

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

**Análise da corrosão naftênica utilizando a técnica do ruído eletroquímico**  
**Patrícia S. da Silva<sup>1</sup>, Haroldo A. Ponte<sup>2</sup>, Nice M. S. Kaminari<sup>3</sup>, Luciana S. Sanches<sup>4</sup>**

---

### **Abstract**

The naphthenic acids are natural components of the crude oil, being part of the different types of carboxylic acids in its composition. In the temperatures operating in the oil refineries these acid are responsible for the naphthenic acid corrosion and can be source of great danger if the corrosive process will not be attended and attenuated. One recently new technique, but that it reveals promising in the corrosive processes monitoring, is the technique of the electrochemical noise. Electrochemical noises are spontaneous potential and current fluctuations produced during chemical reactions. The register of these fluctuations and the posterior mathematical treatment of the data allow to get excellent information about the rate and the type of corrosion that occurs. To analyze this type of corrosion, an experimental apparatus is considered in this work and as a viable way to study the corrosive process. One research bibliographical about the parameters that can also be calculated is presented.

---

### **Resumo**

Os ácidos naftênicos são componentes naturais do petróleo, fazendo parte dos diferentes tipos de ácidos carboxílicos presentes na sua composição. Nas temperaturas de operação relevantes na refinaria petroquímica esses ácidos são responsáveis pela corrosão naftênica ácida e podem ser fonte de grande perigo se o processo corrosivo não for acompanhado e remediado. Uma técnica recentemente nova, mas que se mostra promissora no monitoramento de processos corrosivos, é a técnica do ruído eletroquímico. Ruídos eletroquímicos são flutuações espontâneas de potencial e de corrente geradas durante reações químicas. O registro dessas flutuações e o posterior tratamento matemático dos dados permitem obter informações relevantes sobre a taxa e sobre o tipo de corrosão que ocorre. Para analisar esse tipo de corrosão, um aparato experimental é proposto neste trabalho e aceito como uma maneira viável de estudar o processo corrosivo. Uma pesquisa bibliográfica sobre os parâmetros que podem ser calculados também é apresentada.

**Palavras-chave:** corrosão naftênica, monitoramento da corrosão, ruído eletroquímico.

---

<sup>1</sup> Engenheira Química, UFPR

<sup>2</sup> Doutor, UFPR

<sup>3</sup> Doutora, UFPR

<sup>4</sup> Doutora, UFPR

---

## Introdução

---

Ácidos naftênicos são componentes naturais do petróleo, fazendo parte dos diferentes tipos de ácidos carboxílicos presentes na sua composição do mesmo. Na indústria petroquímica esses ácidos causam a chamada corrosão naftênica ácida. Como essa corrosão se manifesta em altas temperaturas, os ácidos naftênicos podem ser fonte de grande perigo se o processo corrosivo não for acompanhado e medidas remediativas não forem tomadas. Uma técnica recentemente nova, mas que se mostra promissora no monitoramento de processos corrosivos, é a técnica do ruído eletroquímico. Ruídos eletroquímicos são flutuações espontâneas de potencial e de corrente geradas durante reações químicas, como as reações de corrosão. O registro dessas flutuações e o posterior tratamento matemático dos dados permitem obter informações relevantes sobre a taxa e sobre o tipo de corrosão que ocorre. A grande vantagem que essa técnica oferece é permitir o acompanhamento em tempo real do processo corrosivo, com uma instrumentação relativamente simples. Ao desenvolver e consolidar um meio de monitoramento de corrosão por ácidos naftênicos, obtém-se uma forma preventiva para o problema, que até agora só conta com medidas remediativas para combatê-lo.

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um aparato experimental, com o qual seja possível estudar a corrosão por ácidos naftênicos. Para tanto, um levantamento bibliográfico foi efetuado e selecionando as informações mais relevantes se desenvolveu a técnica abaixo descrita. Nessa, a corrosão naftênica poderá ser estudada em laboratório com a utilização de um reator eletroquímico de três eletrodos sólidos. Os ruídos gerados durante o processo corrosivo serão registrados por um equipamento do tipo potenciostato/galvanostato/ZRA (Reference 600 da Gamry Instruments). Uma revisão de literatura sobre os principais parâmetros que podem ser calculados pela técnica de ruído também é apresentada. Os dados registrados nas corridas experimentais poderão ser convertidos nesses parâmetros e poderão dar informações que dizem respeito ao processo corrosivo, tais como: taxas de corrosão, mecanismos de corrosão, entre outros.

---

## Revisão bibliográfica

---

Os ácidos naftênicos compreendem uma complexa mistura de ácidos carboxílicos acíclicos ou cicloalifáticos alquil-substituídos. Apresentam a fórmula geral  $C_nH_{2n+z}O_2$ , onde  $n$  é o número de carbonos e  $z$ , que é sempre 0 ou um negativo inteiro, especifica a deficiência de hidrogênio resultante da formação do anel. São não-voláteis, quimicamente estáveis e atuam como surfactantes. Tais ácidos fazem parte dos ácidos carboxílicos encontrados no petróleo. Os ácidos carboxílicos são encontrados no óleo cru de uma escala de indetectável até 3% em peso. Sua presença se deve ao fato de que o depósito não foi submetido à suficiente catagênese ou porque não sofreu degradação suficiente por bactérias [1].

Na indústria petroquímica, os ácidos naftênicos são conhecidos pelo seu alto poder corrosivo. Eles são responsáveis pela corrosão naftênica ácida. Essa corrosão, como regra empírica, ocorre em temperaturas entre 230 à 400°C. Alguns autores consideram um valor máximo para a taxa de corrosão à temperatura de 370°C [2]. Outros pesquisadores apontam como temperatura de máxima corrosão 280°C. Após essa temperatura, a taxa corrosiva diminuiria e aumentaria novamente a partir dos 350°C [3].

Por constituir uma mistura complexa, a corrosão por ácidos naftênicos pode ser difícil de prever. Sabe-se atualmente que a corrosão naftênica é afetada pela acidez total do

petróleo, pelo conteúdo de enxofre presente, pela temperatura, pela velocidade das correntes, entre outras variáveis [4]. Essas variáveis são objeto de intensivo estudo no meio científico, mas mesmo assim uma ferramenta capaz de prever as taxas corrosivas de uma maneira pró-ativa ainda não se encontra bem estabelecida [5].

Como uma alternativa para prever os efeitos da corrosão naftênica, a técnica de medição de ruído eletroquímico vem sendo empregada.

Todos os processos de corrosão (corrosão generalizada, por pit, sob tensão, por fenda, bem como a passivação) causam flutuações espontâneas no potencial de corrosão livre dos eletrodos. Essas flutuações são chamadas de ruído eletroquímico e sua análise é usada para examinar diferentes processos de corrosão [6].

A maneira mais usada para medir o ruído é através de uma célula eletroquímica com três eletrodos. Entre esses eletrodos, dois são os chamados eletrodos de trabalho e são responsáveis pela medida do ruído eletroquímico de corrente. Esse tipo de ruído é mensurado através de um amperímetro de resistência nula. O terceiro eletrodo é chamado eletrodo de referência, e o ruído eletroquímico de potencial é medido entre esse eletrodo e o par de eletrodos de trabalho [7].

Uma vez registrados os dados de ruído, a literatura sugere vários tratamentos matemáticos, a fim de que se possam extrair informações úteis dos mesmos.

Um dos parâmetros mais fundamentados no meio científico com relação ao ruído eletroquímico é a Resistência de Ruído Eletroquímico ( $R_n$ ). Essa resistência é definida como a razão entre o desvio padrão do ruído de potencial e desvio padrão do ruído de corrente. A similaridade entre a Resistência de Ruído e a Resistência de Polarização ( $R_p$ ), obtida através da técnica de Polarização Linear, sugere que haja equivalência entre esses parâmetros e permite que  $R_n$  seja usada para determinar taxas de corrosão usando a equação de Stern-Geary [8].

Os dados de ruído registrados encontram-se no domínio do tempo, e nesse domínio, poucas ou nenhuma informação sobre o processo corrosivo podem ser obtidas. A fim de obter informações úteis, os dados de ruído são transportados para o domínio da frequência, o que pode ser feito através da Transformada Rápida de Fourier. Esse artifício matemático dá origem aos espectros de densidade de energia (PSD – *Power Spectral Density*). Os valores desses espectros podem ser relacionados com as taxas de corrosão do sistema estudado [6][9].

Foi observado em estudos que ambos os PSD de corrente e de potencial decrescem com o aumento da taxa de corrosão. Isso leva a acreditar que os valores dos PSD podem ser correlacionados com a taxa de corrosão. Um outro fator proposto é a Resistência de Ruído Espectral,  $R_{sn}$ , como um parâmetro para estimar a taxa de corrosão. Essa resistência é encontrada na divisão da raiz quadrada do PSD do potencial pela raiz quadrada do PSD da. Em pesquisas, a  $R_{sn}$ , mostrou ter uma correlação negativa com a taxa de corrosão, o que significa que esse parâmetro pode ser utilizado para prever a corrosão se utilizada juntamente com a equação de Stern-Geary [10].

Outra teoria bastante aceita para o tratamento dos dados de ruído é a teoria Shot-Noise. Essa teoria é baseada na consideração de que os sinais de ruído são compostos de pacotes de carga estatisticamente independentes. A partir dessa teoria, dois parâmetros podem ser obtidos e relacionados à natureza do processo corrosivo. Esses dois parâmetros são a carga de eventos ( $q$ ) e a frequência de aparecimento desses eventos ( $f$ ). Assim, a carga é um indicativo da massa de metal perdida em cada evento, enquanto a frequência ( $f$ ) dá informação sobre a taxa em que esses eventos aparecem. A combinação desses fatores fornece informações sobre o processo corrosivo que está acontecendo: um sistema sob corrosão uniforme, geralmente apresenta alta frequência e alta carga; na corrosão localizada, o sistema pode apresentar baixa frequência e alta carga. Para a passivação, a carga é esperada

ser baixa enquanto a frequência dependerá do processo que ocorre no filme de passivação. Essa teoria mostra a técnica de ruído como uma importante ferramenta para estudar os processos corrosivos, sendo capaz de distinguir entre os diferentes tipos de corrosão que ocorrem em um sistema. [11].

### **Desenvolvimento do Aparato Experimental**

---

Com base no levantamento bibliográfico, um aparato experimental é proposto para o estudo da corrosão naftênica, composto das seguintes partes:

- Reator eletroquímico: consiste em um reator do tipo vaso fechado, em formato cilíndrico. O reator foi usinado a partir de uma liga de alumínio tipo 6351T6. A escolha do material se deve ao fato de o alumínio ser inerte à corrosão por ácidos naftênicos, assim se sabe com certeza que o material do reator não tem contribuição na corrosão registrada. O reator é dotado de uma tampa, presa por parafusos, onde se encontram cinco entradas menores previstas para uso de termopar, saída de gases, entrada de reagentes e uma entrada maior onde se encaixa a sonda de corrosão. O esquema representativo do reator pode ser visto na Figura 1.

- Sonda de corrosão: se trata de uma sonda de corrosão comercial, usada em campo na indústria petroquímica, onde podem ser encaixados três eletrodos sólidos. A sonda com um eletrodo acoplado pode ser vista na Figura 2.

- Eletrodos: consistem de três eletrodos sólidos, de formato cilíndrico. Os eletrodos são idênticos e confeccionados com um aço inoxidável tipo 316. Optou-se por um aço inoxidável para o estudo, pois os equipamentos das refinarias sujeitos à corrosão naftênica são feitos com aços inoxidáveis.

- Sistema de aquecimento: o aquecimento é feito por duas resistências do tipo coleira, ligadas a um painel de controle de temperatura. A temperatura é medida através de um termopar. O sistema de aquecimento montado no reator eletroquímico está na Figura 3.

- Meio reacional: o meio corrosivo é simulado através da diluição de um ácido naftênico comercial em um meio inerte, como um óleo mineral ou um óleo vegetal.

- Sistema de aquisição de dados: o sistema é ligado a um equipamento capaz de medir o ruído eletroquímico e registrá-lo. O equipamento escolhido foi o potenciostato/galvanostato/ZRA (Reference 600 da Gamry Instruments).

O simples aparato acima descrito permite o estudo da corrosão naftênica através da técnica de ruído eletroquímico.

### **Conclusões**

---

Através do trabalho realizado até o presente momento, o aparato experimental desenvolvido se mostra de acordo com as informações retiradas da literatura e como uma maneira simples de se estudar a corrosão naftênica ácida.

Numa próxima etapa do trabalho, o aparato experimental será utilizado na prática para se confirmar sua competência de registrar a corrosão por ácidos naftênicos.

### **Referências bibliográficas**

---

- [1] CLEMENTE, J. S.; FEDORAK, P. M. 2005. A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids. **Chemosphere**, Vol. 60, p. 585-600.
- [2] JAYARAMAN, A.; SAXENA, R. C. 1995. Corrosion and its control in petroleum refining – a review. **Corrosion Prevention & Control**, p. 123-131.
- [3] MEDVEDEVA, M. L. 2000. Specifics of high-temperature corrosion processes during oil recovery. **Chemical and Petroleum Engineering**, Vol. 36, Nos. 11-12, p. 749-754.
- [4] LAREDO, G.C. et al. 2004. Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in Isthmus and Maya crude oils. **Fuel**, Vol. 83, p. 1689-1695.
- [5] BABAIAN-KIBALA, E. 1999. Naphthenic acid corrosion literature survey. **Corrosion**, Paper No. 378. NACE.
- [6] GUSMANO et al. 1997. Electrochemical Noise Resistance as a Tool for Corrosion Rate Prediction. **Corrosion**, Vol. 53, N° 11, p. 860-868.
- [7] AL-MAZEEDI, H. A. A.; COTTIS, R. A. 2004. A practical evaluation of electrochemical noise parameters as indicators of corrosion type. **Electrochimica Acta**, Vol. 49, p. 2787-2793.
- [8] TAN, Y. J. et al. 1999. Factors Affecting the Determination of Electrochemical Noise Resistance. **Corrosion**, Vol. 55, N° 5, p. 469-475.
- [9] HARUNA, T. et al. 2003. Electrochemical noise analysis for estimation of corrosion rate of carbon steel in bicarbonate solution. **Corrosion Science**, Vol. 45, p. 2093-2104.
- [10] MAHJANI, M. G.; NESHATI, J. 2007. Electrochemical noise analysis for estimation of corrosion rate of carbon steel in crude oil. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, Vol. 54, No. 1, p. 27-33.
- [11] SANCHEZ-AMAYA, J. M.; COTTIS, R. A.; BOTANA, F. J. 2005. Shot noise and statistical parameters for the estimation of corrosion mechanisms. **Corrosion Science**, Vol. 47, p. 3280-3299.



Figura 1 – Desenho representativo do reator eletroquímico.



Figura 2 – Desenho representativo da sonda de corrosão com um eletrodo acoplado.



Figura 3 – Reator eletroquímico e sistema de aquecimento com controlador de temperatura.