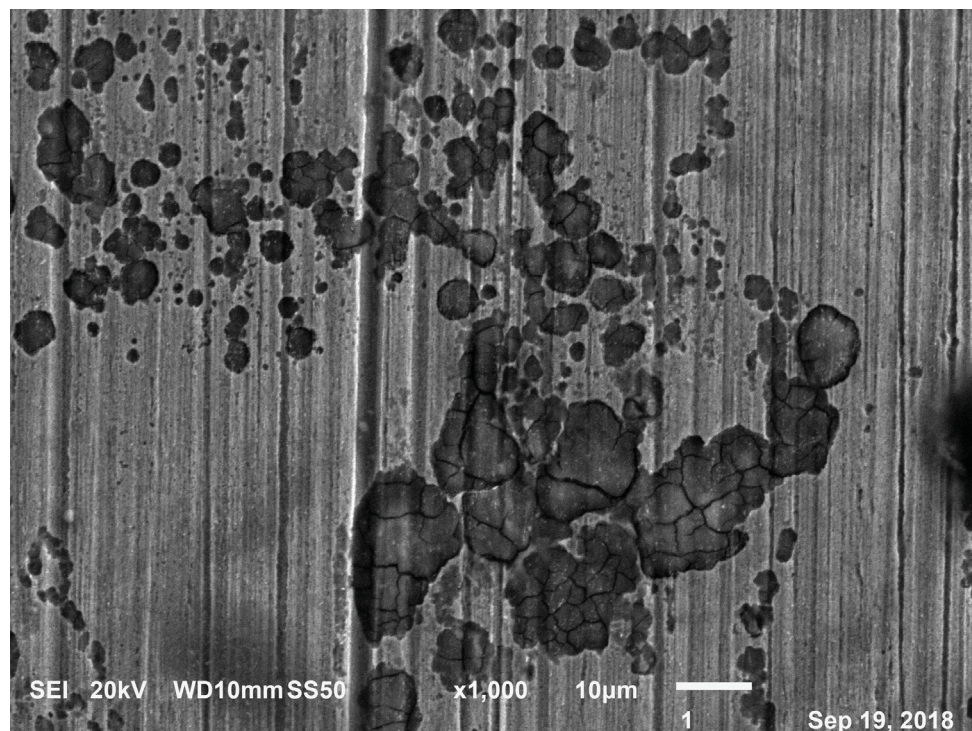
Nas micrografias da FIGURA 25 a) e FIGURA 25 b) há uma evidência de corrosão localizada e é mais expressiva quando se verifica no aumento de 1000x. Nesta se verifica uma carbonização dos ácidos naftênicos após o experimento.

Quando se inibe o processo de corrosão generalizada, pode ser que se favoreça o processo de corrosão localizada. Este tipo de corrosão acontece em pontos com maior tensão, como em contornos de grãos.

FIGURA 25: MICROGRAFIA OBTIDA DE AMOSTRA EXPOSTA NA CONDIÇÃO C3; A) AUMENTO DE 500 X; B) AUMENTO DE 1000 X



a)

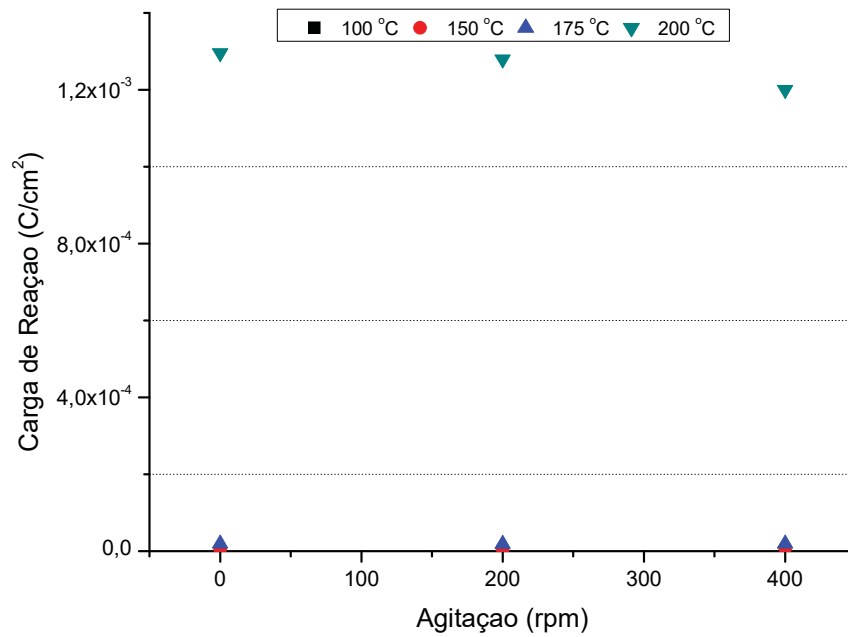


b)

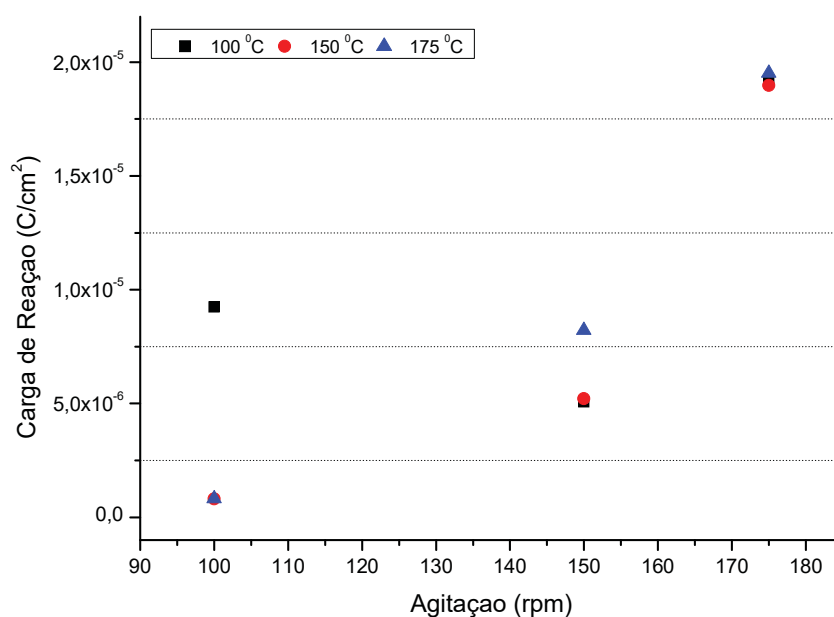
FONTE: O AUTOR (2018)

O experimento da condição C3 (GRÁFICO 17) foi realizada em rotação menor que as anteriores, mesmo assim mostra que para concentrações maiores de ácidos naftênicos a carga de reação é menos evidente.

GRÁFICO 17: GRÁFICO AGITAÇÃO (rpm) VS CARGA DE REAÇÃO (C/cm<sup>2</sup>) – CONDIÇÃO C3



FONTE (O AUTOR, 2019)

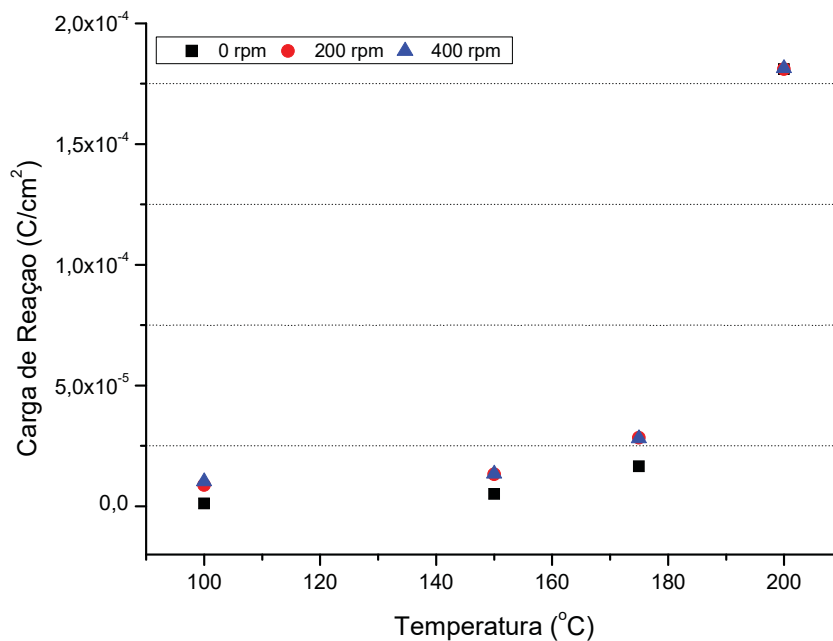
GRÁFICO 18: GRÁFICO AGITAÇÃO (rpm) VS CARGA DE REAÇÃO (C/cm<sup>2</sup>) – CONDIÇÃO C3

FONTE (O AUTOR, 2019)

#### 4.3.1.4 Condição C4 (23,0 mg KOH/g < C<sub>an</sub> < 28,0 mg KOH/g)

O gráfico abaixo mostra um aumento da carga de reação, significativamente, menor que a obtido para a condição C3 na temperatura de 200 °C. Este comportamento pode estar relacionado à alta concentração de ácidos naftênicos que causa interferência nos mecanismos de transporte de massa na superfície do eletrodo bem como ao modo do processo corrosivo que evolui de localizado para localizado distribuído de forma generalizada. Este fenômeno precisa ser mais bem estudado.

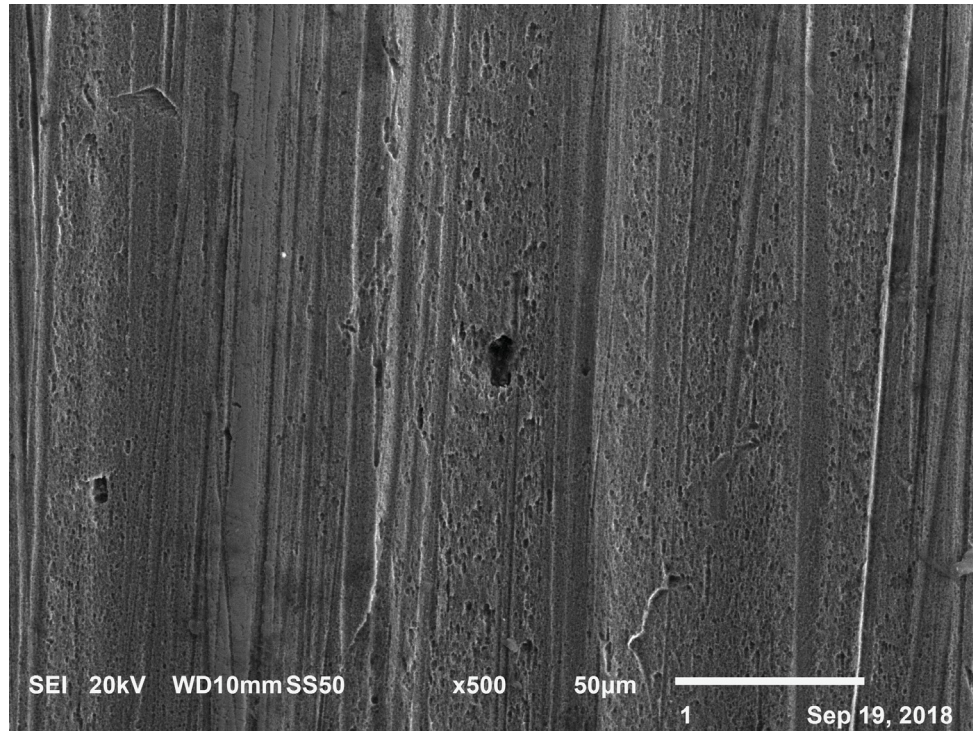
GRÁFICO 19: GRÁFICO TEMPERATURA (°C) VS CARGA TOTAL DE REAÇÃO (C/cm<sup>2</sup>) - (23,0 mg KOH/g < C<sub>AN</sub> < 28,0 mg KOH/g)



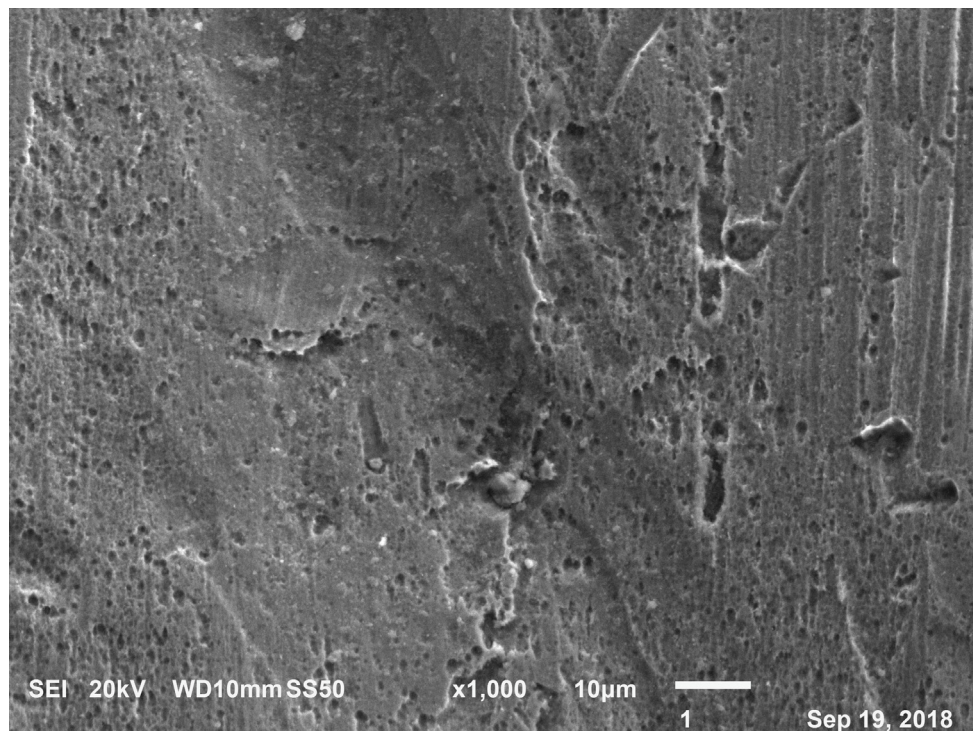
FONTE: O AUTOR (2017)

A FIGURA 26 a) e FIGURA 26 b) apresenta a micrografia da análise do eletrodo. Os ataques localizados e de forma generalizada dos ácidos naftênicos se mostraram muito evidentes nesta condição.

FIGURA 26: MICROGRAFIA OBTIDA DE AMOSTRA EXPOSTA NA CONDIÇÃO C4; A) AUMENTO DE 500 X; B) AUMENTO DE 1000 X

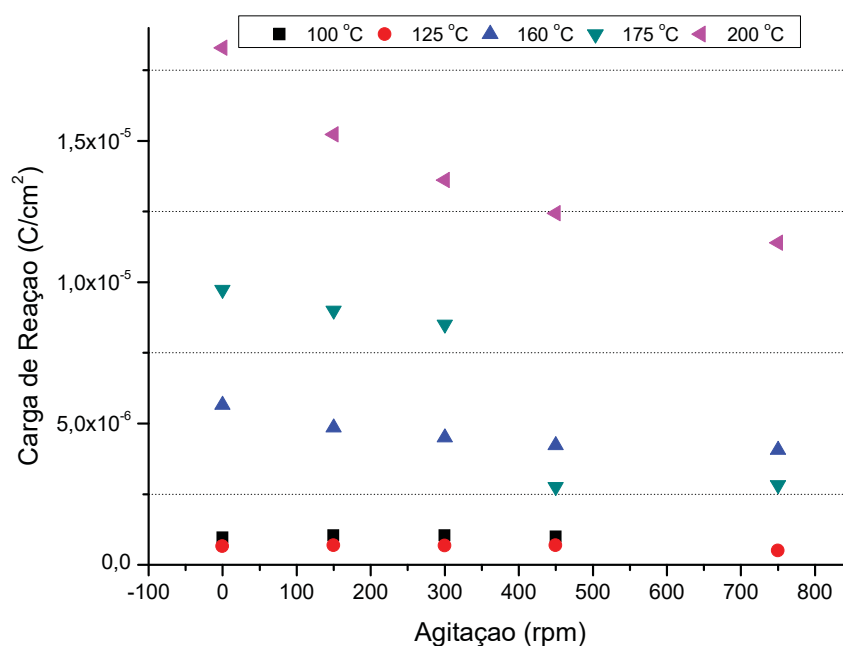


a)



b)

FONTE: O AUTOR (2018)

GRÁFICO 20: AGITAÇÃO (rpm) VS CARGA DE REAÇÃO (C/cm<sup>2</sup>) – CONDIÇÃO C4

#### 4.4 CORRELAÇÕES ENTRE CARGAS DE REAÇÃO CONSIDERANDO A VARIAÇÃO DA TEMPERATURA, NAT E AGITAÇÃO

Neste item buscou-se obter correlações que considerem a influência do fluxo e da temperatura nas condições similares ao que ocorrem em equipamentos de destilação de uma refinaria de petróleo, o qual possui três regiões de processo.

Em uma condição real de um equipamento em uma refinaria de petróleo, a intensidade do processo corrosivo aumenta com a temperatura, até 450 °C, e com o fluxo. No caso do reator estudado, os resultados mostram que existe uma tendência a um aumento de uma carga de reação com a temperatura.

Para a condição C2 ( $1,5 \text{ mg KOH} < C_{AN} < 2,5 \text{ mg KOH/g}$ ), que corresponde às características críticas de produto na região de fluxo na unidade de destilação, a agitação obtida no reator utilizado não simula adequadamente as condições reais do refino.

Na Condição C3 ( $6,0 \text{ mg KOH} < C_{AN} < 8,0 \text{ mg KOH/g}$ ) do processo, que é a condição em que se pode obter na região de escoamento do fluido no topo da coluna no processo de refino, o fluxo também não tem muita interferência, porque o escoamento do fluido é muito lento.

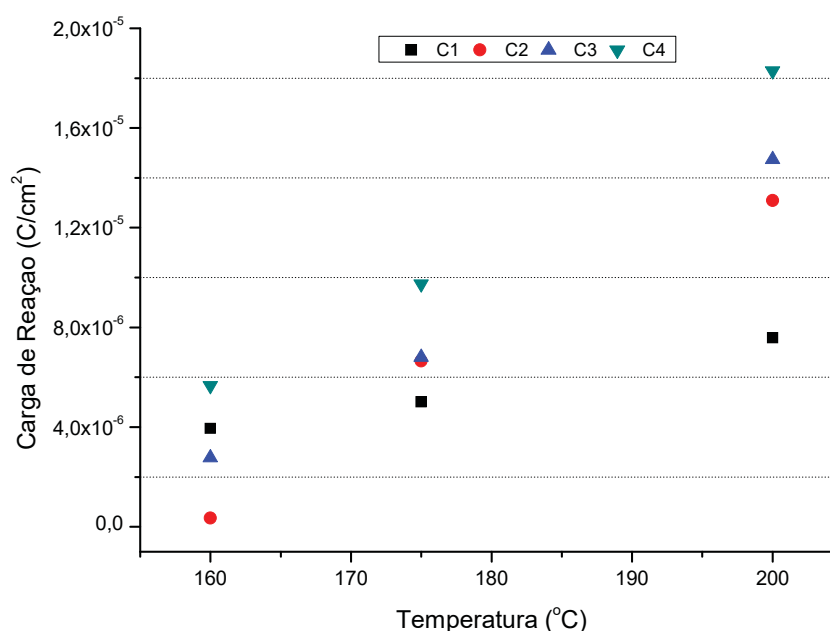
Na Condição C4 (23,0 mg KOH <  $C_{AN}$  < 28,0 mg KOH/g), que simula a concentração na região de condensação, o fluxo não interfere no processo, porque a região de condensação não há fluxo significativo.

#### 4.4.1 Variação do NAT sem Agitação no Sistema

O gráfico a seguir mostra a variação da carga de reação em relação à temperatura da solução. Neste experimento não houve adição de ácidos naftênicos, mesmo assim percebeu-se uma variação da carga de reação a partir de 160 °C. Como observado no item 4.1.2, isto se deve à formação de ácidos carboxílicos em reações paralelas da degradação do óleo mineral.

Considerando a faixa de temperatura acima de 160 °C, em que se tem o início da reatividade dos ácidos naftênicos, observa-se que a carga de reação também apresenta incremento significativo (GRÁFICO 21).

GRÁFICO 21: TEMPERATURA VS CARGA DE REAÇÃO A 0 RPM

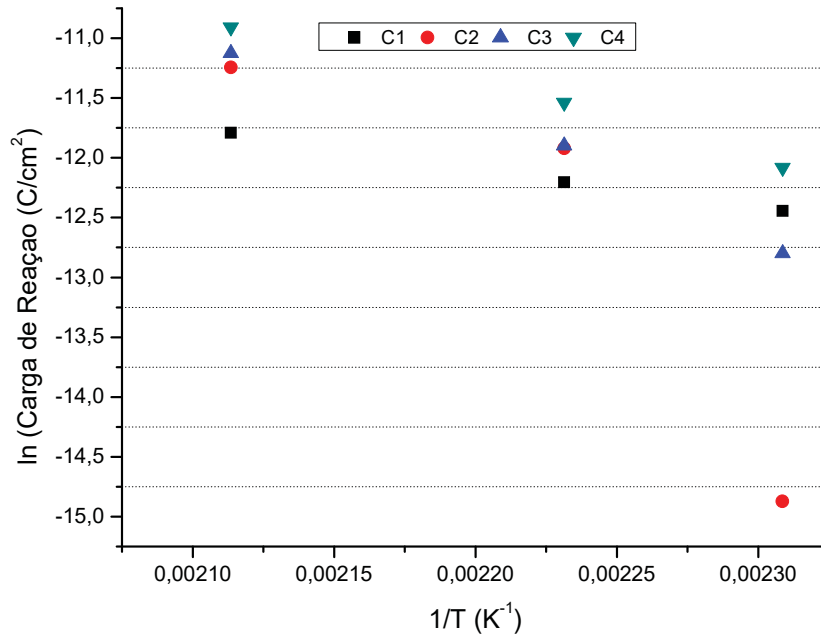


FONTE: O AUTOR (2018)

Aplicando-se nesta curva o logaritmo da carga total de reação com o inverso da temperatura, busca-se a linearização destes dados. Obtém-se assim um gráfico

similar ao gráfico de Arrhenius, o qual descreve a dependência da constante cinética de reação ( $k$ ) com a temperatura, mostrado no GRÁFICO 22.

GRÁFICO 22: LINEARIZAÇÃO DO GRÁFICO TEMPERATURA<sup>-1</sup> VS ln(CARGA DE REAÇÃO) (C/cm<sup>2</sup>) PARA 0 RPM



FONTE: O AUTOR (2018)

Com a linearização dos dados, podem ser obtidas equações das retas com os seus respectivos coeficientes de correlação:

TABELA 10: EQUAÇÃO DA RETA PARA AS CONCENTRAÇÕES C1, C2, C3, C4 NA CONDIÇÃO SEM AGITAÇÃO

	$y = ax + b$	$R^2$
C1	$y = -363,12845 \cdot x - 4,6886$	0,99886
C2	$y = -17525,77 \cdot x + 26,19$	0,79761
C3	$y = -8406,1 \cdot x + 6,7034$	0,97365
C4	$y = -5956,7 \cdot x + 1,7008$	0,99411

FONTE: O AUTOR (2018)

A partir dos parâmetros das retas encontradas, e considerando que a aquisição dos sinais ocorre numa condição de quase equilíbrio, é possível estimar

uma energia de ativação da reação em desenvolvimento bem como um fator de Arrhenius.

Analisando-se a equação de Arrhenius na sua forma logarítmica:

$$\ln(k) = \ln(A) - (E_a/R) * (1/T) \quad \text{Equação 10}$$

Percebe-se que esta equação é semelhante a uma equação de reta do tipo  $y = ax + b$ , onde:

$$a = - E_a/R \quad \text{Equação 11}$$

$$b = \ln(A) \quad \text{Equação 12}$$

A inclinação da equação de Arrhenius linearizada corresponde a  $-E_a / R$  (coeficiente angular), e o intercepto a  $\ln A$  (coeficiente linear), sendo  $A$  o fator de frequência da reação e  $R$  é a constante de gás ideal  $8,3145 \text{ J / mol} \cdot \text{K}$ . Logo, pode-se calcular a energia de ativação, considerando  $R = 8,3145 \text{ J/mol.K}$ , e também o fator de Arrhenius.

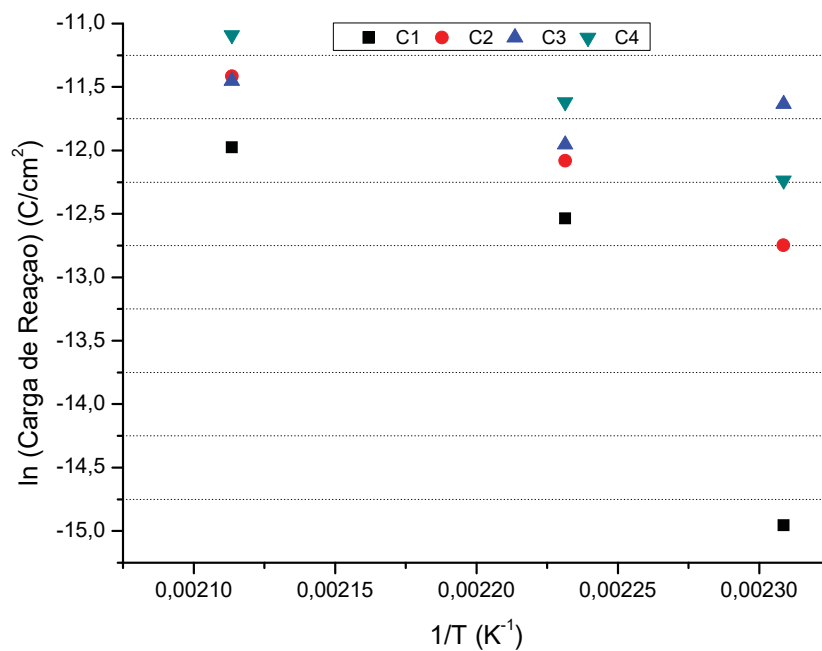
A Energia de Ativação pode ser considerada proporcional à concentração de ácidos naftênicos, então quanto maior à concentração de ácidos naftênicos maior será a energia. O fator de Arrhenius, ou fator pré-exponencial, ou fator de frequência ( $A$ ), é uma constante de proporcionalidade entre a concentração dos reagentes envolvidos na reação e a frequência de interações com átomos reativos superficiais do material. Portanto, depende de fatores como a área de contato do eletrodo e da concentração de ácidos naftênicos.

Esses resultados apresentam uma boa coerência para a condição de processo em que o fluxo não é significativo.

#### 4.4.2 Variação do NAT Considerando a Agitação do Sistema

Considerando-se a condição de agitação, as equações de correlação das retas obtidas entre a carga de reação e os parâmetros de controle não se mostram precisas. Este comportamento indica que para a região de fluxo há necessidade de se considerar outros mecanismos de reação na cinética do processo. O GRÁFICO 23, relativo à agitação de 150 rpm é um exemplo desta condição, pois mostra correlações mais baixas para as condições C1 e C3.

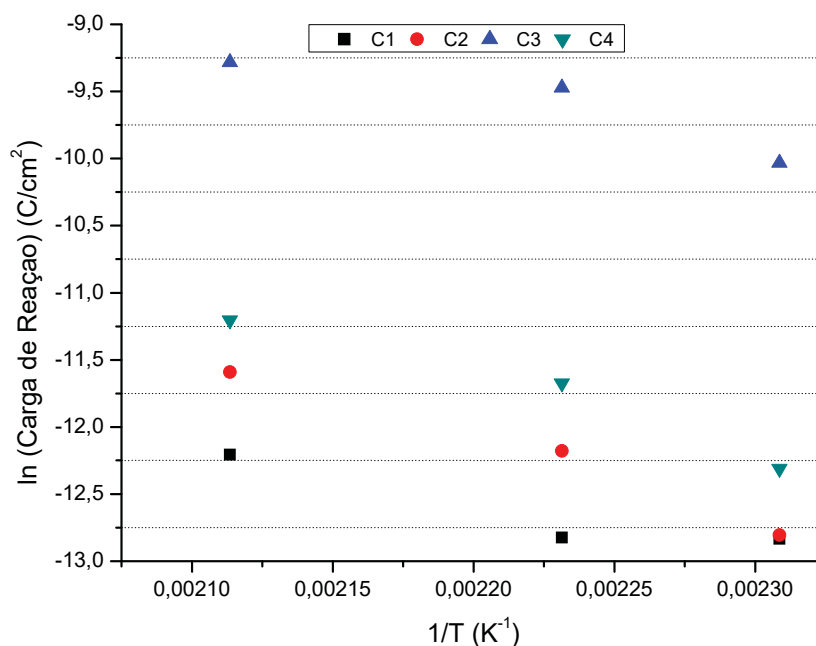
GRÁFICO 23: LINEARIZAÇÃO DO GRÁFICO TEMPERATURA<sup>-1</sup> VS ln(CARGA DE REAÇÃO) (C/cm<sup>2</sup>) PARA 150 RPM



FONTE: O AUTOR (2018)

Na análise da condição de agitação de 300 rpm (GRÁFICO 24) foi possível observar uma correlação que satisfizesse adequadamente o processo.

GRÁFICO 24: LINEARIZAÇÃO DO GRÁFICO TEMPERATURA<sup>-1</sup> VS ln(CARGA DE REAÇÃO) (C/cm<sup>2</sup>) PARA 300 RPM



FONTE: O AUTOR (2018)

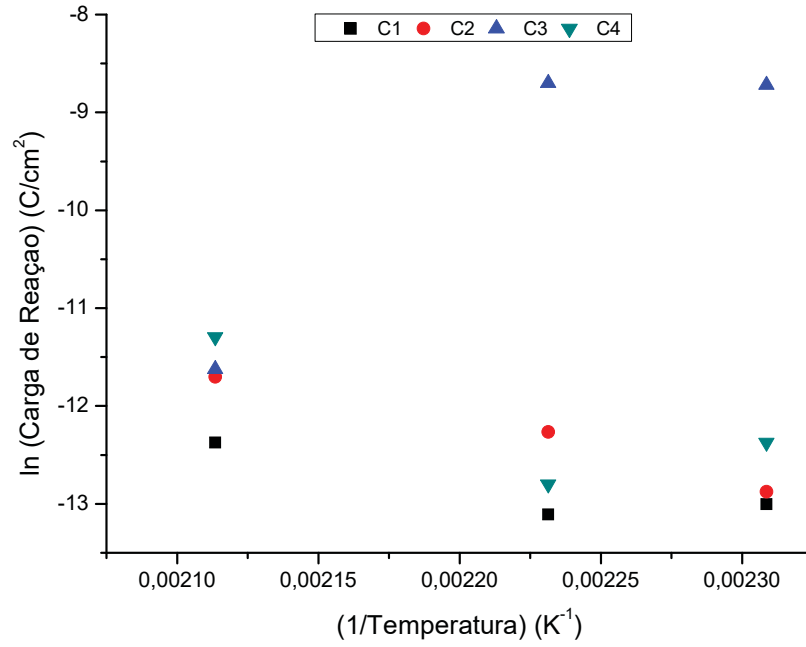
TABELA 11: EQUAÇÃO DA RETA PARA AS CONCENTRAÇÕES C1, C2, C3, C4 NA CONDIÇÃO DE AGITAÇÃO 300 RPM

	Equação da Retas	R <sup>2</sup>
C1	$y = - 3387,25047*x - 5,10908$	0,8559
C2	$y = - 6123,12763*x - 1,38914$	0,9811
C3	$y = - 3657,24911*x - 1,48359$	0,85179
C4	$y = 5529,28302*x - 0,53306$	0,9582

FONTE: O AUTOR (2018)

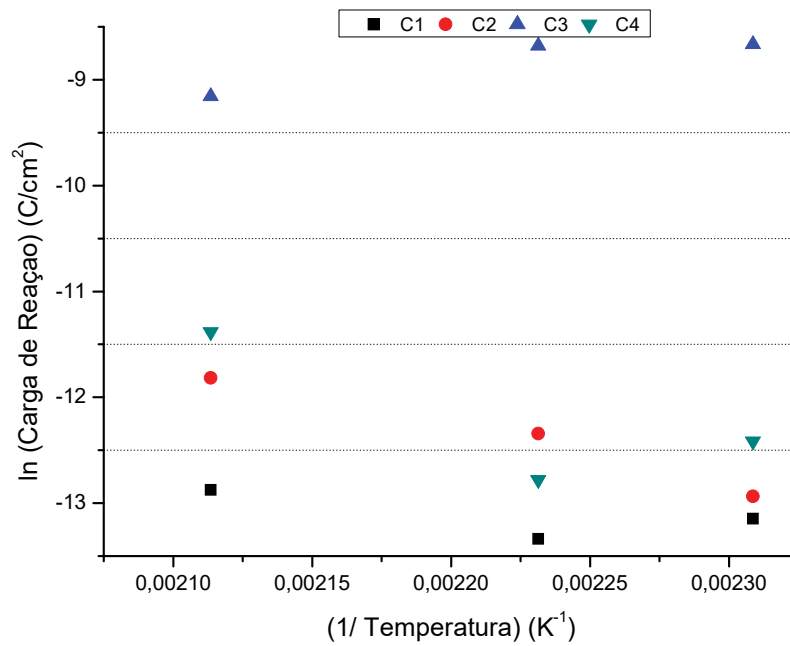
Para as demais condições de agitação estudadas, 450 rpm (GRÁFICO 25) e 750 rpm (GRÁFICO 26), também foram encontrados valores baixos para os coeficientes de determinação, indicando, da mesma forma que podem existir outros mecanismos envolvidos na cinética do processo que ainda são desconhecidos.

GRÁFICO 25: LINEARIZAÇÃO DO GRÁFICO TEMPERATURA<sup>-1</sup> VS ln(CARGA DE REAÇÃO) (C/cm<sup>2</sup>) PARA 450 RPM



FONTE: O AUTOR (2018)

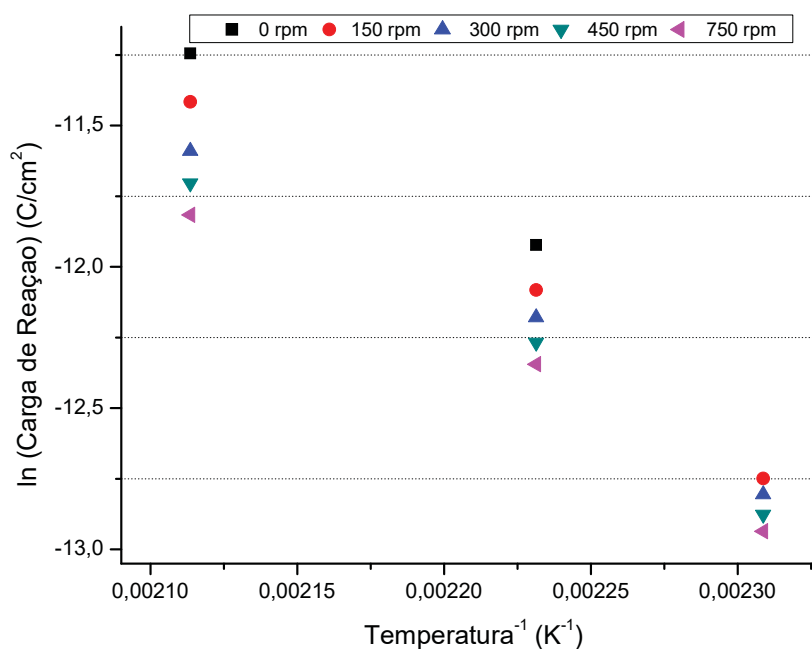
GRÁFICO 26: LINEARIZAÇÃO DO GRÁFICO TEMPERATURA<sup>-1</sup> VS ln(CARGA DE REAÇÃO) (C/cm<sup>2</sup>) PARA 750 RPM



FONTE: O AUTOR (2018)

A condição C2 ( $1,5 \text{ mg KOH} < C_{AN} < 2,5 \text{ mg KOH/g}$ ), que corresponde a uma condição crítica de NAT na região de linha fluxo do equipamento, tem sua resposta de carga de reação com a variação da condição de agitação e temperatura apresentada no GRÁFICO 27. Esta condição apresentou um bom ajuste de correlação evidenciado na Tabela 12.

GRÁFICO 27: T VS ln CARGA DE REAÇÃO (T > 160°C) – CONDIÇÃO C2



FONTE: O AUTOR (2018)

TABELA 12: EQUAÇÃO DA RETA PARA A CONCENTRAÇÃO C2 NA CONDIÇÃO PARA T > 160 °C PARA DIFERENTES RPM

	Equação da Retas ( $y = ax+b$ )	R <sup>2</sup>
0 rpm	$y = - 5747,5793*x + 0,9027$	1,0000
150 rpm	$y = - 6734,3463*x + 2,8536$	0,9858
300 rpm	$y = 6123,1277*x + 1,3891$	0,9811
450 rpm	$y = - 5904,1715*x + 0,8121$	0,9799
750 rpm	$y = 5630,0366*x + 0,1213$	0,9770

#### 4.5 PROPOSTA DE MONITORAMENTO ON-LINE – TEMPO REAL

Verificou-se uma boa correlação entre a Carga de Reação e o fenômeno de corrosão observado mediante a técnica de Cottis e da microscopia eletrônica de varredura.

A Carga de Reação obtida se mostrou bastante sensível às condições de processo como NAT e Temperatura sendo reversível. Esta condição favorece a sua aplicação como método de controle de processo corrosivo.

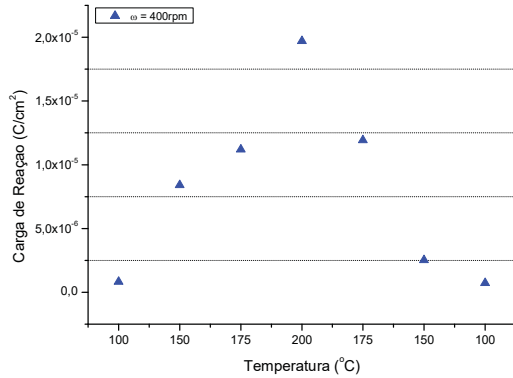
A proposta de criar um sensor que monitore, calcule a Carga de Reação referente a processos de corrosão e emita um sinal a um software, interpretando e fornecendo informações *on-line* (tempo real) das condições do equipamento através da técnica de Ruído Eletroquímico tornou-se, desta forma, factível.

Como uma ação de segurança para o equipamento e controle dos processos corrosivos, quando a Carga de Reação ultrapassar um valor previamente determinado, é automaticamente injetado um inibidor de corrosão, fazendo com que a Carga de Reação retorne a faixa pré-estabelecida como de segurança, ou seja, criar um *set-point* para controle de monitoramento da carga de reação.

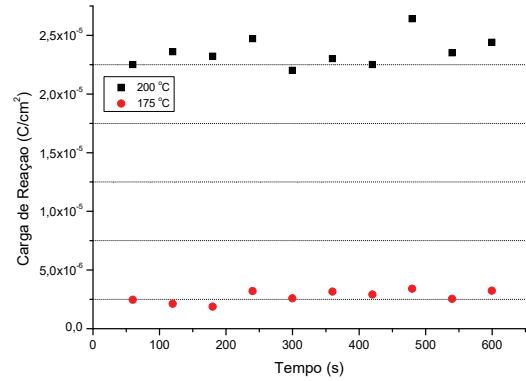
Os experimentos mostraram que, independentemente do NAT, há uma elevação acentuada da Carga de Reação quando o ácido naftênico se torna reativo. A definição de uma Carga de Reação referente aos processos numa temperatura na faixa de 160 °C a 175 °C pode ser considerada como um mínimo para *set point* de processo de monitoramento de corrosão. Já a Carga de Reação para temperatura na faixa de 200 °C pode ser considerada como um máximo para o set point. Desta forma, o posicionamento de uma sonda de Ruído Eletroquímico numa região de processo em que se tenha temperatura e condições de fluxo constantes terá sua variação dependente, significativamente, da reatividade do ácido naftênico. O máximo do *set point* seria a condição para iniciar a injeção de produtos inibidores de corrosão. O mínimo seria a condição para finalizar o processo de injeção de inibidores de corrosão.

O GRÁFICO 28 a), mostrada numa condição de agitação de 400 rpm, é exemplo de como pode ser feito o monitoramento. Adota-se a temperatura de 175 °C, onde já existe uma condição de corrosividade, como limite inferior, e a de 200 °C como limite superior de controle, operando nesse *range* de carga de reação. O GRÁFICO 28 b) exemplifica a carga de reação em relação ao tempo.

GRÁFICO 28: a) SISTEMA VARIANDO COM TEMPERATURA; b) SISTEMA MOSTRANDO O SET-POINT VARIANDO COM O TEMPO – CONDIÇÃO C2



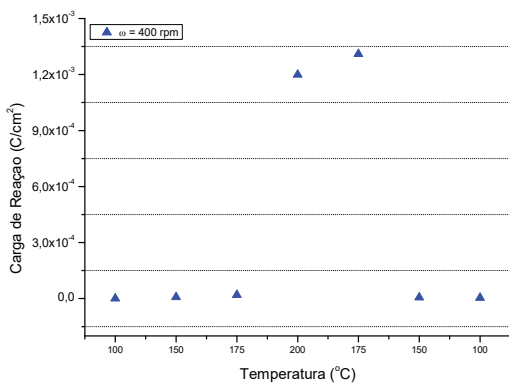
a) Análise da Temperatura - Condição C2



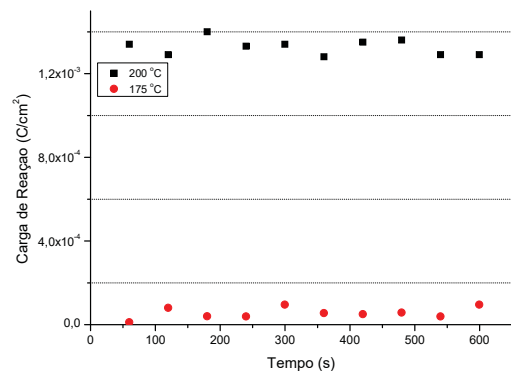
b) Análise do Tempo – Condição C2

Da mesma forma como na condição anterior, o GRÁFICO 29 a) e GRÁFICO 29 b), relativas à condição C3 também são exemplos de como pode ser realizado o monitoramento da corrosividade. Os pontos apresentados mostram a flutuação da carga de reação quando se tem a temperatura de 175 °C e 200 °C.

GRÁFICO 29: SISTEMA VARIANDO COM TEMPERATURA; b) SISTEMA MOSTRANDO O SET-POINT VARIANDO COM O TEMPO – CONDIÇÃO C3



a) Análise da Temperatura - Condição C3

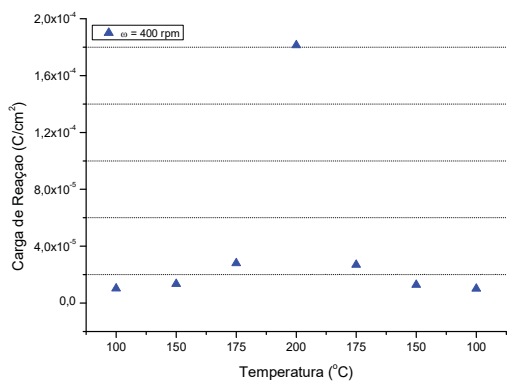


b) Análise do Tempo – Condição C3

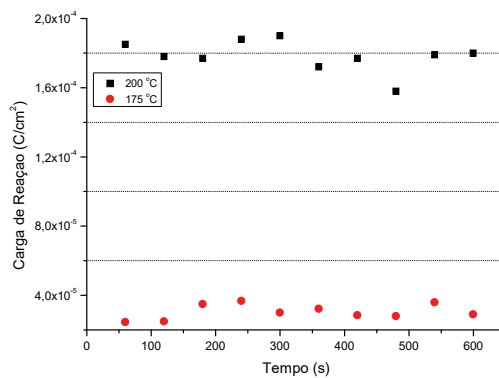
Mais um exemplo que mostra o monitoramento da corrosividade é mostrado no GRÁFICO 30 a) e GRÁFICO 30 b), agora na condição C4. Assim como as

condições anteriores, o controle pode ser feito não importando qual é a concentração de NAT que se opera.

GRÁFICO 30: SISTEMA VARIANDO COM TEMPERATURA; b) SISTEMA MOSTRANDO O SET-POINT VARIANDO COM O TEMPO – CONDIÇÃO C4



a) Análise da Temperatura - Condição C4



b) Análise do Tempo – Condição C4

## 5 CONCLUSÕES

Nos experimentos da condição C1, percebe-se que há uma relação direta do aumento da carga de reação com o aumento da temperatura, principalmente a partir de 160 °C, que é a temperatura onde se inicia a degradação do óleo mineral.

As análises de concentrações finais de NAT para a condição C1 confirmaram que existe uma formação de ácidos carboxílicos que concorrem com os ácidos naftênicos à medida que a temperatura aumenta.

Percebeu-se que à medida que se aumentou a agitação do meio, seria esperado um aumento da carga de reação, pois esta etapa do processo é dependente do transporte da espécie, no entanto, o resultado obtido é inverso ao esperado indicando que algum outro mecanismo deve estar atuando.

Percebeu-se que há uma preservação das condições de processo durante o aquecimento e o resfriamento, ocorrendo assim, uma reversibilidade do sistema. Os valores demonstraram, assim, que há bastante semelhança entre os valores levando a uma condição de preservação dos eletrodos.

Demonstrou-se através da técnica de Cottis que o processo corrosivo passa de uma condição de corrosão generalizada para uma corrosão localizada à medida que a temperatura aumenta. Esse fenômeno também foi observado através da técnica de microscopia eletrônica de varredura.

Buscou-se obter correlações matemáticas que considerassem a influência do fluxo e da temperatura nas condições similares ao que ocorrem em equipamentos de destilação de uma refinaria de petróleo.

Na condição estacionária, a partir dos parâmetros das retas encontradas, e considerando que a aquisição dos sinais ocorre numa condição de quase equilíbrio, possível estimar uma energia de ativação da reação em desenvolvimento bem como um fator de Arrhenius. Alguns resultados apresentam uma boa coerência para a condição de processo em que o fluxo não é significativo.

Considerando-se a condição de agitação, as equações de correlação das retas obtidas entre a carga de reação e os parâmetros de controle não se mostram precisas. Este comportamento indica que para a região de fluxo há necessidade de se considerar outros mecanismos de reação na cinética do processo.

A proposta de criação de um sensor de monitoramento *on-line* (tempo real) através da técnica de Ruído Eletroquímico, a partir dos resultados obtidos, tornou-se

mais próximo. Os resultados mostraram que é possível operar dentro de um range de Carga de Reação, criando um *set-point* para controle de monitoramento da carga de reação.

## 6 SUGESTÕES PARA NOVOS TRABALHOS

- Eletrodos:
  - Melhorar o lixamento / polimento dos eletrodos através de retificação mecânica.
  
- Reator:
  - Adaptar um sistema de resfriamento externo ao reator, tipo serpentina, para resfriar o reator com maior rapidez.
  - Rodar o sistema em um tempo maior e analisar a perda de massa.
  
- Solução:
  - Utilizar um óleo menos influente à degradação com a temperatura para consequentemente trabalhar com temperaturas maiores a 200 °C.
  - Introduzir o enxofre no meio reacional, pois se sabe que o mecanismo de corrosão naftênica está diretamente relacionada com a corrosão sulfídrica.
  - Repetir o experimento com fluido real (petróleo).
  
- Variáveis de Controle
  - Estudar outras variáveis de controle como tempo de reação, temperaturas maiores, áreas dos eletrodos, outros materiais etc.

## 7 REFERÊNCIAS

ABRANTES, A.C.T.G. **Reavaliação de Parâmetros de Controle da Corrosão por Ácidos Naftênicos Através de Ruído Eletroquímico**.142f. Tese em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

ACUÑA-GONZÁLEZ N., GARCÍA-OCHOA E., GONZÁLEZ-SÁNCHEZ J., **Assessment of the dynamics of corrosion fatigue crack initiation applying recurrence plots to the analysis of electrochemical noise data**. International Journal of Fatigue, 2008; 30:1211–9.

ADLER A. *et al*, **ASM Metals Handbook, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**, Volume 13<sup>a</sup>, Thomas, 2013.

ALBUQUERQUE F. C. *et al*, **Estudo de Metodologias para Determinação de Ácidos Naftênicos de Petróleos Nacionais**, 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, 2005.

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.

ALMEIDA L. D., **Ácidos Naftênicos no Petróleo**, Quim. Nova, Vol. 35, No. 7, 1423-1433, 2012.2.

ALVISI, P. P.; LINS, V. F. C. **An overview of naphthenic acid corrosion in a vacuum distillation plant**. Engineering Failure Analysis, n. 18, p. 1403–1406, 2011.

ASTM D974-08: **Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration**.

BABAIAN KIBALA E., CRAIG H. L. JR, BLANCHARD V. K., ROSE T.J., UCHLEIN, QUINTER R. E., M.A. **Summers, Material Performance**, Vol. 32, (1993), pp.50.  
BRASIL N.I., *et al*, **Processamento de Petróleo e Gás**, Petrobras, Ed. LTC, 2014.

BRIENT, J. A.; WESSNER, P. J.; DOLY, M. N. Em **Encyclopedia of Chemical Technology**; Kroschwitz, J. I., ed.; John Wiley & Sons: New York, 1995

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

CAO FH, Zhang Z, Su JX, Shi YY, Zhang JQ. **Electrochemical noise analysis of LY12-T3 in EXCO solution by discrete wavelet transform technique**, *Electrochimica Acta*, 2006; 51:1359–64.

CLEMENTE, J. S.; FEDORAK, P. M., **A Review of the Occurrence, Analyses, Toxicity, and Biodegradation of Naphthenic Acids**. *Chemosphere* **2005**, 60, 585-600.

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

COTTIS, R., TURGOOSE, S. **Electrochemical Impedance and Noise**. Corrosion Testing Made Easy. Nace International, USA, 1999.

COTTIS, R. A. **Interpretation of Electrochemical Noise Data**. *Corrosion*, v. 57, n. 3, p. 265-285, 2001.

CRAIG, H. L. 1996. **Temperature e velocity effects in naphthenic acid corrosion**. Corrosion. Paper No. 603. NACE.

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

DING HONG-BO *et al.* **The Preliminary Study for the Interpretation of Electrochemical Noise with Continuous Wavelet Transform**, University of Science and Technology of China, 24 de janeiro de 1999.

D. R. QU, Y.G. ZHENG, H. M. JING, Z.M. YAO, W. Ke, **High Temperature Naphthenic Acid Corrosion and Sulphidic Corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo Steels in Synthetic Refining Media**, State Key Laboratory for Corrosion and

Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 62 Wencui Road, Shenyang 110016, P.R. China, 2005.

ESCORCIA K. M., Laverde D. A., Chávez L. A., SánchezD. J., **Electrochemical Analysis of Temperature, Concentration and Velocity Effects in Naphthenic Acid Corrosion of 5%Cr- 1%Mo Steel**, ECS Transactions, 64 (27) 1-9, 2015.

FAN, 1991; Hsu *et al.*, 2000; Barrow *et al.*, 2003; Marshall and Rodgers, 2008; Petkova *et al.*, 2009).

FERREIRA, L. R. M., **Avaliação da Corrosão por Fluxo do FAo AISI 1020 em Solução de NAHCO<sub>3</sub> Saturada de CO<sub>2</sub>**, Tese em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

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

FOX R. W., MCDONALD A. T., PRITCHARD P. J., **Introdução à Mecânica dos Fluidos**, Editora LTC, 8ª Edição.

GABETTA G., TOLOMIO RIVA R. M., MANCINI N., **Flow Affected Corrosion Mechanisms at Different Temperatures**, EniTecnologie Spa Via Maritano, 26, 20097 San Donato Milanese Italy, Presentation, January, 2004.

GEMELLI, E., **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**, Rio de Janeiro, Ed. LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2001.

GENTIL V., **CORROSÃO**, 6ª Edição, Rio de Janeiro, Editora LTC, 2011.

GOUAL L., **Impedance Spectroscopy of Petroleum Fluids at Low Frequency**. Energy Fuel 2009; 23:2090–4.

GROYSMAN A., **Corrosion Problems and Solutions in Oil Refining and Petrochemical Industry**; Topics in Safety, Risk, Reliability and Quality, Springer International Publishing Switzerland, 2017, Vol. 32.

GRUBER, L. D. A., **Estudo de Ácidos Naftênicos em Petróleo Brasileiro: Métodos de Extração e Análise Cromatográfica**, Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2009.

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

HACK HP, MORAN PJ, SCULLY JR., **The Measurement and Correction of Electrolyte Resistance in Electrochemical Tests**. Cambridge (England): ASTM STP 1056; 1990.

HASS, F.; ABRANTES, A.C.T.G.; DIÓGENES, A. N.; PONTE, H. A. **Evaluation of naphthenic acidity number and temperature on the corrosion behavior of stainless steels by using Electrochemical Noise technique**. *Electrochimica Acta*, n. 124, p. 206–210, 2014.

HAU, J. L.; *et al.* **Measuring Naphthenic Acid Corrosion Potential with the Fe Powder Test**. *Revista de Metalurgia, Madrid*, v. extr., p. 116-123, 2003.

HEYN A., GOELLNER J., BIERWIRTH M., KLAPPER H., **Recent Applications of Electrochemical Noise for Corrosion Testing - Benefits and Restrictions**, Nace International, Conference&Expo, 2007.

<https://www.corrosionpedia.com/definition/1435/naphthenic-acid-corrosion-nac>. Acesso em: 22/05/2017.

HUET, F.; BAUTISTA, A.; BERTOCCI, U. **Listening to corrosion. The Electrochemical Society Interface**, p. 40-43, 2001.

IVERSON, W. P. **Transient Voltage Changes Produced in Corroding Metals and Alloys**, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 115, Nº 6, 1968.

JAYARAMAN, A.; SINGH, H.; LEFEBVRE, Y., **Naphthenic Acid Corrosion in Petroleum Refineries. A Review**. *Revue IFP* **1986**, 41, 265-274.

JAUSEAU N., **Multiphase Flow Effects on Naphthenic Acid Corrosion of Carbon Steel**, Dissertation presented to the faculty of the Russ College of Engineering and Technology of Ohio University In partial fulfillment of the requirements for the degree Doctor of Philosophy; December, 2012.

JAUSEAU N., NESIC S., **A Study of the Flow Effect on Naphthenic Acid Corrosion of Mild Steel**, NACE International, Corrosion 2016 Conference & Expo, Paper Nº 7519, 2016.

JIN PENG, Ph.D., **Mechanism of Corrosion by Naphthenic Acids and Organosulfur Compounds at High Temperatures**, Chemical Engineering, December 2013.

KANE R. D.; CAYARD M. S.; **Comprehensive study on naphthenic acid corrosion**; InterCorr International, Inc., 14503 Bammel North Houston Road, Suite 300, Houston, Texas USA 77014, 2002.

KIRK–OTHMER; **Concise Encyclopedia of Chemical Technology**; v. 15; Interscience. New York – 1984.

KIWILSZO M, SMULKO J., **Pitting corrosion characterization by electrochemical noise measurements on asymmetric electrodes.** Journal Solid State Electrochemistry, 2009; 13:1681–6.

LEGAT A., **The Effect of Electrolyte Stirring and Laminar Flow on Measured Electrochemical Noise,** Materials and Corrosion, 55, No. 10 2004.

LOTO C. A.; **Electrochemical Noise Measurement Technique in Corrosion Research,** International Journal of Electrochemical Science, 9248 - 9270, 2012.

MAHJANI MG, NESHATI J, MASIHA HP, JAFARIAN M., **Electrochemical Noise Analysis for Estimation of Corrosion Rate of Carbon Steel in Crude Oil.** Anti-Corros Method Mater 2007; 54:27–33.

MAREK, M.I. **Fundamentals of Corrosion: Introduction,** ASM Handbook, 4<sup>a</sup> ed.: Corrosion, v. 13, 1992.

MEDVEDEVA, M. L., **Specifics of High-Temperature Corrosion Processes During Oil Recovery,** Material Science and Corrosion Protection, Chemical and Petroleum Engineering, Vol. 36, Nos. 11–12, 2000.

NAPHTHENIC ACID. **CERTIFICATE OF ANALYSIS.** Sigma-Aldrich. Batch number: BCBK0736V, 2012.

NUGENT, M. J.; DOBIS, J. D. **Experience with Naphthenic Acid Corrosion in Low TAN Crudes.** Proceedings of The NACE International Corrosion Conference and Expo, NACE International: Houston, TX, No. 577, 1998.

NUNES, L. P., **Fundamentos de Resistência à Corrosão,** Rio de Janeiro, Ed. Interciência, 2007.

OLIVEIRA, J. J. M., **O Pré-Sal Brasileiro e o Problema da Corrosão por CO<sub>2</sub>,** Revista da Pós-Graduação da Faculdade do Centro Leste, Vitória, ES, 2015.

PATRICK, B. N.; RAJASHREE, C.; DEVINE, T. M. **Dynamic measurements of corrosion rates at high temperatures in high electrical resistivity media.** Corrosion Science, n. 94, p. 99-103, 2015.

PAVANELI G., **Avaliação da Corrosão Naftênica de Aços Carbono P5 Utilizando Técnica de Ruído Eletroquímico**, Relatório de Iniciação Científica do Programa Interdisciplinar em Engenharia de Petróleo e Gás Natural da UFPR, 2015.

PIEHL R. L., **Naphthenic acid corrosion in crude distillation units**. Mater Perform 1988; 27:37–43.

PINE RESEARCH, **Study of Mass Transport Limited Corrosion with Rotating Cylinder Electrodes**, Document #: DRA10077 (REV003 | OCT 2016).

QUEVEDO M. C., GALICIA G., OLALDE R., GENESCA J., **Effect of Flow on the Mechanism and Kinetics of Some Corrosion Processes**, Paper N° 2104, Nace International, Corrosion 2013.

QING, W. **High TAN Crude and its processing. Corrosion Solutions Conference (CSC11)**, Lake Louise, Alberta, Canada, September 25 - 30, 2011 (Platform Presentation).

RIOS E. C., ZIMER A. M., MENDES P. C. D., FREITAS M. B. J., CASTRO E. V. R., MASCARO L. H., PEREIRA E. C., **Corrosion of AISI 1020 Steel in Crude Oil Studied by the Electrochemical Noise Measurements**, Fuel, 150 pg 325 -333, 2015

SAXENA R. C., SEAL D. and GOYAL H. B.; **Naphthenic Acid Corrosion in Petroleum Refineries**; Indian Institute of Petroleum, Dehradun-248005, Uttaranchal.

SCHMITT G., HAUSLER R. H., and SIMON T. H., **“CO<sub>2</sub> Erosion Corrosion and Its Inhibition under Extreme Shear Stress. I. Development of Methodology “**, in NACE. 1990, Paper no. 22: Houston/Tx., USA.

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

SIMON H., **“Aspectos de La Corrosion em el Procesamiento de Crudos Pesados”**, XXXVI Reunion de Expertos, Rio de Janeiro, 1980.

**SMARTGUARD Naphthenic Acid Corrosion Control Program**. Downstream Chemical Services. Baker Hughes, 2010.

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

SLAVCHEVA E., Shone B., Turnbull A., **Review of Naphthenic Acid Corrosion in Oilrefining**, British Corrosion Journal, 34:2, 125-131, 1999.

SPEIGHT J. G., **Oil and Gas Corrosion Prevention. From Surface Facilities to Refineries**; Gulf Professional Publishing (2014).

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

STERN M., GEARY A. L., **Electrochemical Polarization, A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves**, Journal of the Electrochemical Society, January 1957.

SIXIAN R., YU Z., ZIWEI P., YUWAN C., XUEDONG C., **High Temperature Naphthenic Acid Corrosion of SA210C and A335-P5**, Materials and Corrosion 2014, 65, No. 6.

TAN, Y. **Experimental methods designed for measuring corrosion in highly resistive and inhomogeneous media**. Corrosion Science, n. 53, p. 1145-1155, 2011.

TEBBAL, S., **Critical Review of Naphthenic Acid Corrosion**. Proceedings of The NACE International Corrosion Conference and Expo, NACE International: Houston, TX; N° 380, 1999.

THOMAS, J. E., *et al*, **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**; Editora Interciência, Petrobras, Rio de Janeiro, 2001.

VASELINA LÍQUIDA P. A., **Especificação Técnica do Produto**. Neon. 2014.

Xu F., Libing, Z., Ju L., Yu Z., Sixian R., **Influence of turbulence on Naphthenic Acid Corrosion of A335-P5**, International Conference on Materials, Environmental and Biological Engineering (MEBE), 2015.

WANG LEI, LI HUIFENG, LIU JU, ZHOU YU, RAO SIXIAN, **Influence of Turbulence on Naphthenic Acid Corrosion of SA210C**; International Conference on Materials, Environmental and Biological Engineering (MEBE), 2015.

WU X. Q., Jing HM, Zheng YG, Yao ZM, Ke W, **Resistance of Mo-bearing stainless steels and Mo-bearing stainless-steel coating to naphthenic acid corrosion and erosion–corrosion**, Corrosion Science, 2004; 46:1013–32.

YANG L. **Techniques for Corrosion Monitoring**. Cambridge (England): CRC Press; 2008.

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

ZETLMEIST, M. J., **Naphthenic Acid Corrosion and its Control**, Corrosion 96, paper 218, 1996.