INTERCORR2008_162

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Monitoramento "on line" da Corrosão em Dutos por Impedância Eletroquímica

José R. P. Rodrigues[1], Célia Marina A. Freire [2], Margarita Ballester[3], Marcos B. Proença[4]

Abstract

In the petroleum refineries and gas the damages induced by hydrogen absorption into metals cause catastrophic failures of the most common structural materials, operating under stress in particularly aggressive environments. The main problem here is how to measure in a safe, economically viable way and mainly, in the smallest possible time, the hydrogen formation close to a corrosion surface, in order to use control procedures to avoid damages. Great effort has been made to obtain a hydrogen sensor with short answer delay, easy installation, little maintenance, that provides precise and exact results, integrated to data processing systems and, of course, with low cost. The proposed model consists of an electrochemical cell in contact with the metallic surface. The hydrogen permeated trough the metallic foil is detected in the cell by measuring the interface electrochemical impedance at a fixed frequency. The results show that the permeated hydrogen can be detected 3 hours after its production.

Resumo

Na indústria de petróleo e gás, dentre todas as falhas estruturais observadas, cerca de um quarto são atribuídas a problemas relacionados à corrosão. A tendência é que esta situação se agrave ainda mais no Brasil devido, sobretudo, ao processamento crescente de petróleos mais agressivos. A grande susceptibilidade à corrosão de aços ao carbono, utilizado em equipamentos e dutos de transporte, faz com que seja necessário identificar e caracterizar os agentes corrosivos atuantes, controlá-los e monitorá-los ao longo do tempo, pois as falhas por corrosão interna em equipamentos e dutos podem acarretar sérios problemas de integridade estrutural, danos ambientais além de prejuízos relacionados à continuidade operacional. O presente trabalho propõe o estudo da viabilidade da aplicação de uma nova forma de monitoramento *on-line* do hidrogênio durante o processo de corrosão predominante em dutos e equipamentos nas unidades de craqueamento catalítico fluido de petróleo. Os resultados obtidos mostram que a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica pode ser usada para detectar a presença de hidrogênio atômico que se difunde através das paredes dos dutos, sendo a detecção feita na parede externa do mesmos.

Palavras-chave: Corrosão, Sensor, Hidrogênio , Impedância, Duto**.**

[1] Dr. Eng. Mecânica, Químico Industrial – DEMA/ FEM / UNICAMP
[2] Profª Drª, Engenheira Química – DEMA/ FEM / UNICAMP
[3] Profª Drª, Físico - Laboratório de Hidrogênio – DFA/IFGW/ UNICAMP
[4] Prof Dr, Engenheiro Químico – FACET– UNIVERSIDA DE TUIUTI DO PARANÁ

Introdução

A permeação do hidrogênio através do metal ocorre em máquinas, equipamento, tubulações, ou outros equipamentos metálicos, utilizados na indústria de petróleo, refinarias, indústrias químicas, indústrias petroquímicas, unidades para produção, bombeamento, transporte e armazenamento de petróleo e gás, tanques, máquinas, e equipamentos que trabalham com hidrogênio, ou substâncias químicas que podem gerar hidrogênio, e indústrias nucleares, provocando, na maioria das vezes a destruição catastrófica do item sob permeação (1), (2), (3) e (4).
O hidrogênio interage com a maioria dos metais por uma série de mecanismos, resultando em modificações nas propriedades mecânicas que levam a fraturas frágeis e altamente danosas .O aparecimento do hidrogênio nos metais pode ocorrer durante o processamento e fabricação ou posteriormente, em serviço (5) e (6). Como é bem conhecido pelos usuários e técnicos da área de corrosão, danos estruturais são causados, em muitos casos, pela inclusão de hidrogênio em estruturas metálicas, sendo este hidrogênio gerado por meios ácidos que contêm prótons livres (cátion H^+), por processos químicos que conduzem à formação de prótons, por formação de hidrogênio atômico (H^0), ou até mesmo por gás hidrogênio (H_2), adsorvido na estrutura metálica. Estas condições são freqüentemente encontradas nos meios líquidos e gasosos que circulam por uma refinaria de petróleo, indústria química ou petroquímica etc (7) e (8).
Apesar do hidrogênio ser um átomo muito pequeno, ele possui um efeito fragilizante nos metais e ligas metálicas. Isto se deve ao fato de que este elemento químico quando presente na estrutura dos metais, mesmo em pequenas quantidades, tende a segregar em defeitos e atingir concentrações localmente elevadas o que proporciona um elevado potencial de fragilização. Citam-se como exemplos de locais preferenciais para a segregação do hidrogênio: discordâncias, vazios, falhas de empilhamento, maclas, partículas de segundas fases (ex: Al_2O_3 , NAl, TiC,), porosidade, entre outros (9) , (10) , (11) e (12).
O presente trabalho constitui – se no estudo da viabilidade da aplicação de uma nova forma de monitoramento *on-line* da presença do hidrogênio no processo de corrosão predominante nas industrias químicas, refinarias de petróleo etc. , sendo o objetivo desse trabalho compor um sistema de monitoramento da corrosão mais eficiente, em termos de tempo de resposta e sensibilidade, usando como ferramenta a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Uma das vantagens da aplicação deste método de monitoramento seria a possibilidade de acionar medidas de controle em tempo real, antes mesmo que ocorresse permeação de quantidade considerável de hidrogênio pela estrutura do material.

Material e Método Experimental

O material utilizado nos experimentos desse trabalho foi o aço do tipo ASTM 516 Grau 60 , fornecido pela REPLAN (Refinaria do Planalto Central – Paulínia /SP). A composição química (% em peso) do aço ASTM 516 Grau 60 é apresentada na Tabela 1.
As amostras foram obtidas a partir de uma chapa de aço com a composição apresentada na Tabela 1, a seguir, essa chapa foi cortada em tiras com dimensões aproximadas de 265mm de comprimento, 60 mm de largura e 6mm de espessura. Este foi o material “como recebido” com 6mm de espessura. Parte dessas tiras foram subseqüentemente laminadas a quente até uma espessura de 1,30mm tendo sido posteriormente recozidas e lixadas até 1200 mesh de SiC chegando a diferentes espessuras que variaram entre 0,27 a 1,0 mm resultando no material “laminado e recozido”. Vale salientar que essas amostras “como recebida” e “laminada e recozida” foram lavadas em acetona, enxaguadas com água deionizada e secadas com ar quente para serem analisadas posteriormente.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica em função do tempo, foram feitas usando-se um analisador de freqüência modelo SI 1255 da SOLARTRON, acoplado a um Potenciostato/Galvanostato modelo 273 da EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH e um PARSTAT modelo 2273 da EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH acoplados a um PC com periféricos. As medidas de impedância foram realizadas usando-se uma célula eletroquímica do tipo Devanathan (13) Essa célula foi desenvolvida no Laboratório de Estudos da Corrosão e Desenvolvimento de Revestimento – LEC&DR, com o intuito de poder realizar ensaios em amostras como recebido. Na Figura 1 é apresentada uma foto da célula eletroquímica dupla usado no monitoramento do hidrogênio.
Essa célula eletroquímica permitiu a exposição de uma área de aproximadamente 3 cm^2, limitada por um "O -ring", sendo composta por dois compartimentos, um denominado catódico onde há geração eletrolítica de hidrogênio atômico e outro compartimento anódico preenchido com solução de NaOH (0,1N) onde há a detecção do hidrogênio após sua difusão através da amostra metálica que separa os dois compartimentos. Após o tempo de estabilização obtido com base nos resultados dos ensaios de permeação do hidrogênio (14) e (15), foram levantados espectros de impedância eletroquímica à temperatura e pressão ambientes, para o sistema sem hidrogenação e com hidrogenação, as amostras do aço ASTM 516 Grau 60 foram analisadas em numa única freqüência 1,0Hz e também para uma faixa entre 10^2 e 10^{-2}Hz , sendo a amplitude de sinal de tensão de 10 mA e a temperatura ambiente de (28 ± 2)°C. Tais amostras foram submetidas a testes de impedância eletroquímica após 7 hs de imersão, numa solução de NaOH (0,1N) sendo a amostra o eletrodo de trabalho, a platina (Pt) o contra eletrodo e o eletrodo de referência o calomelano saturado (SCE). O acompanhamento das medidas,foram feitas procedendo-se à hidrogenação na interfase de entrada solução/metal e realizando medidas de impedância na interface de saída metal/solução.

Resultados

Na Figura 2 estão agrupadas as Curvas obtidas nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica na forma de diagramas de Bode-Módulo e Bode-Fase para as amostras do aço ASTM 516 Grau 60 na interface de saída metal/solução. Observa-se no diagrama de Bode Fase da Figura 2 uma variação no ângulo de fase com o tempo de hidrogenação na faixa de freqüência 10^{-2} a 10° Hz. Entretanto pelo diagrama de Bode |Z| pouco se pode dizer a respeito, pois os resultados se apresentam muito próximos.
As Figuras 3 , 4 e 5 mostram os diagramas de Bode fase, obtidos na interfase de saída metal/solução para varias espessuras da amostras do aço ASTM 516 Grau 60, "laminada-recozida" e "como recebido" para o sistema sem hidrogenação e com hidrogenação, correspondentes a tempos de 5, 15, 20, 30, 60, 90 e 150 minutos , a temperatura ambiente foi de (28 ± 2)°C. Com tempo de imersão de 12hs em solução de NaOH (0,1N).
Nos diagramas das Figuras 3, 4 e 5 observa-se que o ângulo de fase varia em função do tempo de hidrogenação, para ambos os casos; sendo que a faixa de freqüência onde se observa essa variação é de 10^0 até 10^{-2} Hz. O que comprova a mudança no fluxo de hidrogênio na interface de saída metal/solução. Na Figura 5 observa-se que o hidrogênio é identificado com 60 min de hidrogenação, sendo que a produção de hidrogênio foi realizada a partir da eletrolise usando como fonte de corrente a bateria automotiva, passando a se estabilizar com 150 min de hidrogenação, tempo esse suficiente para que se atinja o valor máximo de hidrogênio difusível no material. Vale salientar que este tempo de resposta da presença de hidrogênio é bem menor do que o tempo de detecção por outros métodos usados nas refinarias de petróleo. O mesmo pode ser observado nos resultados da Figura 6, onde a partir de 20min o hidrogênio é detectado. Constatou-se a partir desses resultados que as respostas em tempo de detecção do hidrogênio absorvido para essas duas formas de hidrogenação são rápidas. Em outras palavras, o sistema

mostrou ser bastante reversível e de resposta rápida em relação às variações do fluxo de hidrogênio.

Na Figura 6 são apresentados os resultado para as medidas do sinal de hidrogênio para uma única freqüência 1,0Hz usando o PARSTAT modelo 2273 da EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH, com fonte de corrente a partir de um Bateria automotiva e contra eletrodo de platina.

Observa-se no gráfico da Figura 6 que o sistema sem hidrogenação representado pela variação do ângulo de fase que vai de 75,34 ° a 75,69° não apresenta nenhum sinal da presença do hidrogênio, entretanto com a produção de hidrogênio a partir da eletrolise da água é verificado apos 20 min no compartimento de detecção da célula eletroquímica a presença do hidrogênio atômico para o ângulo de fase 75,61° vale salientar que essa identificação ocorre com o aumenta do fluxo de hidrogênio que passa a 74,77° porem com o aumento do tempo de hidrogenação o fluxo diminuí elevando o ângulo de fase para 75,70° sendo que essa mudança se deve a alguns fatores como uma possível combinação do hidrogênio com outro para formar hidrogênio molecular na superfície interna do aço, bem como na interface de entrada metal / solução de NaOH 0,1N. Estes resultados mostram a possibilidade de se detectar o hidrogênio atômico que se difunde através da amostra do aço (14).

Com base nos resultados já obtidos foi desenvolvido um novo método para a detecção do hidrogênio difundido através de chapas metálicas.Esta metodologia é a base do funcionamento do dispositivo para o monitoramento do hidrogênio na superfície externa com aplicação nas industrias de processos de transformação, tais como: industrias químicas e petroquímicas, bem como nas que utilizam trocadores de calor, esse sensor esta depositado junto ao INPI com o numero de pedido de patente PI 0501705-0 . Na Figura 7 é apresentado um arranjo experimental para detecção do hidrogênio difundido.

Na Figuras 8 são apresentado os resultados obtidos com dispositivo onde a cada 1 segundo é realizada uma medida que gera um conjunto de dados. Após a obtenção das medidas experimentais o conjunto de dados foi tratado com o objetivo de obter a curva da resposta do sensor.

Conclusões

Os ensaios eletroquímicos mostraram que é possível a detecção do hidrogênio difundido através de superfícies metálicas por medidas do ângulo de fase da impedância da interface metal/solução a uma freqüência fixa. A freqüência escolhida para estas medidas foi de 1 Hz, levando em consideração a variação do ângulo de fase nesta freqüência e a operação do circuito eletrônico. Os tempos envolvidos no processo de detecção para espessuras do aço de até 6mm são da ordem de 20 a 60 min. Estes resultados mostram que o dispositivo pode ser utilizado para detectar o hidrogênio produzido em reações de corrosão.

Agradecimentos

Este trabalho foi realizado com o apoio do Laboratorio de Hidrogênio do IFGW/UNICAMP , da REPLAN pelo fornecimento do material. Ao CNPq pela bolsa concedida no projeto CTPetro processo n°550203/2005-2 bem como a FAPESP pelo projeto PIPE Fase I processo n° 04/09110-4. Este trabalho esta sendo desenvolvido no laboratório de Estudo da Corrosão e Desenvolvimento de Revestimentos – **LEC&DR**, maiores informações no site: **www.fem.unicamp.br\~celia**.

Referências bibliográficas

[1] PONTE, H.A.; SILVA, P.R.; FOFANO, S., "Estudo de Aplicação de Técnica Eletroquímica para Monitoramento da Corrosão em Unidades de FCC", **Anais** do 6º COTEQ, Salvador, 2002.
[2] SILVA, P. R.. Estudo da influência de propriedades dos filmes de polissulfeto de ferro no comportamento eletroquímico do aço em unidades de craqueamento catalítico de petróleo, PIPE-PRH24, UFPR. p. 193, 2002.
[3] THOMASON, W.H. Corrosion monitoring with hydrogen probes in the oilfield, **Materials Performance**, v. 23, n. 5, p. 24-29. 1984.
[4] FOFANO, S. **Avaliação de técnicas eletroquímicas na monitoração de corrosão por sulfetos em sistema de água de resfriamento industrial**. Curitiba, 1999. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Paraná.
[5] NACE. Monitoring internal corrosion in oil and gas production operations with hydrogen probes, **MaterialsPerformance**, vol. 23, n. 6, p. 49-56, 1984.
[6] PANASYUK VV, ANDREYKIV OY, GEMBARA OV. Hydrogen Degradation of Materials Under Long-term Operation of Tecnological Equipament. **Int J. Hydrogen Energ** 25: (1) 67-74 JAN 2000.
[7] CORREA, L.A. Process for metering hydrogen permeated in a metallurgical structure, and apparatus thereof, Patent, File CRI 005 United Stated Patent Office and International Application PCT/BR 00/00131. Processo de Medição de Hidrogênio Permeado em Estrutura Metalúrgica e Aparelho Correspondente, INPI PI9905430-2 (Instituto Nacional de Propriedade Industrial) de 01/02/99. 1999.
[8] AZEVEDO, C.; BEZERRA, P. S. A.; ESTEVES, F.; JOIA, C. J. B. M.; MATTOS, O. R. Hydrogen Permeation Studied by Electrochemical Techniques. **Electrochimica Acta**., n. 44, p. 4431-4442. 1999.
[9] ARANTES, D. R. " **Sobre a Hidretação e a Difusão de Hidrogenio em Eletrodos de No Microcristalino e Nanocristalino**". Depto. de Física, UNICAMP, tese (Doutorado), abril de 1992.
[10] RODRIGUES, J.R.P., Freire, C.M. BALLESTER, M., "Avaliação das condições de monitoramento do hidrogênio no aço ASTM 516 Grau 60" **XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais** –Natal/RN 09 a 13 de Novembro de 2002.
[11] COSTA, G. F., Sobre os Efeitos do Hidrogênio em Aços**. CBCIMAT 10** ítem 1177 - Águas de Lindóia - SP - 1992
[12] PROENÇA, M.B., **Deterioração de Aço em Refinarias de Petróleo e seu Controle por Impedância Eletroquímica**, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1998, 180p Tese(Doutorado).
[13] DEVANATHAN, M.A.V. e STACHURSKi, Z. A technique for the evaluation of hydrogen embrittlement characteristics of electroplating baths, **J. Electrochemical Soc**., v. 110, n. 8, p. 886-890. 1963.
[14] RODRIGUES, J. R.P., **Monitoramento da Presença de Hidrogênio Atômico na Superfície de Aço Carbono Através da Espectroscopia de impedância Eletroquímica**. Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004 79p Tese (Doutorado).
[15] RODRIGUES, J. R. P. ; FREIRE, C. M. A. ; BALLESTER, M. et al. "Monitoramento da Presença de Hidrogênio no Aço ASTM 516 G 60 Usado em Unidades de Craqueamento Catalitico em Refinarias de Petróleo". Hotel Resoti Santini; Florianópolis; **7 Conferência sobre tecnologia de equipamentos**, 2003.

Tabela 1. Composição química (% em peso) do aço do tipo ASTM 516 G 60.

ELEMENTOS	COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% em peso)
C	0,27
Mn	0,894
P	0,019
S	0,008
Si	0,176
Cr	0,037
Ni	0,017

Figura 1. Modelos da células eletroquímica do tipo Devanathan testados durante as medidas do sinal de hidrogenio.

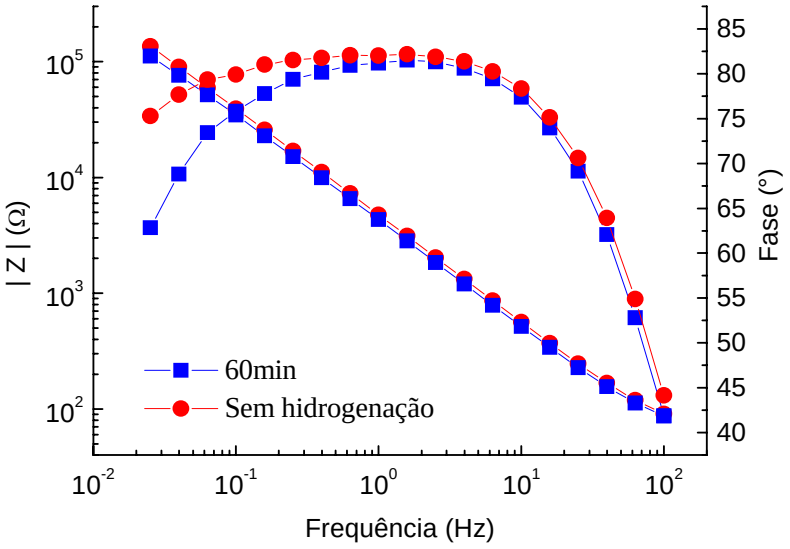

Figura 2. Diagrama Bode fase e Bode | Z | na interface de saída metal/solução para a amostra laminada - recozido do aço ASTM 516 Grau 60 com 0,65mm , em solução de NaOH (0,1N). Fluxo de hidrogênio = 0,2 mA/cm^2.

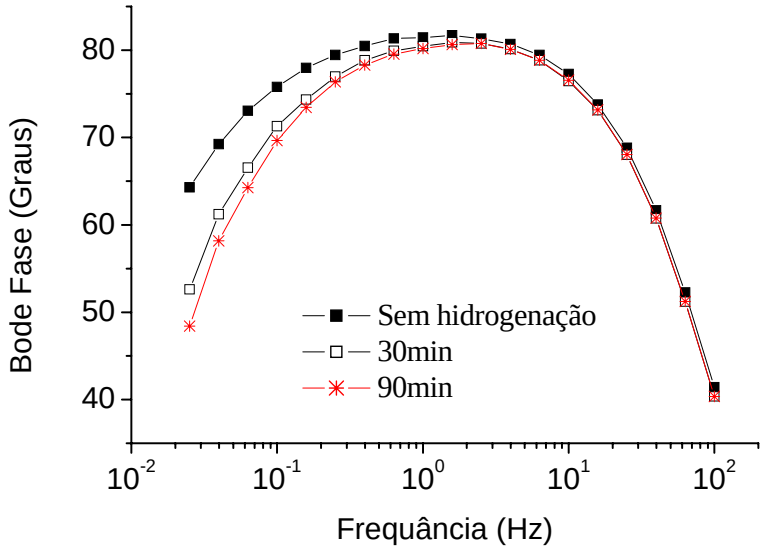

Figura 3. Diagramas Bode fase na interface de saída metal/solução para a amostra "laminada – recozida" do aço do tipo ASTM 516 Grau 60 com : espessura =0,50mm e Fluxo de hidrogênio = 0,5 mA/cm^2 .

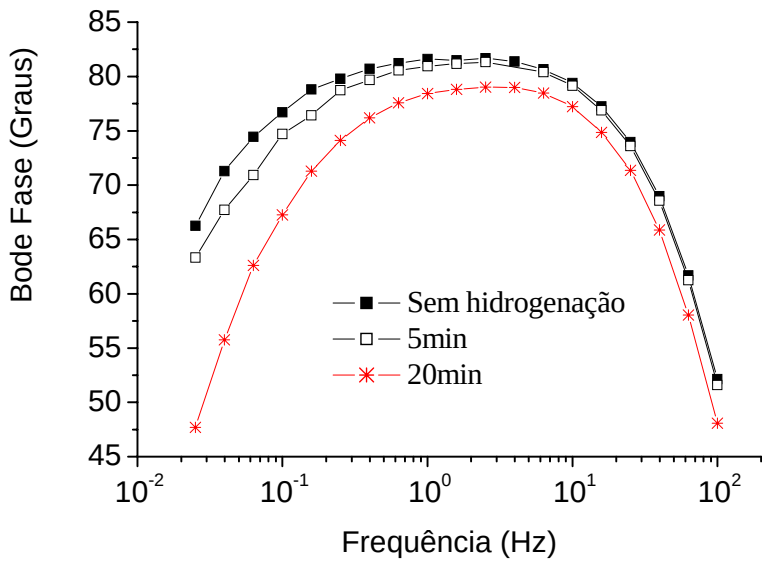

Figura 4. Diagramas Bode fase na interface de saída metal/solução para a amostra "laminada – recozida" do aço do tipo ASTM 516 Grau 60 com: espessura = 0,90mm e Fluxo de hidrogênio = 0,2mA/cm^2.

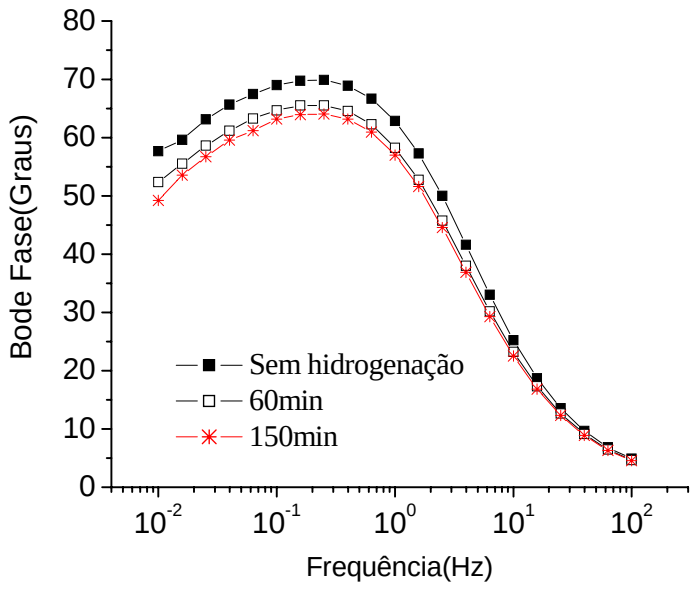

Figura 5. Diagramas Bode fase para a amostra como recebida do aço ASTM 516 Grau 60 com 6mm de espessura em solução eletrolítica de NaOH (0,1N). Fonte de corrente: Bateria automotiva. Fluxo de hidrogênio = 0,7mA/cm^2

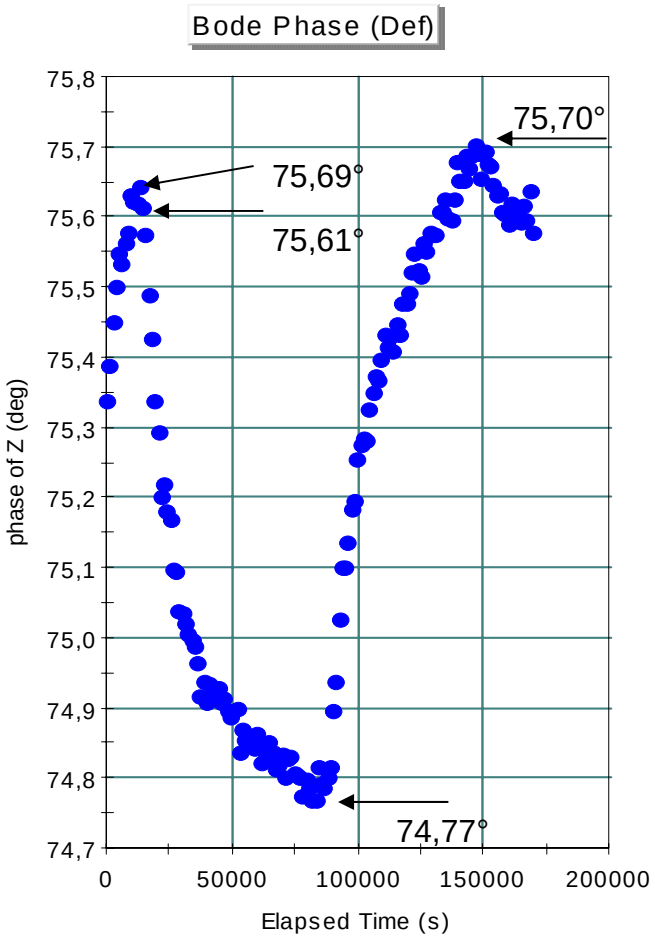

Figura 6. Diagramas Bode fase para a amostra do aço ASTM 516 Grau 60 com 6mm de espessura em solução eletrolítica de NaOH (0,1N). Fonte de corrente: Bateria automotiva, 12V. Fluxo de hidrogênio de 1mA/cm^2 Freqüência fixa de ,0Hz e tempo de medida de 20min.

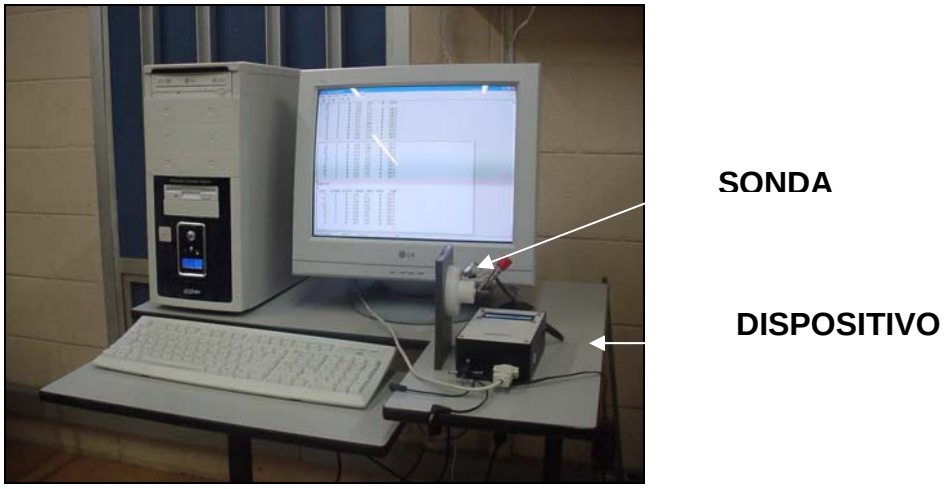

Figura 7. Arranjo experimental para detecção do hidrogênio difundido através de chapas metálicas, por medidas de Impedância eletroquímica na interface metal / solução NaOH 0,1N.

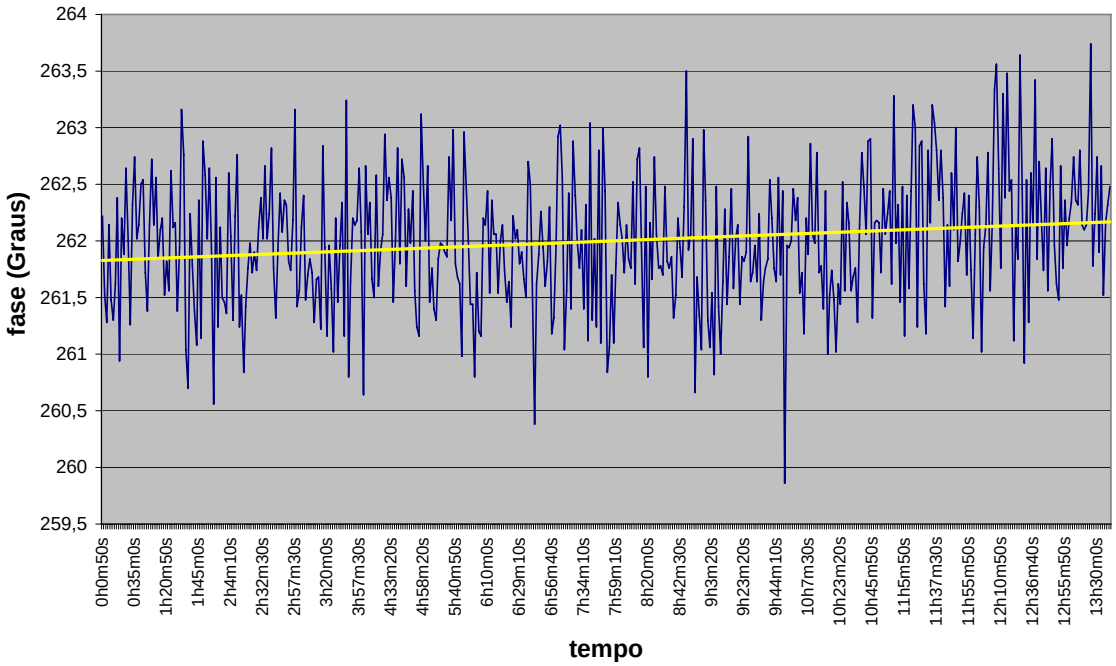

Figura 8. Gráfico da resposta do sensor de hidrogênio para a relação entre o ângulo de fase da impedância e o tempo de hidrogenação .